

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SMAs (SACARÍDEOS METACRILADOS)

Giovanna Picoli Libel (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Eduardo Radovanovic (Orientador), e-mail: picoligiovanna@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas / Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra / Química

Palavras-chave: sacarídeos, modificação, transesterificação

Resumo:

Este projeto teve como objetivo o estudo de modificações de sacarídeos, especificamente da glicose, através de reações de modificação com rota de síntese já estudada por Reis e colaboradores utilizando o glicidil metacrilato (GMA) como modificador. A intenção foi conduzir a reação de maneira a favorecer a rota de transesterificação do GMA, a fim de produzir um material hidrofóbico para possível aplicação em resinas restauradoras dentárias. Os produtos obtidos apresentaram sinais de RMN de ^1H característicos da inserção dos grupos metacrilato na estrutura do açúcar, que os tornaram solúveis em fase orgânica, comprovando a substituição parcial dos hidrogênios das hidroxilas da molécula de açúcar por grupos metacrilatos.

Introdução

Estudos de materiais para aplicação na área odontológica propõem a utilização de macromoléculas orgânicas, os sacarídeos, como base para novos precursores de resinas restauradoras. A modificação desses monômeros pode gerar maior compatibilidade com o substrato dentário e apresentar maior resistência e estabilidade aos materiais de restauração, além de se apresentarem em abundância na natureza e serem provenientes de diversas fontes. Desse modo, a síntese de monômeros hidrofílicos e/ou hidrofóbicos pode ser viável para a aplicação nas resinas que restituem a estrutura dentária em suas diferentes composições (SANTOS, A. 2017). Uma das sugestões consiste em modificar sacarídeos através de reações de substituição dos grupos OH presentes nestas moléculas. Para isso, é adequado utilizar glicidil metacrilato (GMA) como modificador para a produção de macromoléculas vinílicas. Existem duas rotas reacionais possíveis que explicam as substituições das hidroxilas utilizando GMA. As substituições podem acontecer por meio de reações de transesterificação na qual as hidroxilas do sacarídeo são substituídas pelo grupo metacrilato, formando como produtos um novo grupo éster e o álcool glicidol; e através do mecanismo de abertura do anel epóxido do GMA. Os mecanismos podem

ocorrer simultaneamente, porém, dependendo das condições de pH da reação e do solvente utilizado, uma das rotas pode ser favorecida. Em meio básico, a transesterificação é favorecida, obtendo produtos gerados por uma reação rápida e reversível. O contrário é esperado para o mecanismo de abertura do anel epóxido, favorável em meio ácido, em etapa lenta e irreversível. Em início de reação em meio básico, os produtos da transesterificação são obtidos em curto intervalo de tempo, até que, durante o processo, o pH comece a diminuir, limitando a produção por transesterificação e favorecendo produtos pela abertura do anel.

Materiais e métodos

Materiais: Glucose, Glicidil Metacrilato (GMA), 4-metoxi-fenol, Hidróxido de Sódio, Carbonato de Sódio, Bicarbonato de Sódio, Clorofórmio.

Foram feitas três sínteses em diferentes condições para analisar o grau de substituição das hidroxilas do sacarídeo por grupos metacrilato. Em todos os casos, foi feita a reação de 1g de glucose com 4ml de GMA (proporção em mol 1:5,5). Na primeira síntese, denominada GliGMA1, a glucose foi dissolvida em 100ml de água deionizada em um erlenmeyer. Pequena quantidade de solução de hidróxido de sódio 2mol/L foi adicionada até a obtenção de pH próximo de 10,5. O GMA foi adicionado à solução com 1% do inibidor de polimerização 4-metoxi-fenol, e então a solução foi deixada sob agitação constante e aquecimento com temperatura entre 50°C a 60°C por três dias. Ao término, a solução foi transferida à um funil de separação, no qual foram adicionados 50ml de clorofórmio para separação das fases orgânica e aquosa. O procedimento foi o mesmo para a segunda síntese (GliGMA2), porém, foi feita a análise do pH da solução a cada hora e o seu ajuste para que a solução fosse mantida em 10,5 como de início. Verificou-se um decréscimo do pH de 10,5 para aproximadamente 7,0 nesse intervalo. Pensando nisso, a terceira síntese (GliGMA3) foi feita utilizando uma solução tampão com carbonato e bicarbonato de sódio no mesmo pH para que o controle fosse mais efetivo.

Resultados e Discussão

Após a síntese e separação das fases formadas, somente as fases orgânicas foram caracterizadas. As fases aquosas das sínteses não foram analisadas a fundo pela possibilidade de haver mistura de resíduos reacionais, como vestígios de GMA não reagido e o álcool glicidol como subproduto da reação de transesterificação. Os produtos de síntese GliGMA2 e GliGMA3 foram analisados através da técnica de FTIR, sendo os espectros apresentados na Figura 1, em conjunto com os espectros da Glucose e do GMA. Observa-se através das análises de FTIR que o procedimento de síntese 3 foi efetivo na inserção do grupamento metacrilato na molécula de glicose, fato corroborado pela presença dos picos de absorção em 1712 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , atribuídos respectivamente às

vibrações de estiramento dos grupamentos C=O e C=C, e pela ausência de picos característicos do grupamento glicidil em 910 e 840 cm^{-1} , referentes ao grupamento epóxi.

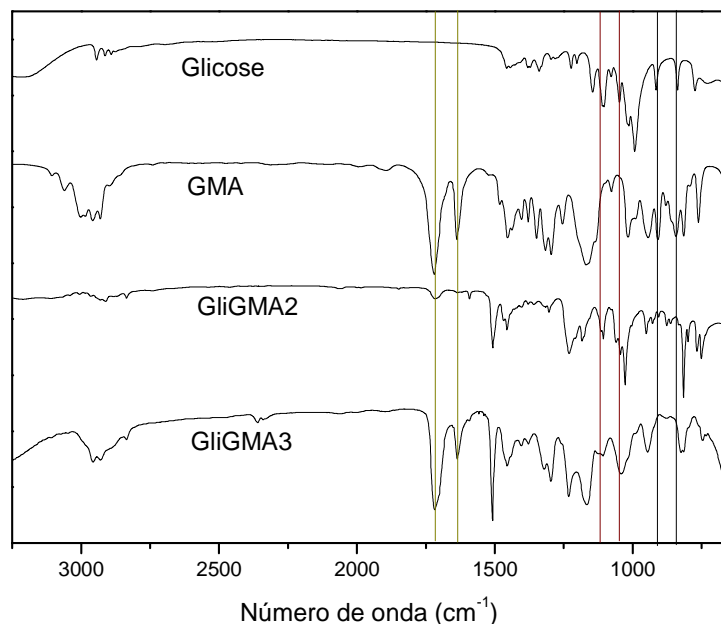


Figura 1 – Espectros FTIR da Glicose, GMA, GliGMA2 e GliGMA3.

Na Figura 2 estão apresentados os espectros de RMN de ^1H da amostra GliGMA3 e da glicose. No espectro da GliGMA3 pode-se observar a presença dos picos característicos da inserção do grupamento metacrilato na estrutura da glicose, em 6,07 e 5,60 ppm, relativos aos hidrogênios do grupamento C=CH₂ e em 1,90 ppm, relativo ao grupamento -CH₃. Pode-se ainda destacar a ausência de picos relativos aos grupamentos gerados pela abertura do anel epóxi, esperados em 5,06, 3,73 e 4,27 ppm do substituinte glicidila, fato que indica que a reação ocorreu via transesterificação e eliminação do grupamento glicidila, como previsto por REIS, A. V *et al* (2009). O espectro da glicose apresentado na Figura 2 apresenta alguns dupletos, tripletos, e multipletos, característicos dos diferentes grupamentos CH e C-OH presentes nessa molécula. A reação de substituição dos hidrogênios dos grupamentos álcoois pelo grupamento metacrilato gerou diferentes isômeros de substituição na molécula de glicose, devido à possibilidade de substituição parcial dos 5 hidrogênios alcóolicos por grupamentos metacrilato. Desta maneira há o deslocamento dos picos relativos aos grupamentos C-H, e C-OH não reagidos para valores diferentes do original na molécula de glicose, como pode ser observado na ampliação mostrada na Figura 2, para o produto GliGMA3. O produto GliGMA3 apresentou um rendimento de reação de 13%, não sendo possível calcular o grau de substituição dos grupamentos metacrilato na molécula de glicose devido à complexidade do espectro de RMN. Supõe-se que devido ao fato desse produto ser obtido do meio reacional aquoso e posteriormente

extraído com o solvente clorofórmio, que o grau de substituição seja pelo menos maior do que 2, ou seja, suficiente para tornar a molécula de glicose de características hidrofílicas para hidrofóbicas. O grau de substituição e a estimativa dos tipos de isômeros presentes devem ser obtidos através de análises por espectroscopia de massas.

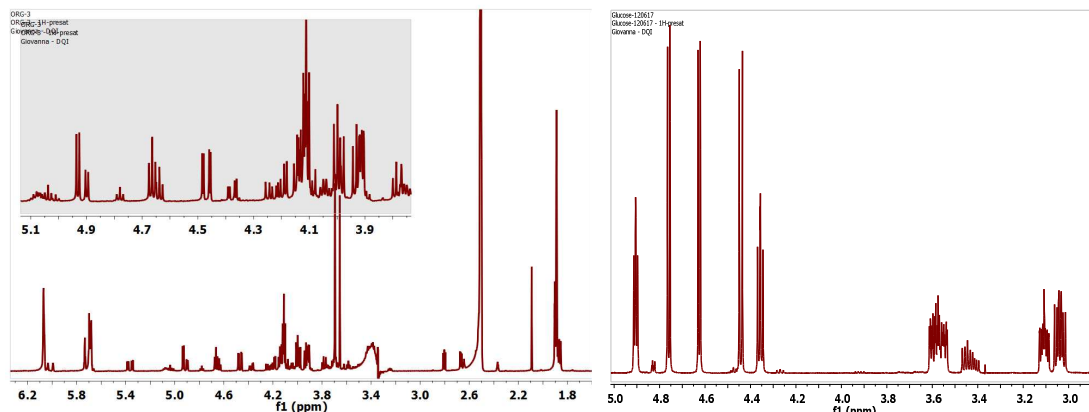


Figura 2 – Espectros de RMN de ^1H para o GliGMA3 (esquerda e inserção) e para a glicose (direita).

Conclusões

Através de várias sínteses foi possível descrever uma metodologia para a obtenção de moléculas de glicose substituídas com grupamentos metacrilato através de reação de transesterificação da molécula de GMA, o que permitiu obter um produto com características hidrofóbicas. Este procedimento de síntese será aprimorado (aumento do tempo reacional) visando obter um rendimento de síntese maior, e o produto final otimizado será testado na obtenção de resinas dentárias, como previsto no projeto.

Agradecimentos

A CAPES/CNPq, a UEM, ao Laboratório de Química de Materiais e Sensores (LMSen), e ao meu orientador, pela paciência e confiança.

Referências

SANTOS, A. **Monômeros metacrílicos baseados em sacarídeos para aplicação em sistema adesivo odontológico**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

REIS, A. V et al. **Reaction of Glycidyl Methacrylate at the Hydroxyl and Carboxylic Groups of Poly(vinyl alcohol) and Poly(acrylic acid): Is This Reaction Mechanism Still Unclear?** J. Org. Chem. 74, 3750–3757 (2009).