

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SILSESQUIOXANO MODIFICADO COM PURPALD®.

Layciane Aparecida Soares¹ (PG), Suelino Gabriel Junior¹ (PG), Hernane da Silva Barud² (PG), Urquiza de Oliveira Bicalho¹ (PQ) Devaney Ribeiro do Carmo^{1*} (PQ).

¹ Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (UNESP), Departamento de Física e Química, Av. Brasil Centro, 56 CEP 15385-000, Ilha Solteira SP -Brasil. fax: 55 (18)3742-4868 - * docarmo@dfq.feis.unesp.br

² Instituto de Química Rua prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Departamento de Química Geral e Inorgânica CEP 14801-970, Araraquara -SP – Brasil

Palavras Chave: Silsesquioxano, Sílica gel, Termoanálise.

Introdução

O termo silsesquioxanos⁽¹⁾ usualmente refere-se a todas nanoestruturas que apresentam a fórmula empírica (RSiO_{1.5})_n onde R pode ser um hidrogênio ou algum grupo orgânico tais como alcila, metila, arila, vinila, fenila, arileno ou ainda qualquer derivado organofuncional destes. O diâmetro do POSS pode variar de 1-3nm.⁽¹⁾ Muitos aspectos sobre a preparação e aplicações dos silsesquioxanos foram recentemente reportadas em duas revisões^(1,2). O objetivo deste trabalho foi modificar o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano com o purpald® (4-amino-3-hidrazinico 5- mercapto1,2,4 triazol) que é um agente cromogênico empregado para determinação de aldeído. A escolha deste ligante deve-se ao fato do mesmo possuir sítios NH₂ propícios a organofuncionalização, como também grupos S que são excelentes centros ativos para íons metálicos.

Resultados e Discussão

A preparação do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SSQ) foi realizada conforme descrito na literatura⁽³⁾. Já a Preparação do Silsesquioxano funcionalizado com Purpald® (SSQ-P) foi feita conforme descrito como segue: Em um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de Dimetilformamida (DMF) adicionou-se 10,0g (9,7x10⁻³ mol) de octa-(3-cloropropil)silsesquioxano, previamente seco à 100°C, sob vácuo, por 2 horas, e 14,2g (8,7x10⁻² mol) de Purpald®. A suspensão é mantida em atmosfera inerte (N₂) e sob refluxo (~150°C), com agitação constante, por um período de 6 horas. Em seguida o sólido é separado em funil sinterizado de placa porosa fina e lavado em um sistema soxhlet com DMF. O material obtido, que por questão de brevidade foi descrito como (SSQ-P). O espectro de absorção na região do infravermelho do SSQ apresentou absorções típicas do produto formado como por exemplo, estiramento simétrico Si-O-Si [vs (Si-O)], a qual é típica de uma sílica gel ou oligosilsesquioxano em forma de gaiola, bandas de absorção nas regiões próximas a 565 cm⁻¹ atribuídas às deformações de esqueleto dos silsesquioxanos e principalmente a banda

correspondente às vibrações de deformação axial da ligação C-Cl [ν(C-Cl)] aparece na região de aproximadamente 698 cm⁻¹. No espectro na região do infravermelho do SSQ-P, foram observadas bandas situadas em aproximadamente 1320, 1561 e 1633 cm⁻¹, atribuídas à deformação axial C-N [ν(C-N)], à deformação axial C-N [ν(C-N)] do ciclo e à deformação angular do N-H [δ(N-H)] do anel, respectivamente. Verificou-se uma absorção em 1680 cm⁻¹ que foi atribuída à deformação axial C=N [ν(C=N)] e outra em 2928 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformação axial do C-H [ν(C-H)]. Estas mudanças espectrais tornam evidentes que o SSQ foi modificado com o Purpald®. O espectro de ²⁹Si RMN do SSQ apresentou 1 pico em -67,26 ppm. No espectro RMN ¹³C foram observados três picos de ressonância atribuídos aos três carbonos do grupos propila (α-10,56, β-27,75 e γ-49,56 ppm).

Os difratogramas de raios x evidenciaram uma certa cristalinidade, bastante comum para os silsesquioxanos cúbicos, porém quando o mesmo é funcionalizado com pupald® que também é cristalino, há uma perda total da cristalinidade apresentando apenas um pico 2θ =21.31, característico de compostos amorfos, sugerindo desta forma que a estrutura cúbica foi colapsada. Outros estudos em andamento (termoanálise e microscopia eletrônica de Varredura) poderão fornecer informações adicionais sobre as propriedades deste novo nanocompósito

Conclusões

A julgar pelos resultados preliminares de caracterização⁽³⁾ apresentados, o SSQ foi modificado com purpald® com relativo sucesso e portanto está apropriado para diferentes testes analíticos.

Agradecimentos

FUNDUNESP- FAPESP
CAPES

¹ Goodgame, D.M.L.; Kealey, S.; Lickiss, P.D.; White, A.J.P. *J. Mol. Struct.*, 890, (2008) 232

² Lickiss, P.D.; Rataboul, F.; *Ad. Organomet. Chem.* 57 (2008) 1.

³ Changyou Y.; Chunye H. *Copyrigh.* 2 (2000)5.