

Preparação e aplicação de alguns oligômeros poliédricos de silsesquioxano

Newton L. Dias Filho^{1*} (PQ), Sérgio D. Perujo¹ (PG), Andréa C. Bastos¹ (PG), Niléia C. Silva¹ (PG), Fernando M. Barbosa¹ (PG), Maria V. Dias² (PG), Maria J. Calhorda² (PQ). *nldias@dfq.feis.unesp.br*

¹UNESP - Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química, 15385-000 Ilha Solteira - SP

²Centro de Química e Bioquímica, Departamento de Química e Bioquímica, FCUL, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

Palavras Chave: silsesquioxano, adsorção, íons metálicos, catálise, oxidação.

Introdução

Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS), $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ com $n = 6, 8, 10, \dots$, são nanoplataformas com um a oito grupos organofuncionais reativos ou não reativos (R) ancorados aos oito possíveis vértices do silsesquioxano cúbico. O objetivo desta pesquisa foi a preparação e a aplicação do silsesquioxano funcionalizado com oito cadeias cloropropil ($\text{T}_8\text{-PrCl}$) e de dois novos derivados. O primeiro derivativo do $\text{T}_8\text{-PrCl}$ foi funcionalizado com uma cadeia linear pendente 2-amino-1,3,4-tiadiazol-ATD ($\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$), e o segundo foi funcionalizado com um complexo organometálico de Mo(II) ($\text{T}_8\text{-Pr-ATD-Mo}$). Os POSS preparados foram aplicados na adsorção de íons metálicos de soluções aquosas e em catálise heterogênea de oxidação de olefinas.

Resultados e Discussão

Os dois novos materiais preparados, o octakis-[3-cloro-propil] octasilsesquioxano ($\text{T}_8\text{-PrCl}$), representado na Fig. 1, e o octakis[3-(2-amino-1,3,4-tiadiazol)propil] octasilsesquioxano ($\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$), foram caracterizados por ¹³C NMR, FTIR, XRD e análise elementar.

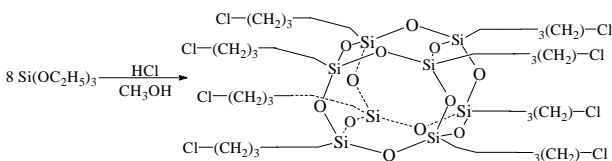


Figura 1- Esquema de reação de preparação do $\text{T}_8\text{-PrCl}$.

O material nanoestruturado, octakis[3-(2-amino-1,3,4-tiadiazol)propil] octasilsesquioxano ($\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$), Fig. 2, foi testado como ligante para íons de metais de transição em solução aquosa, com especial atenção para isothermas de adsorção, interação metal-ligante e determinação de íons metálicos em águas naturais. A adsorção foi realizada usando o processo de batelada e a superfície organofuncionalizada mostrou habilidade de adsorver íons metálicos (Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II)) de soluções aquosas.

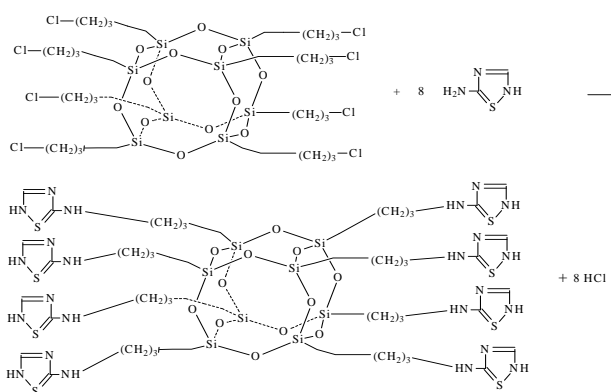


Figura 2- Esquema de reação de preparação do $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$.

Subsequentemente, um segundo derivativo foi preparado pela funcionalização do $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ com um complexo organometálico de Mo(II) ($[\text{Mo}(\text{alil})\text{Br}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$), resultando o $\text{T}_8\text{-Pr-ATD-Mo}$. Embora o material precursor $\text{T}_8\text{-PrCl}$ tenha oito grupos Cl, e a análise elementar tenha indicado que no material $\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$ todos os átomos de cloro foram substituídos pelo grupo ATD deprotonado, para o $\text{T}_8\text{-Pr-ATD-Mo}$ foi obtida uma distribuição de dois ou três unidades de $[\text{Mo}(\text{alil})\text{Br}(\text{CO})_2(\text{ATD})]$ coordenadas. O novo nanomaterial $\text{T}_8\text{-Pr-ATD-Mo}$, foi testado como catalisador na epoxidação do cicloocteno e estireno, e comparado com $[\text{Mo}(\text{alil})\text{Br}(\text{CO})_2(\text{ATD})]$. Ambas espécies foram altamente seletivas em relação a formação de epóxidos.

Conclusões

Os POSS foram preparados e aplicados com sucesso, como adsorvente ($\text{T}_8\text{-Pr-ATD}$) na remoção de íons metálicos de soluções aquosas e como catalisador ($\text{T}_8\text{-Pr-ATD-Mo}$) na oxidação do cicloocteno e estireno.

Agradecimentos

Ao CNPq e Capes pelas bolsas de pesquisa e de estudo.