

# ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO DENDRÍMERO HEXADECAAMINO POLIPROPILENOIMINA – G3 MODIFICADO COM ACRILATO DE METILA.

Eduardo Henrique Geraldo, Devaney Ribeiro do Carmo, José Antônio Malmonge, Leonardo Lataro Paim.  
– Exatas – Física – Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Campus de Ilha Solteira.

O termo dendrímeros <sup>(1)</sup>, vem do grego “dendron” (árvore) e meros (unidades) e portanto se refere à aparência arbórea característica destes compostos. Dendrímeros são macromoléculas monodispersas de dimensões nanométricas, altamente ramificada e esférica, preparados por metodologias de síntese interativa. Desde do primeiro sucesso na síntese dos dendrímeros simetricamente ramificado, esta classe de polímeros tem recebido bastante interesse, com possibilidade de diversas aplicações <sup>(2, 3, 4, 5)</sup> como micelas e no encapsulamento de substâncias, como cristais líquidos em eletroanálise, como sensores, dispositivos eletroluminescentes, catalisadores e suporte para substratos biológicos entre outros. A grande aplicabilidade dos dendrímeros é produto de sua estrutura como, por exemplo, o hexadecaamino Polipropilenoimina (DAB-AM-16) de terceira geração (G-3) que têm em sua estrutura grupos periféricos constituídos por oito grupos NH<sub>2</sub> que são susceptíveis a reações posteriores.

De acordo com as propriedades do dendrímero, o presente trabalho teve por objetivo estudar as propriedades elétricas do DAB-Am-16-G3 modificado com acrilato de metila e previamente caracterizado por técnicas espectroscópicas, sendo que o comportamento elétrico destes novos materiais não é descrito na literatura.

O material foi preparado inicialmente conforme o procedimento descrito abaixo. Adicionou em um balão volumétrico, contendo 25 mL de THF, 1,0g de DAB-AM-16 e 0,84 g de acrilato de metila sob agitação constante até a solubilização. A solução foi resfriada em um banho de gelo a 0°C por 30 minutos. Em seguida, o banho foi removido e adicionou-se a solução KOH (1,0 x 10<sup>-3</sup> M) e deixou-se esta solução em repouso por uma noite. Liofilizou-se a solução e o sólido obtido foi dissolvido com metanol. Repetiu-se esta etapa por mais uma vez, e em seguida, lavou-se o composto com 10 mL de uma mistura hidroalcolica (60%). Armazenou-se o produto seco em dessecador sob vácuo. O composto obtido foi descrito como DKMA.

A caracterização do DKMA foi feita por espectroscopia na região do infravermelho e por espectroscopia dielétrica. Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR. Neste caso a amostra foi misturada com KBr na proporção em massa de 1,0 % de DKMA/KBr. A caracterização dielétrica do DKMA foi feita usando um analisador de impedância HP modelo LF4192A acoplado a uma câmara com temperatura controlada. Para contato elétrico foram depositados eletrodos circulares de alumínio em ambas as faces da amostra por evaporação. A amostra foi aquecida a uma taxa de 0.6°C/min e as medidas da admitância real foram feitas a cada 5°C no intervalo de -40 a 100°C. A constante dielétrica foi obtida da equação (1)

$$\varepsilon' = Y'' L / (\omega A) \quad (1)$$

onde L é espessura da amostra, A área metalizada,  $\omega$  a frequência angular e Y'' a admitância real.

O espectro vibracional na região do infravermelho do DKMA, ilustrado pela Figura 1, apresentou uma banda larga correspondente às vibrações de estiramento do grupo N-H característico de amidas na região entre 3700-3060 cm<sup>-1</sup>. Em 2946 cm<sup>-1</sup> foi

observada uma banda característica ao deslocamento angular do grupo C-H. Na região entre 1880-1500  $\text{cm}^{-1}$  observou-se as bandas de estiramento de C=O, estiramento de C=C e deformação angular de N-H em superposição. Foi verificada uma banda em 1475  $\text{cm}^{-1}$  e outra em 1440  $\text{cm}^{-1}$  referente ao deslocamento angular do grupo  $\text{CH}_2$  e ao estiramento C-N, respectivamente. A Tabela 1 lista as principais atribuições referentes ao DKMA <sup>(6)</sup>.

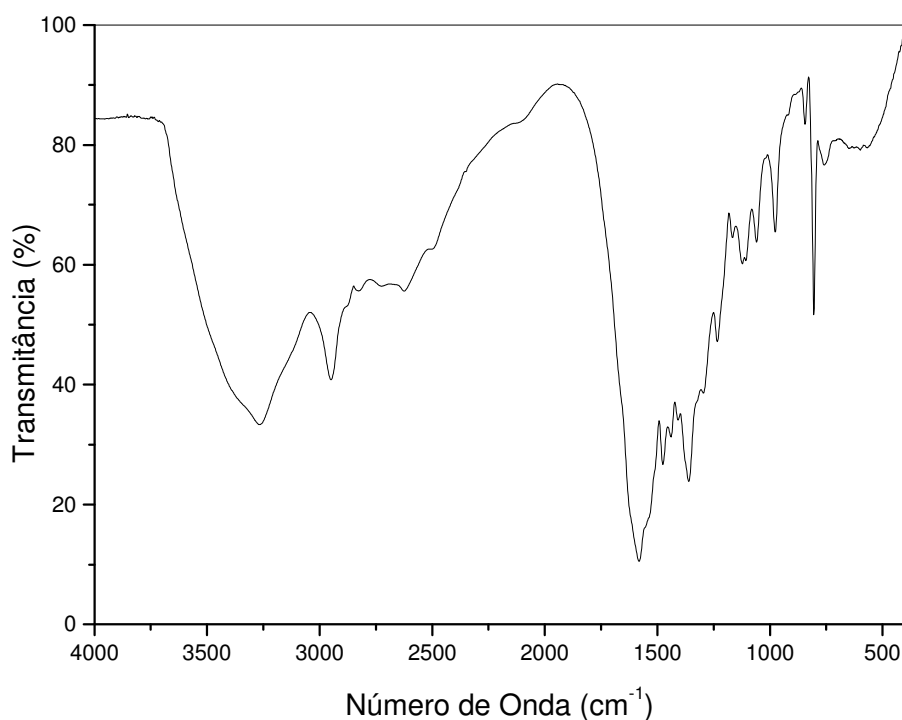


Figura 1. Espectro vibracional na região do infravermelho do DKMA.

Tabela 1. Principais atribuições de vibrações encontradas no infravermelho para o DKMA.

Tipo de Vibração	Região de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu$ (N-H)	3700 - 3060
$\delta$ (C-H)	2946
$\nu$ (C=C)	1667-1640
$\nu$ (C=O)	1640
$\nu$ (N-H)	1580
$\delta$ ( $\text{CH}_2$ )	1475
$\nu$ (C-N)	1440
$\delta$ (N-H)	1232
$\delta$ (C-H)	972

De acordo com a análise do espectro de infravermelho do DKMA pode se observar a formação de uma amida na reação do DAB-AM-16 com o acrilato de metila. A estrutura molecular esquematizada na Figura 2 foi tentativamente atribuída ao composto supramencionado.

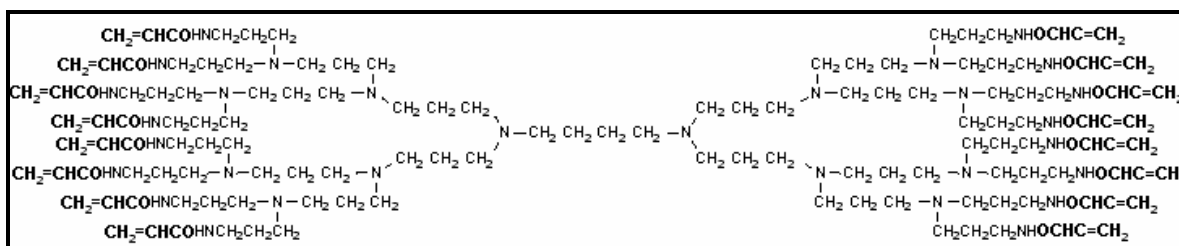


Figura 2. Esquema proposto para a estrutura do DKMA.

A Figura 3 ilustra a relação de  $\epsilon'$  com a frequência, para diferentes temperatura. Verificou-se que o DKMA apresentou um valor de constante dielétrica próximo aos valores encontrado para os polímeros comerciais. Observou-se que há um pequeno decréscimo da constante dielétrica em função da frequência e um aumento significativo com a elevação da temperatura. As maiores variações são observadas de  $-40$  a  $40^\circ\text{C}$ . Para temperaturas maiores esta variação foi pequena principalmente para frequências abaixo de 100 KHz

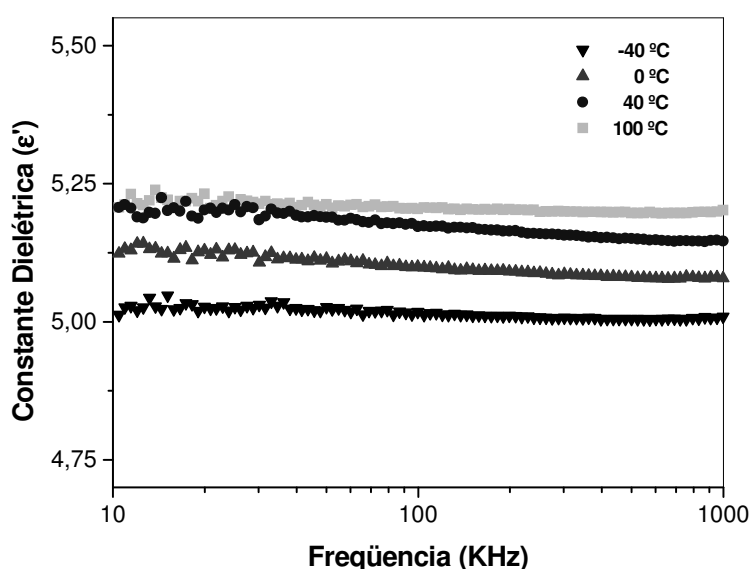


Figura 3. Variação da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência em diferentes temperaturas.

De acordo com os resultados não houve uma variação significativa da constante dielétrica e da perda dielétrica em relação à faixa de frequência analisada no intervalo de temperatura de  $-40^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ . Conclui-se então que o dendrímero modificado comportou-se como um isolante orgânico com constante dielétrica muito próximo dos compostos a base de silício, estes dados têm sua relevância visto que na literatura não há qualquer descrição sobre qualquer propriedade elétrica dos dendrímeros análogos.

### Referências Bibliográficas

1. VOGTLE, F.; GESTERMANN, S.; HESSE, R.; SCHWIERZ, H.; WINDISCH, B.; *Prog. Polym. Sci.* v. 25, p. 987, 2000.
2. CUADRADO, I.; CASADO, C. M.; ALONSO, B.; MORAN, M.; LOSADA, J.; BELSKY, V.; *J. Am. Chem. Soc.* v. 119, p. 7613, 1997.
3. LORENZ, K.; FREY, H.; STUHN, B.; MULHAUPT, R.; *Macromolecules* v. 30, p. 6860, 1997.

4. NEWKOME, G. R.; YAO, Z-Q.; BAKER, G. R.; GUPTA, V. K.; RUSSO, P. S.; SAUNDERS, M. J.; *J. Am. Chem Soc.* v. 108, p. 849, 1986.
5. PONOMARENKO, S. A.; REBROV, E. A.; BOBROVSKY, A. YU.; BOIKO, N. I.; MUZAFAROV, A. M.; SHIBAEV, V. P.; *Liq Cryst* v. 21, p. 1, 1996.
6. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6. ed, Rio de Janeiro: LTC, 2000.