

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE PALÁDIO(II). Nathalia Possebon Costa, Adriano Heleno Akita, Regina Célia Galvão Frem, Adelino Vieira de Godoy Netto, Antonio Eduardo Mauro. – Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara

I – Introdução

Polímeros de coordenação vêm recebendo considerável atenção por parte da comunidade científica, não somente pelas suas diversidades topológicas, mas também por sua potencialidade de aplicação em sistemas hópede-hospedeiro, catálise, troca iônica, materiais moleculares, entre outras¹.

Continuando nosso interesse na química de coordenação e supramolecular de derivados pirazólicos de metais de transição², este trabalho apresenta a investigação do comportamento térmico dos polímeros de coordenação $[Pd_3(\mu-N_3)(\mu-Pz)_5]_n$ (**P1**), $[Pd_3(\mu-N_3)(\mu-mPz)_5]_n$ (**P2**), $[Pd_3(\mu-N_3)(\mu-IPz)_5]_n$ (**P3**), $[Pd_6(\mu-N_3)_2(\mu-Pz)_5(\mu-mPz)_5]_n$ (**P4**), $[Pd_6(\mu-N_3)_2(\mu-Pz)_5(\mu-dmPz)_5]_n$ (**P5**) e $[Pd_6(\mu-N_3)_2(\mu-Pz)_5(\mu-IPz)_5]_n$ (**P6**) através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

II – Experimental: Preparação dos polímeros

$[Pd_3(\mu-N_3)(\mu-Pz)_5]_n$ (**P1**)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,200 g (0,77 mmols) de $[PdCl_2(MeCN)_2]$ suspenso em 20 mL de metanol foi gotejada uma solução contendo 0,110 g (1,62 mmols) de pirazol em 2 mL de metanol. Em seguida, 0,106 g (1,62 mmol) de azida de sódio, dissolvidos em 2 mL de uma mistura de metanol/água 1:1, foram adicionados ao meio, conduzindo à formação de um precipitado amarelo claro. A suspensão foi filtrada e o sólido isolado foi lavado com metanol e seco sob vácuo.

$[Pd_3(\mu-N_3)(\mu-mPz)_5]_n$ (**P2**)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,200 g (0,77 mmols) de $[PdCl_2(MeCN)_2]$ suspenso em 20 mL de metanol foi gotejada uma solução contendo 0,133 g (1,62 mmols) de 4-metilpirazol em 2 mL de metanol. Em seguida, 0,106 g (1,62 mmol) de azida de sódio, dissolvidos em 2 mL de uma mistura de metanol/água 1:1, foram adicionados ao meio, conduzindo à formação de um precipitado amarelo claro. O sólido foi isolado a partir de uma filtração simples, lavado com metanol e seco sob vácuo.

$[Pd_3(\mu-N_3)(\mu-IPz)_5]_n$ (**P3**)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,100 g (0,38 mmols) de $[PdCl_2(MeCN)_2]$ suspenso em 20 mL de metanol foi gotejada uma solução contendo 0,157 g (0,81 mmols) de 4-iodopirazol em 2 mL de metanol. Em seguida, 0,053 g (0,81 mmol) de azida de sódio, dissolvidos em 2 mL de uma mistura de metanol/água 1:1, foram adicionados ao meio, conduzindo à formação imediata de um precipitado alaranjado. O sólido foi isolado a partir de uma filtração simples, lavado com metanol e seco sob vácuo.

$[Pd_6(\mu-N_3)_2(\mu-Pz)_5(\mu-mPz)_5]_n$ (**P4**)

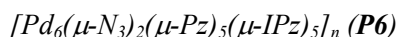
Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,200 g (0,77 mmols) de $[PdCl_2(MeCN)_2]$ suspenso em 20 mL de metanol foi gotejada uma solução contendo 0,058 g (0,85 mmols) de pirazol e 0,070 g (0,85 mmols) de 4-metilpirazol em 2 mL de metanol. Em seguida, 0,106 g (1,62 mmol) de azida de sódio, dissolvidos em 2 mL de uma mistura de metanol/água 1:1, foram adicionados ao meio, conduzindo à formação imediata de um precipitado amarelado. O sólido foi isolado a partir de uma filtração simples, lavado com metanol e seco sob vácuo.

$[Pd_6(\mu-N_3)_2(\mu-Pz)_5(\mu-dmPz)_5]_n$ (**P5**)

Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,100 g (0,38 mmols) de $[PdCl_2(MeCN)_2]$ suspenso em 20 mL de metanol foi gotejada uma solução contendo 0,029 g (0,43 mmols) de pirazol e 0,041 g (0,43 mmols) de 3,5-dimetilpirazol em 2 mL de metanol. Em seguida, 0,053 g (0,81 mmol) de

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE PALÁDIO(II). Nathalia Possebon Costa, Adriano Heleno Akita, Regina Célia Galvão Frem, Adelino Vieira de Godoy Netto, Antonio Eduardo Mauro. – Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara

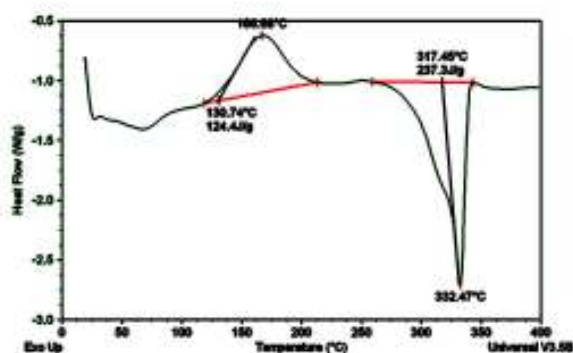
azida de sódio, dissolvidos em 2 mL de uma mistura de metanol/água 1:1, foram adicionados ao meio, conduzindo à formação de uma solução laranja e um sólido amarelo. O material foi isolado a partir de uma filtração simples, lavado com metanol e seco sob vácuo.



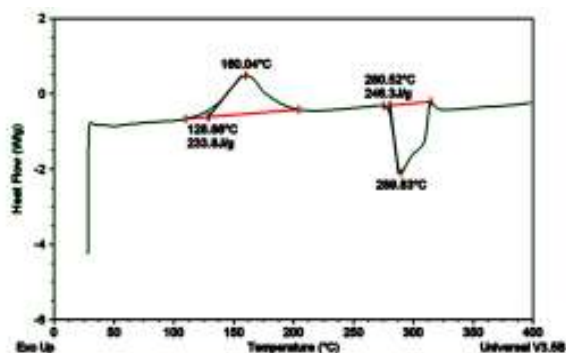
Em um erlenmeyer de 50 mL de capacidade contendo 0,100 g (0,38 mmols) de $[PdCl_2(MeCN)_2]$ suspenso em 20 mL de metanol foi gotejada uma solução contendo 0,029 g (0,43 mmols) de pirazol e 0,082 g (0,43 mmols) de 4-iodopirazol em 2 mL de metanol. Em seguida, 0,053 g (0,81 mmol) de azida de sódio dissolvidos em 2 mL de uma mistura de metanol/água 1:1 foram adicionados ao meio, conduzindo à formação imediata de um precipitado amarelado. O sólido foi isolado a partir de uma filtração simples, lavado com metanol e seco sob vácuo.

III – Resultados e Discussão

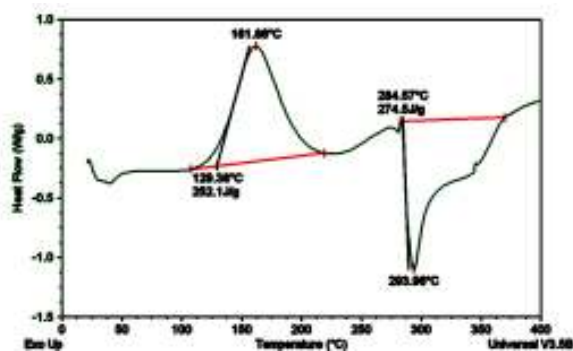
As curvas DSC (Figura 01) foram obtidas no analisador térmico TA Instruments, modelo DSC 2910 Modulated DSC, utilizando atmosfera inerte de N_2 . O intervalo de temperatura utilizado compreendeu a temperatura ambiente até 400°C, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As amostras foram pesadas em balança analítica da marca Chyo, modelo Jet 200.



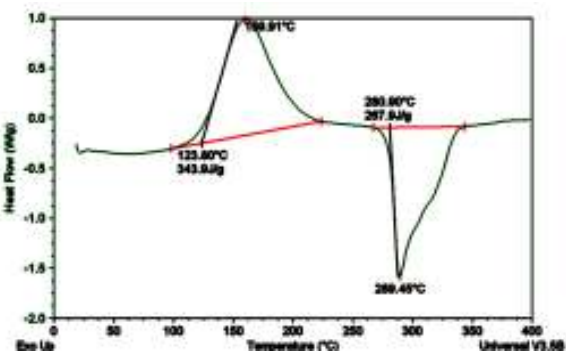
P1



P4



P2



P5

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE PALÁDIO(II). Nathalia Possebon Costa, Adriano Heleno Akita, Regina Célia Galvão Frem, Adelino Vieira de Godoy Netto, Antonio Eduardo Mauro. – Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara

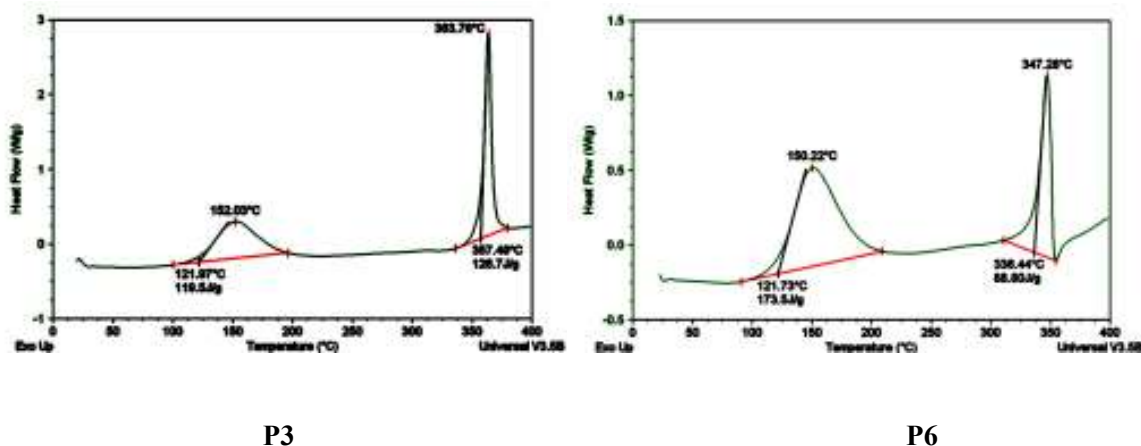


Figura 1 – Curvas DSC para os compostos **P1 - P6**.

As temperaturas associadas a cada evento exo ou endotérmico e seus respectivos valores de ΔH , obtidos a partir das curvas DSC, estão contidos na Tabela 01.

Tabela 01: Temperaturas e entalpias^a correspondentes para as curvas DSC de **P1 – P6**.

Composto	Tc ^b (°C)	ΔH_1 (J g ⁻¹)	Tm ^c (°C)	ΔH_2 (J g ⁻¹)
P1	166,68	+124,4	332,47	-237,3
P2	161,86	+252,1	293,96	-274,5
P3	152,03	+119,5	-	+126,7
P4	160,04	+233,8	289,83	-246,3
P5	159,91	+343,9	289,45	-267,9
P6	150,22	+173,5	-	+88,80

^a + = exotérmico, - = endotérmico.

^b Temperatura de cristalização.

^c Temperatura de fusão.

De um modo geral, as curvas DSC, obtidas sob atmosfera inerte de N₂, apresentam perfis típicos de polímeros, caracterizados pelo aparecimento de sinais exotérmicos associados à cristalização e eventos endotérmicos atribuídos a processos de fusão. Para todos os compostos, não foi possível detectar a temperatura de transição vítrea no intervalo de temperatura utilizado.

As curvas DSC para os compostos **P1**, **P2**, **P4** e **P5** apresentam o mesmo perfil, caracterizado por um evento exotérmico na região de 160 - 167 °C, atribuído à cristalização dos polímeros, e por um evento endotérmico no intervalo de 289 - 332 °C, provavelmente associado à fusão dos compostos.

Os compostos contendo o ligante 4-iodopirazol (polímeros **P3** e **P6**) apresentaram um comportamento anômalo, uma vez que suas curvas DSC mostram, além do sinal exotérmico em aproximadamente 150 °C, associado ao processo de cristalização dos polímeros, um outro pico exotérmico em cerca de 350 °C, não sendo observado, portanto, o pico referente à fusão desses polímeros. A sugestão deste trabalho é que esse sinal esteja relacionado a um processo de *cross-linking* que pode estar ocorrendo entre as cadeias após a provável volatilização do iodo presente no ligante 4-iodopirazol. De fato, quando a

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE PALÁDIO(II). Nathalia Possebon Costa, Adriano Heleno Akita, Regina Célia Galvão Frem, Adelino Vieira de Godoy Netto, Antonio Eduardo Mauro. – Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara

borracha natural é submetida a um processo de vulcanização, pela adição de enxofre, esse polímero torna-se mais duro, mais resistente e não se funde, também.

IV - Referências Bibliográficas

- 1 - B. Moulton, M. J. Zawarotko, Chem. Rev. 101 (2001) 1629.
- 2 – R. C. G. Frem, P. M. Takahashi, L. P. Melo, A. V. G. Netto, A. E. Mauro, R. H. A. Santos, J. G. Ferreira, J. Mol. Struct. 783 (2006) 161; R. C. G. Frem, P. B. da Silva, A. V. G. Netto, A. E. Mauro, R. H. A. Santos, J. G. Ferreira, Inorg. Chem. Commun. 9 (2006) 235; A. V. G. Netto, R. C. G. Frem, A. E. Mauro, Polyhedron 24 (2005) 1086.