



Síntese de catalisadores de Pd^{II} derivados de tiossemicarbazonas para aplicação em polimerização de etileno.

Juliana Iris. P. Maia (PG)^{1*}, Patrik D. de S. Gois (PG)², Valdemiro P. C. Júnior (PQ)², Pedro Ivo da S. Maia (PQ)¹

[*julianaarierpe@hotmail.com](mailto:julianaarierpe@hotmail.com)

¹Universidade Federal do Triângulo Mineiro-UFTM, Uberaba-MG, Brasil.

²Universidade Estadual Paulista-UNESP, Presidente Prudente-SP, Brasil.

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados complexos de paládio com ligantes tiossemicarbazonas para aplicação como co-catalisadores na polimerização do etileno. A partir do precursor $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$, foram obtidos os complexos $[\text{PdCl}(\text{Hdmtsc})]$, $[\text{Pd}(\text{dmtsc})(4\text{-APy})]$ e $[\{\text{Pd}(\text{dmtsc})\}_2(\text{dppe})]$. As caracterizações incluíram ponto de fusão, análise elementar, espectroscopias UV-vis e IV, RMN (^1H , ^{13}C , $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$), ESI-MS e difração de raios X em monocristal. Os complexos, ativados com MAO, foram testados na polimerização de etileno entre 30 e 70 °C sob 116 psi, apresentando atividade catalítica.

Palavras-chave: Catalisadores, paládio, tiossemicarbazonas.

Introdução

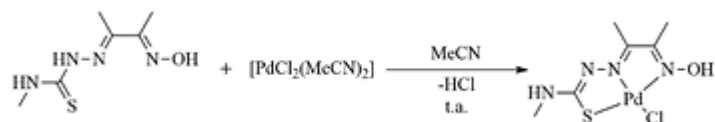
A crescente demanda da indústria de polímeros tem impulsionado a busca por métodos mais eficientes de síntese. Dentre os diversos polímeros produzidos, os derivados do etileno destacam-se por sua ampla aplicação. Nesse contexto, catalisadores à base de paládio, conhecidos por sua alta eficiência em processos catalíticos [1,2], tornam-se relevantes. Assim, este trabalho tem como objetivo a síntese de novos catalisadores de paládio derivados de tiossemicarbazonas para aplicação em reações de polimerização do etileno.

Experimental

Síntese dos complexos metálicos derivados do ligante (H₂dmtsc)

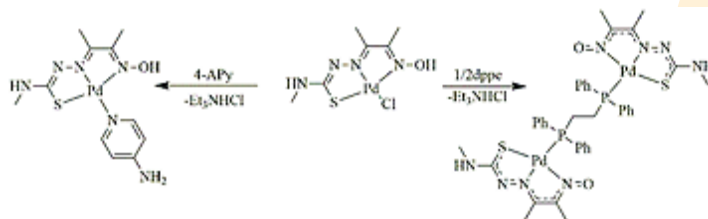
A síntese do complexo $[\text{PdCl}(\text{Hdmtsc})]$ foi obtida conforme o **Esquema de reação 1**, o produto obtido serviu de precursor para as reações mostradas no **Esquema de reação 2**.

Esquema 1- Reação de síntese do complexo $[\text{PdCl}(\text{Hdmtsc})]$ (Rendimento: 93 %).



O ligante cloro no complexo $[\text{PdCl}(\text{Hdmtsc})]$ é lábio o suficiente para permitir reações de substituição em condições brandas. Para isso, foram empregados os ligantes neutros 4-aminopiridina (4-APy) e difenilfosfinaetano (dppe). As reações ocorreram somente após adição de uma base, que promoveu a desprotonação do grupo OH da tiossemicarbazona e a remoção do cloro na forma de Et_3NH^+ . Os complexos subsequentes foram obtidos a partir de $[\text{PdCl}(\text{Hdmtsc})]$, separadamente, conforme ilustrado no **Esquema 2**.

Esquema 2. Reações substituição do haleto do complexo $[\text{PdCl}(\text{Hdmtsc})]$ para formação dos complexos $[\text{Pd}(\text{dmtsc})(\text{APy})]$ (Rendimento: 89 %) e $[\{\text{Pd}(\text{dmtsc})\}_2(\text{dppe})]$ (Rendimento: 83,7 %).



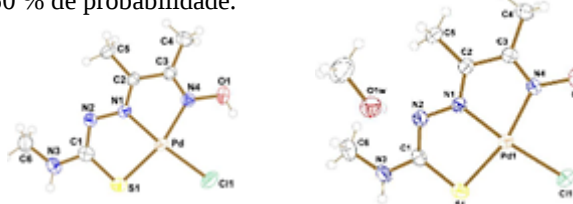
Resultados e Discussão

Os complexos foram caracterizados por espectroscopias nas regiões do IV e UV-vis. A coordenação do ligante H₂dmtsc foi confirmada por RMN de ^1H e ^{13}C . A espectrometria de massas de alta resolução



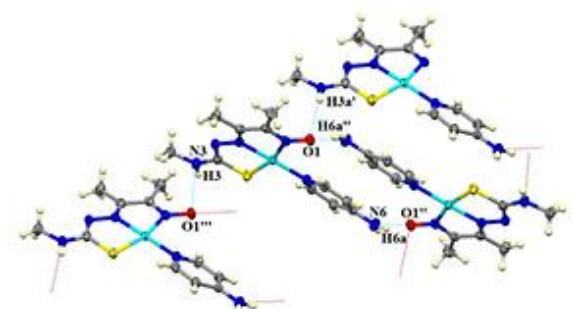
(HR-ESI⁺) confirmou a formação do complexo $[\{Pd(dmtsc)\}_2(dppe)]$ com pico do íon molecular em m/z 983,0773 (calc. 983,0652). Para o complexo $[Pd(dmtsc)(APy)]$, foi identificado o pico $[M+H]^+$ em m/z 387,0181 (calc. 387,0219), confirmando sua estrutura. A estrutura cristalina do complexo $[PdCl(Hdmtsc)]$ foi obtida com moléculas de H_2O e $MeOH$ co-cristalizadas. O derivado $2 \cdot MeOH$ cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, enquanto $2 \cdot H_2O$ cristaliza no sistema monoclinico, grupo $P2_1/n$. As moléculas de solvente são mantidas na rede cristalina por ligações de hidrogênio entre grupos NH e OH.

Figura 1. Representação ORTEP do complexo $[PdCl(Hdmtsc)] \cdot H_2O$ (esquerda) e $[PdCl(Hdmtsc)] \cdot MeOH$ (central) com elipsoides termais com 50 % de probabilidade.



A estrutura cristalina do complexo $[Pd(dmtsc)(4APy)]$ (**Figura 2**), determinada por difração de raios X, revelou cristalização no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/a$. O ligante tiossemicarbazona coordena-se ao paládio de forma tridentada, por nitrogênios (azometina e oxima) e enxofre tiolato, formando dois anéis quelatos de cinco membros e atuando como ligante dianiônico duplamente deprotonado. O complexo exibe ligações de hidrogênio intermoleculares entre o oxigênio da oxima e os grupos NH e NH_2 da tiossemicarbazona e da 4-aminopiridina, condizentes com sua forma dianiônica.

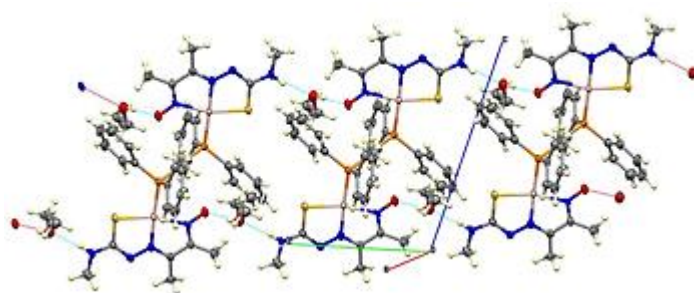
Figura 2. Ligações de hidrogênio intermoleculares envolvidas na estrutura cristalina do complexo $[Pd(dmtsc)(4APy)]$. $[N3 \cdots O1'''] = 2,919(3)$ Å, $N(3)-H(3) \cdots O1''' = 145,0^\circ$ e $[N6 \cdots O1''] = 2,958(3)$ Å, $N(6)-H(6a) \cdots O1'' = 162,2^\circ$. Operações de simetria usadas: $('') x+1/2, -y+3/2, z$; $(''') -x, -y+1, -z+1$.



A estrutura cristalina do complexo $[\{Pd(dmtsc)\}_2(dppe)]$ também foi determinada por difração de raios X em monocristal. Comprimentos e ângulos de ligação foram determinados. O complexo se cristaliza em sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$ conforme **Figura 3**.

A unidade assimétrica é constituída apenas por 1/2 molécula, sendo a outra metade gerada por simetria. Ligações de hidrogênio intermoleculares também são observadas entre o complexo e uma molécula de etanol co-cristalizada.

Figura 3. Ligações de hidrogênio intermoleculares envolvidas na estrutura cristalina do complexo $[\{Pd(dmtsc)\}_2(dppe)]$. $[O(2s) \cdots O(1)] = 2,723(7)$ Å, $O(2s)-H(2s) \cdots O(1) = 169,5^\circ$, $[N(3) \cdots O(2s)'] = 2,869(8)$ Å, $N(3)-H(3) \cdots O(2s)' = 169,2^\circ$. Operação de simetria usada: $(') x-1, y-1, z$.



Na aplicação dos complexos como pré-catalisadores, observou-se a formação de oligômeros nas temperaturas de 40 °C e 60 °C. A polimerização do etileno foi obtida a 50 °C utilizando o complexo $[Pd(dmtsc)(4-APy)]$. O complexo $[\{Pd(dmtsc)\}_2(dppe)]$ apresentou baixa reatividade, com pequena quantidade de polímero formada a 60 °C e ausência de oligômeros, conforme a **Tabela 1**. Por sua vez, o complexo $[PdCl(Hdmtsc)]$ resultou em baixa formação de polímeros em todas as temperaturas avaliadas.

Tabela 1. Dados de polimerização de etileno usando os pré catalisadores derivados do ligante tiossemicarbazona variando a temperatura e as concentrações $[Al]/[Pd]$.

Ensaio	T (°C)	[Al]/[Pd]	Tempo (h)	Massa (g) complexos Pd(dmtsc) + (4-APy)	(dppe)	(Cl)
1	40	700	4	Oligômero ^a	-	0,0130
2	50	700	4	0,12354	-	0,0620
3	60	700	4	Oligômero ^a	0,09453	0,0460

Conclusões

Os omplexos de paládio foram sintetizados e caracterizados por ponto de fusão, análise elementar, espectroscopias UV-vis e IV, RMN (¹H, ¹³C, ³¹P{H}), ESI-MS e difração de raios X em monocristal. Além disso, foram testados como pré-catalisadores, mostrando-se ativos em reações de polimerização de etileno.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESP, GMIT e FAPEMIG

Referências

- Favero, C.; Closs, M. B.; Galland, G. B. et al. *J. Mol. Struct.* **2019**, 377, 63.
- Lima, J. L.; Maia, P. S.; Nascimento, R. D. et al. *J. Mol. Struct.* **2020**, 1199, 126997.