

Actividad catalítica de complejos de Paladio (II) con ligandos O,N,S tridentados Catalytic activity of Pd(II) complexes with tridentate O,N,S ligands

A. A. Aguirre-Uranga^a, J. M. Vásquez-Pérez^{ib a,*}, S. González-Montiel^{ib a}, M. C. Ortiz-Cervantes^{ib b}, J. Cruz-Borbolla^{ib a},
C. Z. Gómez-Castro^{ib a}

^aÁrea Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^bInstituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México.

Resumen

En este trabajo se estudió el mecanismo de activación de un complejo neutro tridentado -N, -O, -S de paladio el cual presentó actividad catalítica hacia la polimerización de etileno. Se realizó una exploración de la superficie de energía potencial del proceso de activación del complejo para entender el origen de su actividad, utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), y se propuso un posible mecanismo de activación identificando los intermediarios y estados de transición. Los resultados de estos cálculos mostraron que la ruptura del enlace S-Pd, para dar paso al complejo activado bidentado, es fácilmente realizable a temperaturas moderadas, por lo que el ligante empleado tiene potencial como punto de partida para sintetizar catalizadores neutros tridentados para la polimerización de olefinas.

Palabras Clave: Catálisis, Simulación molecular, Superficie de energía potencial.

Abstract

In this work the activation mechanism of a neutral tridentate -N, -O, -S palladium complex, which showed catalytic activity towards ethylene polymerization, was studied. An exploration of the potential energy surface of the activation process was performed in order to understand the origin of the activity, using Density Functional Theory (DFT), and a possible activation mechanism was proposed identifying the intermediates and transition states. The results of these calculations showed that the cleavage of the S-Pd contact, to yield the activated bidentate complex, is easily achievable at mild temperatures and therefore the employed ligand has potential as a starting point for the synthesis of neutral catalysts for ethylene polymerization.

Keywords: Catalysis, Molecular simulation, Potential energy surface.

1. Introducción

La polimerización de etileno a bajas presiones para producir polietileno de alta densidad tradicionalmente se ha realizado con compuestos metálicos de transición temprana como el Ti, sin embargo, recientemente ha habido interés en el estudio de metales de transición tardía como Ni, Pd o Co para la oligomerización de etileno por medio de organoaluminatos.

En 1953 Karl Ziegler observó que la presencia de trazas de níquel en la reacción de oligomerización de etileno catalizada por organoaluminatos daba origen a 1-buteno en vez de oligómeros, este descubrimiento lo motivó a emplear todas las sales metálicas para procesos de catálisis y terminó por encontrar que especies como el TiCl₄ y el AlEt₃ catalizan la polimeri-

zación de etileno (Ziegler et al., 1955). Casi simultáneamente, en 1954, los estudios de Giulio Natta mostraron que el TiCl₃ es efectivo para la polimerización estereoespecífica de polipropileno (Natta, 1955).

Por otro lado, se descubrió que el uso de catalizadores homogéneos que contienen metalocenos de elementos de transición temprana pueden catalizar la polimerización de olefinas cuando se usan en conjunto con co-catalizadores organoaluminatos como Et₂AlCl o AlMe₃, los cuales presentan una alta afinidad para moléculas de agua y moléculas con un alto número de grupos funcionales polares como ésteres y amidas, por lo cual la polimerización debe ser conducida en solventes no polares en condiciones anhidras. En 1980 Walter Kaminsky encontró que el metilaluminoxano (MAO) es un excelente co-

*Autor para correspondencia: josemanuel.vasquez@uaeh.edu.mx

Correos electrónicos: ag277676@uaeh.edu.mx (Antonio Alejandro Aguirre-Uranga), josemanuel.vasquez@uaeh.edu.mx (José Manuel Vásquez-Pérez), gmontiel@uaeh.edu.mx (Simplicio González-Montiel), carmen.ortiz@iquimica.unam.mx (María del Carmen Ortiz-Cervantes), jcruz@uaeh.edu.mx (Julían Cruz-Borbolla), carlos.gomez@uaeh.edu.mx (Carlos Zepactonal Gómez-Castro).

catalizador en combinación con complejos metalocénicos del grupo 4 (Sinn et al., 1980) haciendo a estos catalizadores competitivos respecto a los catalizadores heterogéneos.

En 1995 Brookhart descubrió que complejos de Ni y Pd con ligantes diimino en presencia de MAO como cocatalizador muestran una alta actividad catalítica para la polimerización de etileno y olefinas (Johnson et al., 1995; Wang and Chen, 2019), lo cual favorece la formación de polímeros ramificados de etileno y la co-polimerización de etileno y acrilato siendo los primeros ejemplos que mostraron que es posible la polimerización de olefinas catalizada por complejos de metales de transición tardía.

En el año 2000 Grubbs reportó un complejo neutro de níquel con salicilaldimina que promueve la copolimerización de etileno tolerante a monómeros polares y que no requiere cocatalizador (Younkin et al., 2000). Asimismo Drent publicó en el año 2002 experimentos con catalizadores neutros formados *in situ* capaces de copolimerizar eteno con acrilatos (Drent et al., 2002).

Más recientemente Qiao y Jin reportaron una serie novedosa de complejos tridentados monoaniónicos de Pd y Ni que fueron capaces de catalizar la polimerización de norborneno utilizando MAO, sin embargo no mostraron actividad en la polimerización de etileno (Qiao and Jin, 2013).

Basándose en lo anterior, los catalizadores de metales de transición tardía se pueden clasificar principalmente en complejos catiónicos con un ligante neutro bidentado (tipo Brookhart) y complejos neutros con ligantes monoaniónicos bidentados (tipo Grubbs, Drent, etc), aunque también se han reportado algunos complejos con ligantes monoaniónicos tridentados (Qiao2013). Algunas ventajas importantes de los catalizadores de elementos de transición tardía es que promueven la polimerización de etileno a temperatura ambiente o menores a ésta, que son tolerantes a la presencia de grupos funcionales polares en los monómeros y que el polímero producido por este tipo de catálisis adopta estructuras con un alto nivel de ramificaciones, dependiendo del metal y de las condiciones de reacción.

Además se han racionalizado los factores tanto estéricos como electrónicos que contribuyen a la actividad de estos catalizadores homogéneos y se ha propuesto guías para el desarrollo de catalizadores más eficientes para la polimerización y copolimerización de olefinas (Camacho and Guan, 2010). Estas guías se han utilizado junto con simulaciones de estructura electrónica para diseñar catalizadores que produzcan polímeros de mayor peso molecular (Wondimagegn et al., 2008).

Dada la utilidad de entender los factores que afectan la actividad de los catalizadores y considerando que el mecanismo de reacción de los complejos monoaniónicos tridentados ha sido poco estudiado, en este trabajo se propone un posible mecanismo de activación para la polimerización de etileno soportado por cálculos de estructura electrónica.

2. Síntesis

La síntesis del catalizador (Pd-1) se realizó a partir de 2-hidroxibenzaldehído tiosemicarbazona en presencia de PdMe₂·TMEDA (dimetil (N,N,N',N'-tetrametilendiamina) paladio(II)) en relación 1:1 en metanol bajo condiciones anhidras (Figura 1).

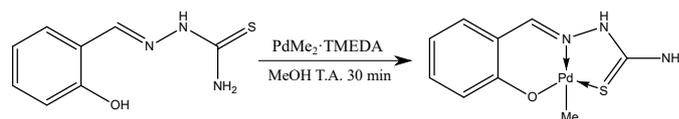


Figura 1: Síntesis del complejo Pd-1.

3. Pruebas catalíticas

Para llevar a cabo las pruebas catalíticas de polimerización de etileno se empleó un reactor autoclave para síntesis hidrotérmica forrado con PTFE (politetrafluoroetileno) de alta presión marca Baoshishan con capacidad de 50 ml. Se utilizaron 20 ml de tolueno destilado como disolvente para evitar las interacciones con agua en los sistemas de reacción y se adicionó 1 mg de catalizador (Pd-1). En algunas de las pruebas se adicionó B(F₅C₆)₃ como co-catalizador. La formación de polietileno y oligómeros de etileno se identificaron por medio de resonancia magnética nuclear e infrarrojo.

4. Resultados

Las pruebas catalíticas mostraron que el complejo Pd-1 muestra actividad hacia la polimerización de etileno, a diferencia de los catalizadores tridentados reportados previamente que solamente muestran actividad hacia norborneno (Qiao and Jin, 2013). Se encontró que la mayor actividad se obtiene cuando se realiza la reacción a 10 bar de presión, como se muestra en la Tabla 1, mientras que la adición de B(F₅C₆)₃ como cocatalizador no mejoró el rendimiento.

Tabla 1: Rendimiento experimental en mg de la reacción de polimerización bajo diferentes condiciones de reacción. La actividad catalítica está expresada en kg·mol⁻¹·h⁻¹.

Catal.	Aditivo	P (bar)	T (°C)	t (h)	mg	Actividad
-	-	5	90	20	-	0.00
Pd-1	-	5	90	2	1	1.57
Pd-1	-	10	90	2	1	1.57
Pd-1	-	10	90	20	3	0.47
Pd-1	B(F ₅ C ₆) ₃	10	90	20	2	0.31
Pd-1	B(F ₅ C ₆) ₃	10	120	20	3	0.47

La presencia de polietileno en los productos de la reacción implica que el metal del complejo debe descoordinarse de uno de los átomos del ligante para poder coordinarse con la molécula de etileno y comenzar la reacción de polimerización. La única vía posible en este complejo es la disociación del enlace de Pd-S debido a que el enlace Pd-O es covalente y que por la topología de la molécula no permite la disociación del enlace Pd-N sin disociar otros enlaces.

Para analizar el proceso de disociación (Figura 2) se realizó un escaneo de la superficie de energía potencial mediante la selección de dos coordenadas internas, correspondientes a la distancia de enlace Pd-C entre el átomo de paladio del complejo y los átomos de carbono del etileno y al ángulo diedro Pd-N-N-C como se muestra en la Figura 3, manteniendo fijo el ángulo diedro N-N-C-S. La distancia de enlace Pd-C se hizo variar entre 2.0 Å a 2.9 Å con incrementos de 0.1 Å, mientras que el ángulo diedro N-N-C-S se hizo variar de -144° a 18° con incrementos de 18° para describir completamente el proceso de adición

de etileno al complejo Pd-1 para formar el complejo activado Pd-Et.

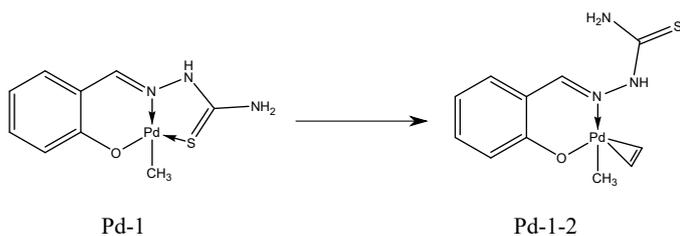


Figura 2: Mecanismo de activación del complejo Pd-1 para la polimerización de etileno.

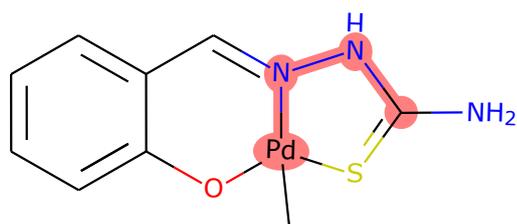


Figura 3: Representación bidimensional del complejo Pd-1 con el ángulo diedro usado como coordenada resaltado en rojo.

Los valores de la energía obtenidos del escaneo se muestra en la Tabla 2 y la superficie de energía potencial correspondiente se muestra en la Figura 4. De la tabla se pueden localizar que la energía es un mínimo local en dos configuraciones, la primera con una distancia de 2.9 Å y un ángulo de 0° que corresponde al complejo y la molécula de etileno separadas, y la segunda con una distancia de 2.2 Å y un ángulo de -108° que corresponde al complejo coordinado con etileno.

Tabla 2: Energías calculadas mediante DFT de diferentes conformaciones del complejo Pd-1 variando la distancia Et-Pd y el ángulo diedro mostrado en la figura 3.

	2.9	2.8	2.7	2.6	2.5
18	-1192.795	-1192.793	-1192.790	-1192.787	-1192.785
0	-1192.801	-1192.799	-1192.797	-1192.794	-1192.792
-18	-1192.797	-1192.791	-1192.794	-1192.792	-1192.792
-36	-1192.782	-1192.775	-1192.782	-1192.781	-1192.785
-54	-1192.765	-1192.772	-1192.774	-1192.781	-1192.786
-72	-1192.762	-1192.773	-1192.776	-1192.783	-1192.789
-90	-1192.767	-1192.774	-1192.779	-1192.785	-1192.791
-108	-1192.759	-1192.773	-1192.779	-1192.785	-1192.791
-126	-1192.768	-1192.772	-1192.778	-1192.784	-1192.790
-144	-1192.765	-1192.770	-1192.776	-1192.782	-1192.787
	2.4	2.3	2.2	2.1	2.0
18	-1192.783	-1192.783	-1192.784	-1192.783	-1192.778
0	-1192.791	-1192.792	-1192.793	-1192.793	-1192.787
-18	-1192.791	-1192.795	-1192.798	-1192.798	-1192.793
-36	-1192.788	-1192.794	-1192.798	-1192.799	-1192.795
-54	-1192.792	-1192.796	-1192.801	-1192.800	-1192.796
-72	-1192.795	-1192.798	-1192.804	-1192.803	-1192.799
-90	-1192.797	-1192.800	-1192.806	-1192.805	-1192.801
-108	-1192.797	-1192.802	-1192.807	-1192.806	-1192.802
-126	-1192.796	-1192.801	-1192.805	-1192.805	-1192.800
-144	-1192.793	-1192.799	-1192.803	-1192.804	-1192.798

Los datos de la Tabla 2 se graficaron en la Figura 4, donde se pueden notar claramente en colores azul y cian las cuencas de los dos mínimos locales y el canal por el cual puede transitar la reacción. Se muestra además las geometrías que adquiere la

molécula en las dos cuencas y a la mitad del canal que une las dos cuencas.

A partir de esta superficie de energía potencial se localizaron el intermediario 2 y los estados de transición TS1 y TS2, encontrando que la energía de activación de la reacción es de 12.4 kcal/mol relativa a la energía de los reactantes, como se observa en la Figura 5.

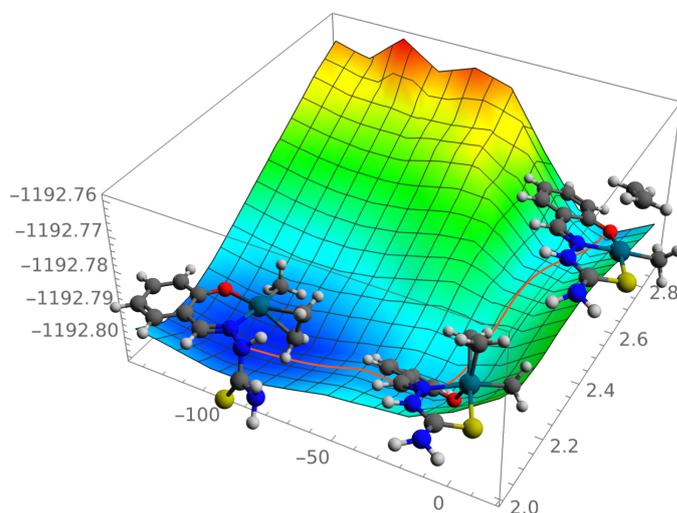


Figura 4: Gráfica de la superficie de energía potencial del complejo Pd-1 como función la distancia Et-Pd y del ángulo diedro Pd-N-N-C mostrado en la Figura 3.

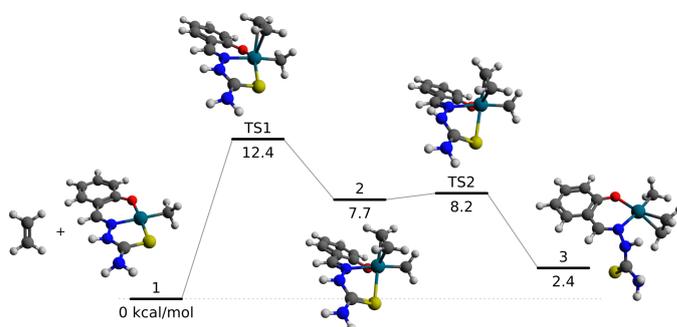


Figura 5: Diagrama de energía del mecanismo de activación del complejo Pd-1 con los intermediarios y estados de transición localizados sobre su superficie de energía potencial.

5. Conclusiones

Para explicar la actividad catalítica de complejos de Paladio tridentados se determinó teóricamente el mecanismo de activación mediante el barrido de su superficie de energía potencial, encontrando una barrera de activación moderada de 12.4 kcal/mol que concuerda bien con la ligera actividad catalítica observada experimentalmente. Esto demuestra que los complejos tridentados pueden ser activos hacia la polimerización de etileno y otras reacciones de polimerización de olefinas mediante un cambio de la coordinación del centro metálico para producir complejos bidentados que actúan como catalizadores tipo Brookhart.

6. Detalles experimentales

Los espectros de RMN ^1H fueron obtenidos de un espectrómetro Varian Inova 400. El compuesto 2-hidroxibenzaldehído tiosemicarbazona fue adquirido de Aldrich, y $\text{PdMe}_2\cdot\text{TMEDA}$, fue preparado de acuerdo a la bibliografía (de Graaf et al., 1989). Para la síntesis del compuesto Pd-1, se hizo reaccionar $\text{PdMe}_2\cdot\text{TMEDA}$ (103 mg, 0.4 mmol) con 2-hidroxibenzaldehído tiosemicarbazona (85.4 mg, 0.4 mmol) en metanol anhidro (2 mL), la reacción se mantuvo en agitación por 30 min, se evaporó el disolvente. El complejo Pd-1 se empleó sin purificación para las pruebas catalíticas. Pd-1: RMN ^1H (CDCl_3), $\delta = 7.83$ (s, 1H), 7.31 (m, 1H), 7.26 (s, 2H), 6.94 (dd, 1H, $J = 8.2, 1.1$ Hz), 6.63 (m, 1H), 0.07 (s, 3H) ppm.

7. Detalles computacionales

Se realizaron simulaciones de estructura electrónica del complejo Pd-1 y de su forma activa Pd-1-2 mediante Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Todos los cálculos de escaneo de superficie de energía potencial, optimización de geometría, frecuencias vibracionales y coordenadas intrínsecas de reacción fueron realizados con el programa Gaussian 09 (Frisch et al., 2016) al nivel de teoría PBEPBE/6-31G**/SDD. Los cálculos de interpolación para la localización de estados de transición se realizaron con el programa deMon2k (Geudtner et al., 2011) al nivel de teoría PBEPBE/DZVP/SDD. En ambos casos el pseudopotencial SDD solamente se utilizó para los átomos de paladio. Todos los intermediarios y estados de transición se confirmaron mediante análisis de frecuencias, verificando que en los intermediarios todas las frecuencias fueran reales y que en los estados de transición existiera exactamente una frecuencia imaginaria.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias al apoyo del proyecto LANCAD 26-2020 para los recursos de cómputo y del proyecto CONACyT CB-253181 para una beca de licenciatura de uno de los coautores.

Referencias

- Camacho, D. H. and Guan, Z. (2010). Designing late-transition metal catalysts for olefin insertion polymerization and copolymerization. *Chemical Communications*, 46(42):7879.
- de Graaf, W., Boersma, J., Van Koten, G., Smeets, W., and Spek, A. (1989). Dimethyl(*n, n, n'*, *n'*-tetramethylethanediamine)palladium(ii) and dimethyl[1, 2-bis(dimethylphosphino)ethane]palladium(ii): Syntheses, x-ray crystal structures, and thermolysis, oxidative-addition, and ligand-exchange reactions. *Organometallics*, 8(12):2907–2917. cited By 287.
- Drent, E., van Dijk, R., van Ginkel, R., van Oort, B., and Pugh, R. I. (2002). Palladium catalysed copolymerisation of ethene with alkylacrylates: polar comonomer built into the linear polymer chain. *Chemical Communications*, pages 744–745.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., and et. al (2016). Gaussian 09 revision a.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Geudtner, G., Calaminici, P., Carmona-Espíndola, J., del Campo, J. M., Domínguez-Soria, V. D., Moreno, R. F., Gamboa, G. U., Goursot, A., Köster, A. M., Reveles, J. U., Mineva, T., Vázquez-Pérez, J. M., Vela, A., Zúñiga-Gutiérrez, B., and Salahub, D. R. (2011). deMon2k. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(4):548–555.
- Johnson, L. K., Killian, C. M., and Brookhart, M. (1995). New pd(II)- and ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 117(23):6414–6415.
- Natta, G. (1955). Une nouvelle classe de polymères d' α -oléfines ayant une régularité de structure exceptionnelle. *Journal of Polymer Science*, 16(82):143–154.
- Qiao, Y.-L. and Jin, G.-X. (2013). Nickel(II) and palladium(II) complexes with tridentate [C, N, S] and [C, N, P] ligands: Syntheses, characterization, and catalytic norbornene polymerization. *Organometallics*, 32(6):1932–1937.
- Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H.-J., and Woldt, R. (1980). "living polymers" on polymerization with extremely productive ziegler catalysts. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 19(5):390–392.
- Wang, F. and Chen, C. (2019). A continuing legend: the brookhart-type α -diimine nickel and palladium catalysts. *Polymer Chemistry*, 10(19):2354–2369.
- Wondimagegn, T., Wang, D., Razavi, A., and Ziegler, T. (2008). Computational design of c_2 -symmetric metallocene-based catalysts for the synthesis of high molecular weight polymers from ethylene/propylene copolymerization. *Organometallics*, 27(24):6434–6439.
- Younkin, T., Connor, E., Henderson, J., Friedrich, S., Grubbs, R., and Bansleben, D. (2000). Neutral, single-component nickel (II) polyolefin catalysts that tolerate heteroatoms. *Science*, 287(5452):460–462.
- Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., and Martin, H. (1955). Polymerisation von Äthylen und anderen olefinen. *Angewandte Chemie*, 67(16):426–426.