

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CATALIZADORES METALOCÉNICOS PUENTEADOS DE TITANIO FRENTE α,α - OLEFINAS

Guillermo Arribas¹, Carlos Chinae¹, Daniel Padrón¹, María Márquez¹, Francesco Ciardelli²

1) Escuela de Química, Facultad de Ciencia, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. Correo electrónico: guillermo.arribas@ciens.ucv.ve

2) Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Italia

1. INTRODUCCIÓN

Hasta el presente existen dos rutas alternas para la síntesis y producción de metallocenos; en la primera se hace reaccionar butil litio con el ciclopentadieno o un derivado de este, para formar la sal de litio o de dilitio, la cual se hace reaccionar posteriormente con el haluro del metal de transición para obtener el producto deseado, esta vía presenta el inconveniente de ser larga y los rendimientos la mayoría de las veces son bajos. La otra vía desarrollada recientemente es más directa y produce mejores rendimientos, donde se hace reaccionar cloruros reducidos de metales de transición (MCl_2) con dos equivalentes de 6-fulvenos sustituidos o 6,6 fulvenos di sustituidos en reflujo produciéndose altos rendimientos de los *ansa* metallocenos, según sea el caso se pueden obtener los diferentes isómeros racemo y/o meso [1,2].

En el presente trabajo se sintetizan diferentes fulvenos por diversas vías y a partir de estos y del MCl_2 (obtenido por la reducción del MCl_4 con butil litio) se obtuvieron los correspondientes *ansa* metallocenos. Estos compuestos organometálicos son usados como precursores de catalizadores homogéneos para la polimerización de α -olefinas. La actividad de estos sistemas debidamente activados con MAO (metilaluminixano) está marcadamente influenciada por diversos factores como lo son: la naturaleza del metal, simetría del catalizador, efectos estéricos, efectos electrónicos, temperatura, relación aluminio/metal de transición etc.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de dihaluros metálicos.

Preparación del $TiCl_2 \cdot 2THF$. En un balón de tres bocas, provisto de llave y un condensador para reflujo, se colocaron 90 mL de tolueno y 10 mL de THF, se añadió

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

lentamente 1,62 mL ($1,48 \cdot 10^{-2}$ moles) de TiCl_4 (99,99%). Bajo agitación se llevó a -78°C mediante un baño de metanol-hielo seco, seguido de la adición de 18,56 mL ($2,97 \cdot 10^{-2}$ moles) de n-BuLi (1,6 M en n-hexano). Cuando la adición fue terminada, la mezcla se llevó muy lentamente a temperatura ambiente. Se dejó en agitación por 20 horas. La mezcla resultante se filtró en atmósfera inerte, a través de una placa porosa. La solución obtenida se secó con vacío, obteniéndose 1,699 g. de un sólido de color oscuro. El rendimiento de la reacción fue 43,67%.

2.2 Síntesis del 6,6-dimetilfulveno. Se destiló el CPD directamente sobre la mezcla de reacción (25 mL de etanol, 5 mL de acetona y 6 mL de pirrolidina. Se dejó en agitación magnética durante 18 horas. Al finalizar este tiempo, se agregaron 4,30 mL de ácido acético glacial. Se hicieron lavados con H_2O y éter (iguales volúmenes, aproximadamente 20 mL cada uno). Se separó la capa etérea y a la capa acuosa se le agregó éter. Se separó esta capa y se juntó con la capa etérea inicial. Estas dos juntas se lavaron con agua destilada y posteriormente con una solución saturada de NaCl. Se desechó la capa acuosa y a la capa orgánica se le agregó sulfato de magnesio anhidro para eliminar la humedad. Se eliminó el éter (a temperatura ambiente) y luego, se destiló a 55°C a presión reducida. Se obtuvieron 5,4424 g de un líquido viscoso de color amarillo intenso. Rendimiento 68,77%. Se caracterizó el producto mediante FTIR y RMN.

2.3. Síntesis del $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_2(?^5\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{TiCl}_2$. Se agregaron $2,82 \cdot 10^{-2}$ moles del fulveno (disueltos en tolueno seco) a una solución de TiCl_2 ($1,41 \cdot 10^{-2}$ moles $\text{TiCl}_2 \cdot 2\text{THF}$) en 80 mL de tolueno seco y se dejó en reflujo, a la temperatura de ebullición del disolvente, durante 20 horas. Después de transcurrido el tiempo, se filtró mediante una placa porosa y posteriormente se eliminó el disolvente (tolueno) mediante vacío. El sólido obtenido se recristalizó con una mezcla de CH_2Cl_2 /n-pentano. Se obtuvieron 2,5380 g de un sólido de color azul oscuro. El rendimiento obtenido fue del 54%. El producto se caracterizó por FTIR y RMN ^1H .

2.4. Polimerización de etileno. Las pruebas de polimerización, se realizaron en balones de dos bocas equipados con un agitador magnético, a los cuales se agregaron 20 mL de tolueno seco, 7,1 mL de MAO (7,6% en tolueno) y 20 μmoles de catalizador. Se dejó en agitación por 10 minutos, a una temperatura específica y seguidamente se le hizo pasar una corriente de etileno por 20 minutos. Transcurrido el tiempo, se agregó una mezcla de

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

etanol/HCl y se filtró el producto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron mediante la dimerización reductiva de fulvenos empleando dicloruros metálicos de Ti y Zr como agentes reductores. Los titanocenos Figura 1 (20a y 20c) se obtuvieron con rendimientos de 60% y 35%, respectivamente. En el primer caso sólo el *meso* es obtenido, mientras que para el segundo caso, al ser diferentes los sustituyentes del fulvenos de partida, se obtuvo la mezcla de isómeros *racémico* y *meso* en la relación 60:40 aproximadamente. El alto porcentaje en el producto *racémico* refleja los efectos estéricos del anillo bencénico en el 6,6-metilfenilfulveno haciendo de esta geometría la más favorecida. Además, este efecto estérico también puede explicar el bajo rendimiento de 35% obtenido para el titanoceno 20 (a y c) frente al 60% obtenido cuando se utilizó un fulveno con sustituyentes menos voluminosos en las posiciones 6,6.

Los isómeros 20a (*racémico*) y 20c (*meso*) fueron separados, disolviendo la mezcla de ambos en cloroformo y precipitando al isómero *meso* con un exceso de pentano.

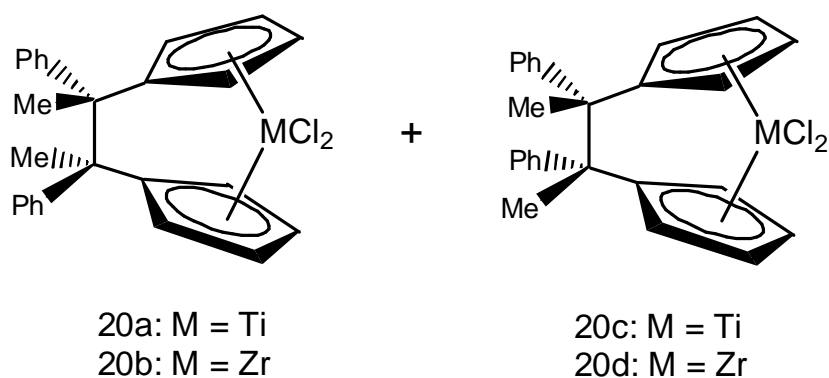


Figura 1.

Por otro lado, no se obtuvo el *ansa* metaloceno de Zr esperado (20b y 20d) al realizar el procedimiento de dimerización reductiva del 6,6-metilfenilfulveno con el $ZrCl_2 \cdot 2THF$. A pesar de que se variaron las condiciones de reacción con el uso de tolueno como solvente con temperatura de reflujo de 110°C en un primer intento de síntesis y THF con temperatura de reflujo de 66°C en un segundo intento, la formación del producto esperado no se observó, los efectos estéricos pueden volverse tan importantes como para evitar la formación del complejo *ansa* esperado, mientras que para M = Ti se obtiene el producto aunque con bajo rendimiento.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

4. CONCLUSIONES

La dimerización reductiva de fulvenos mediante solvatos de dihaluros metálicos del grupo IV representa un método práctico para la síntesis de *ansa* metalocenos, con sustituyentes no muy voluminosos.

Agradecimientos. Al CDCH de la UCV (Caracas, Venezuela) por su apoyo en el proyecto PG 03-00-5883-2005.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bajgur C, Sivaram S “The Evolution of New Generation ‘Single-Site’ Ziegler–Natta Polymerization Catalysts”, *Current Science*, **78(11)**, 10 Junio (2000)
- [2] Nakayama Y, Shiono T “*Developments of Chiral Metallocenes as Polimerization Catalysts*”. Hiroshima University, Japón. Julio (2005)