

FE-I-7

SINTESIS Y ACTIVIDAD CATALITICA DE METALOCENOS CON LIGANDOS OXIGENADOS

Alvaro Parada*, José Arévalo, Tamara Rajmankina, Juan Chirinos, Angel Morillo y D. Ibarra
Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia,
Maracaibo, Venezuela. E-mail: aparada@luz.ve

Los catalizadores homogéneos basados en complejos organometálicos tipo metallocenos, en comparación con los catalizadores Ziegler-Natta convencionales, ofrecen mayor versatilidad y flexibilidad en la síntesis y control de la microestructura de las poliolefinas. Recientemente, ha surgido un gran interés en las modificaciones estructurales de estos complejos para la obtención de poliolefinas con nuevas propiedades. Entre estas modificaciones están las sustituciones sobre los anillos aromáticos o directamente con la introducción de ligandos no halogenados al centro metálico, tipo semisandwich amido-complejos ^{1,2}.

En este trabajo se reporta la síntesis, caracterización y prueba de actividad catalítica del complejo $\eta^5-(C_5H_5)_2Ti(\eta^1-O_2CC_6H_5)_2$, donde los ligandos halogenados han sido sustituidos por ligandos oxigenados. Este complejo se obtuvo mediante la reacción del ácido benzoico con el bisciclopentadienilo dicloruro de titanio a -20^0 C. El espectro de infrarrojo reveló que el ligando benzoato se coordinó de modo monodentado al centro metálico de titanio. Esta estructura fue

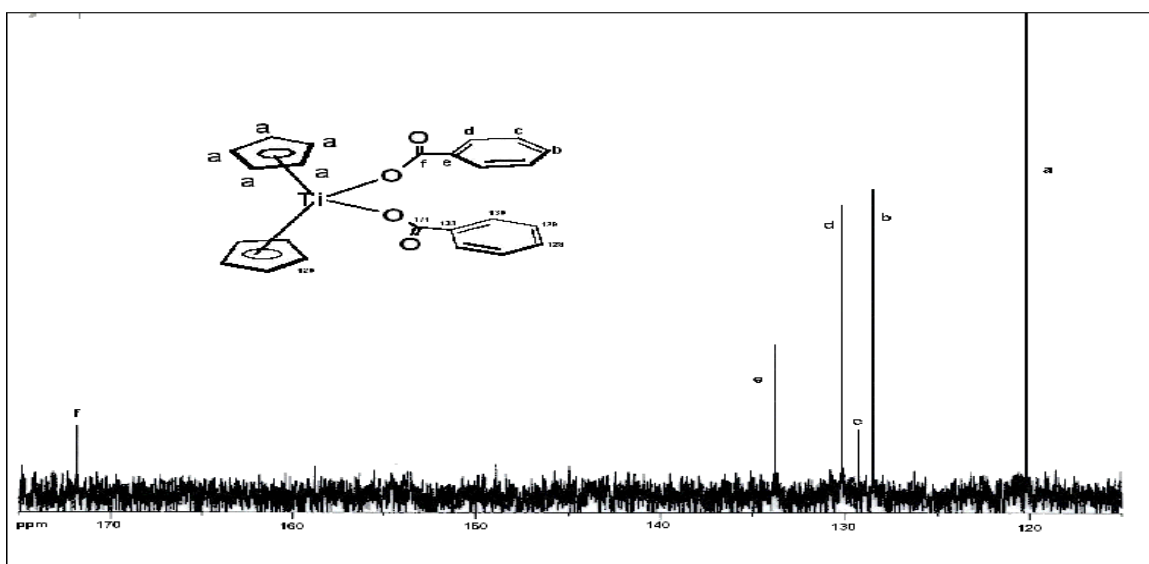


Figura 1. Espectro RMN de ^{13}C del $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(\eta^1-O_2CC_6H_5)_2$

confirmada por los espectros de RMN de 1H y de ^{13}C . En el espectro de ^{13}C (figura 1) se representa

la estructura del complejo con la correspondiente asignación de las señales. El sistema catalítico $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^1\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2/\text{MAO}$ resultó ser activo para la polimerización de etileno(E) bajo condiciones suaves de reacción, tal como se indica en la tabla 1. Aunque la homopolimerización de propileno (P) no fue posible con este sistema catalítico, bajo las condiciones de polimerización empleadas, la copolimerización de etileno-propileno resultó posible con una actividad superior a la producida en la homopolimerización de etileno. Este hecho puede atribuirse a un efecto sinérgico entre los comonómeros.

Tabla 1. Resultados experimentales del sistema catalítico $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^1\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2/\text{MAO}$ en la homo y copolimerización de olefinas, a relación Al/Ti = 5000

Monómeros		T _p (°C)	Actividad kg Pol/molTi.h.atm	[η] (cm ³ /g)	T _f (°C)	ΔH_f (cal/g)
E= 1 atm		25	400	732	133	45
E = 0,8atm	P= 0,2 atm	25	1603	548	125	36
E = 1 atm	S =0,8 M	25	97	77	125	23
E = 7 atm	S =0,8 M	60	57	91	127	26

Igualmente, no se dio la homopolimerización de estireno (S) pero, si la copolimerización de etileno–estireno. Se encontró una marcada disminución de la actividad, la viscosidad intrínseca y el calor de fusión en los copolímeros de etileno-estireno, parámetros que pueden estar asociados a efectos de naturaleza electrónica y estérica del comonómero de estireno.

Agradecimientos. Los autores agradecen a CONDES-LUZ y al FONACIT por su apoyo financiero

REFERENCIAS

1. J. Chirinos, T. Rajmankina, A. Parada and F. Ciardelli. Macromol.Chem. & Phys. 2000, 201, 2581-2585.
2. J. Chirinos, T. Rajmankina, A. Morillo, D. Ibarra and A. Parada. Macromol. Chem. & Phys. En prensa