

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL HIDRURO [(Cp*)₂ZrH(μ-H₂)AlH₂]₂ ACTIVADO CON B(C₆F₅)₃ PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO EN SOLUCIÓN.

R. González Hernández¹, S. Collins², M García Zamora¹ y O. Pérez Camacho^{1*}

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140 C.P. 25253
Saltillo Coahuila. odilia@polimex.ciqa.mx

²Department of Polymer Science, University of Akron 170 University Circle, Akron OH 44325-3909
collins@uakron.edu

Abstract: En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de un nuevo sistema catalítico [(Cp*)₂ZrH(μ-H₂)AlH₂]₂/B(C₆F₅)₃ para la polimerización de etileno. El nuevo sistema fue caracterizado por RMN multinuclear de ¹H, ¹¹B y ¹⁹F, logrando elucidar algunas de las especies activas en la polimerización, encontrando indicios de la formación de dos pares iónicos con un tipo de contra-catión B-H. Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo en solución en un reactor a escala “bench” relacionando la actividad del sistema catalítico [(Cp*)₂ZrH(μ-H₂)AlH₂]₂/B(C₆F₅)₃ a diferentes temperaturas con las especies detectadas por RMN en solución a temperatura variable.

Introducción

En 1997 Stephan¹ y colaboradores reportaron los alumohidruros de zirconocenos [(Cp*)₂ZrH(μ-H₂)AlH(μ-H)]₂ como importantes intermediarios en procesos catalíticos y en síntesis orgánica, cuya estructura de rayos X mostró ser un dímero Zr₂-Al₂ (Fig.1). Posteriormente, se obtuvo la caracterización por rayos X de los alumohidruros [(SiMe₃Cp)₂ZrH]₂(μ-H)₂AlH(μ-H)₂ y [(SiMe₃Cp)₂ZrH]₃(μ-H)₆Al² mostrando que este tipo de complejos tiende a formar mezcla de diferentes agregados moleculares (Zr₃Al y Zr₂Al) en estado sólido (Fig. 2) de baja estabilidad térmica y cinética². La tendencia de estos complejos a formar agregados, resulta de la estabilización del metal de transición, que busca compensar su deficiencia de electrones. Raston³ reportó también la síntesis, caracterización y cálculos teóricos de un hidruro-alumohidruro Zr-Al estabilizado con una base de Lewis (NMe₃) coordinada al aluminio, lo cual impide la formación de agregados moleculares de mayor tamaño a Zr-Al.

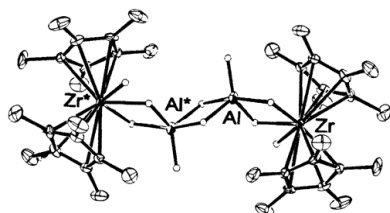


Fig.1. [(Cp*)₂ZrH(μ-H₂)AlH(μ-H)]₂¹

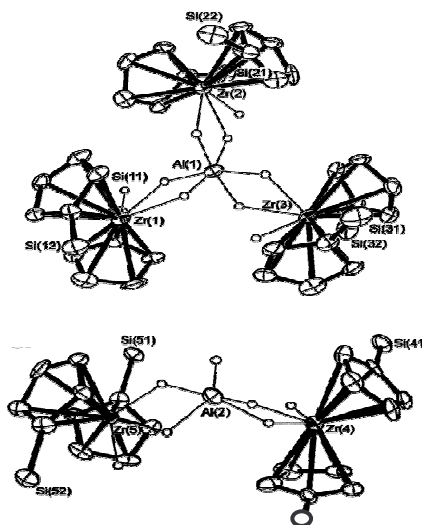


Fig.2. [(SiMe₃Cp)₂ZrH]₂(μ-H)₂AlH(μ-H)₂ y [(SiMe₃Cp)₂ZrH]₃(μ-H)₆Al².

En nuestro grupo se han estudiado los hidruro-alumohidruros de zirconoceno como pre-catalizadores, que activados con compuestos de boro o MAO representan un nuevo sistema catalítico basado en metalocenos para la polimerización de α -olefinas⁴. En éste trabajo se reporta la síntesis y caracterización del sistema $[(Cp^*)_2ZrH(\mu H_2)AlH_2]_2/B(C_6F_5)_3$ y su actividad catalítica en la polimerización de etileno en solución.

Sección Experimental

La síntesis de $[(Cp^*)_2ZrH(\mu H_2)AlH_2]_2$, su activación y las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en atmósfera de Ar, utilizando la técnica Schlenk. Los espectros de RMN de 1H , ^{11}B y ^{19}F se obtuvieron en un espectrómetro INOVA de 400MHz. Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron en un GPC Hewlett Packard 1100 y el análisis térmico por DSC en un TA Instruments MDSC 2929.

Síntesis y activación de $[(Cp^)_2ZrH(\mu H_2)AlH_2]_2$*

El hidruro-alumohidruro $[(Cp^*)_2ZrH(\mu H_2)AlH_2]_2$ fue sintetizado a partir de $[Cp^*]_2ZrCl_2$ y 2.2 equivalentes de $LiAlH_4$ en THF de acuerdo al método reportado² y fue caracterizado por RMN de 1H . El complejo fue activado con 1 equivalente de $B(C_6F_5)_3$ en tolueno, para formar el sistema $[(Cp^*)_2ZrH(\mu H_2)AlH_2]_2/B(C_6F_5)_3$ el cual fue caracterizado por RMN de 1H , ^{11}B , y ^{19}F .

Reacciones de polimerización

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo en un reactor Parr 5100 de 600 ml, provisto de agitación controlada (400 rpm), control de temperatura y presión, atmósfera inerte, vacío y sistema de medición de disolventes. El reactor fue previamente tratado para eliminar residuos de sustancias próticas. Se utilizó isooctano como disolvente (200 mL) el cual fue previamente purificado y secado, se adicionaron 200 equiv. de triisobutilaluminio (TIBA) como purificador y etileno a una presión de 42 psi. Por último se adicionó de 1-5 μ mol del catalizador y el tiempo de polimerización fue de 30 minutos. Los polímeros obtenidos fueron lavados con metanol, secados en estufa de vacío y caracterizados por GPC y DSC.

Resultados y Discusión

El complejo $[(Cp^*)_2ZrH(\mu H_2)AlH_2]_2$ fue caracterizado por RMN de 1H a 25°C, cuyo espectro se muestra en la figura 3. El espectro mostró una señal ancha entre 4.2 y 5.2 ppm que se asignó a los hidruros terminales ($Zr-H_t$ y $Al-H_t$) las señales entre 1.9 y 2.2 ppm corresponden a los sustituyentes metilos de los ligantes Cp^* y al metilo del tolueno respectivamente. Las señales anchas entre -1.4 y -2.2 ppm se asignaron a los hidruros puenteados ($Al-\mu H$ y $Zr-\mu H_2-Al$). Las asignaciones anteriores coinciden con lo reportado para este tipo de complejos, cuya estructura corresponde a un dímero Zr_2-Al_2 ^{1,2}.

La activación de $[(Cp^*)_2ZrH(\mu H_2)AlH_2]_2$ con un equivalente de $B(C_6F_5)_3$ en tolueno o tolueno- d_8 , se realizó a - 30°C, observándose un cambio inmediato en el color de la solución, de incolora a naranja brillante, indicando la formación de especies iónicas, posiblemente monometálicas o heterobimetálicas. La reacción de activación fue estudiada en detalle por RMN multinuclear de 1H , ^{11}B y ^{19}F a temperatura variable. El espectro de RMN de 1H en Tol- D_8 a 25°C de $[(Cp^*)_2ZrH(\mu H_2)AlH_2]_2/B(C_6F_5)_3$ (Fig. 4) mostró una señal en 3.95 ppm, asignada a los hidruros terminales $Al-H_t$, dos señales en 1.8 y 1.5 ppm correspondientes a los metilos de dos diferentes tipos de ligantes Cp^* , las

señales anchas entre 0.4 y 0 ppm, corresponden a hidruros puenteados Al- μ H e hidruros puenteados Zr- μ H₂-Al. Entre -0.3 y -1.2 ppm se observan señales anchas las cuales se definen al aumentar la temperatura como un cuarteto, que por su desplazamiento y constante de acoplamiento $J_{B-H} = 75\text{Hz}$ son características de hidruros Zr- μ H₂-B.

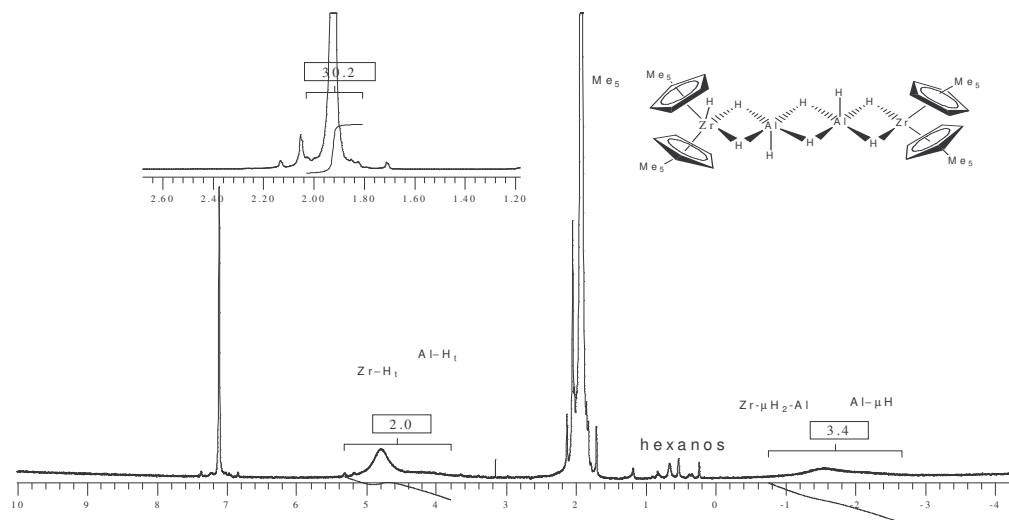


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H del $[(\text{Cp}^*)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H}_2)\text{AlH}_2]_2$ (Tol-D_8 , 300 MHz) a 25°C .

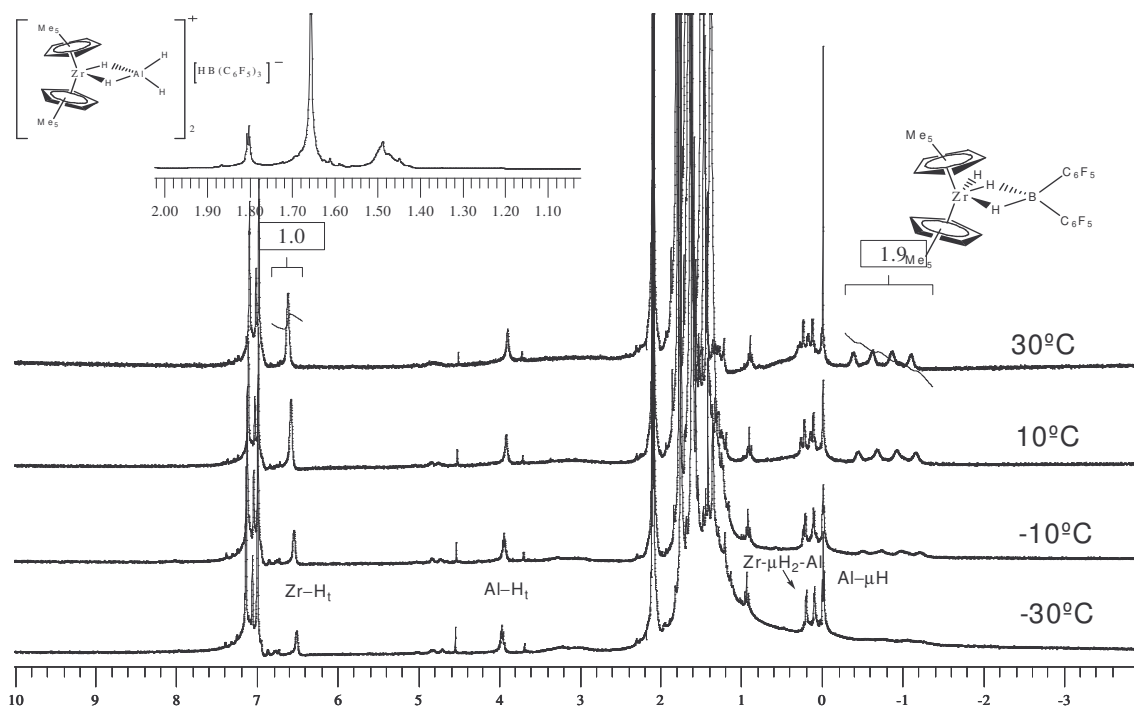
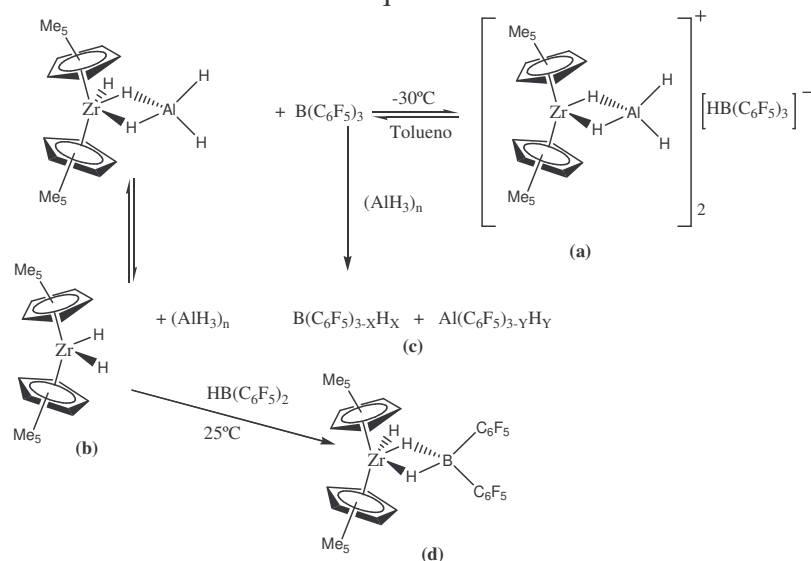


Figura 4 Espectro de RMN de ^1H del $[(\text{Cp}^*)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H}_2)\text{AlH}_2]_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Tol-D_8 , 300 MHz) a temperatura variable desde -30°C hasta 30°C .

El espectro de RMN de ^{19}F de $[(\text{Cp}^*)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H}_2)\text{AlH}_2]_2/[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ en Tol-D_8 a temperatura variable mostró varios juegos de señales *o*, *p* y *m*, los cuales por su desplazamiento pueden corresponder a complejos monometálicos o especies $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-}\gamma\text{H}_\gamma$ y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-}\chi\text{H}_\chi$ provenientes del intercambio de ligantes entre el $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ con el alano AlH_3 presente en el medio de reacción, como se propone en el Esquema 1c.

Esquema 1



En el esquema 1 se propone que la reacción de ionización del hidruro-alumohidruro (a) compite con la reacción de degradación del $B(C_6F_5)_3$ formando las especies $Al(C_6F_5)_{3-y}H_y$ y $B(C_6F_5)_{3-x}H_x$ (c), cabe mencionar que la activación se llevó a cabo tratando de adicionar lo más exacto posible un equivalente de co-catalizador $B(C_6F_5)_3$, ya que el exceso favorece su degradación por el intercambio de ligantes mencionado. La reacción de activación en tolueno, fue difícil de estudiar, debido a la baja solubilidad de los pares iónicos, por lo que la activación se llevó a cabo en un medio más polar como la mezcla Tol- D_8/C_6D_5Br en donde la reacción mostró ser mas limpia de acuerdo a los espectros de RMN de ^{19}F y $^{11}B\{^1H\}$. El espectro de RMN de ^{19}F , mostró un solo juego de señales *o*, *p* y *m*, que de acuerdo a su desplazamiento en -132.5 , -163.8 y -167 ppm, respectivamente, corresponden a una especie de boro tetraédrico $[HB(C_6F_5)_3]^+$. El espectro de RMN de $^{11}B\{^1H\}$ de $[(Cp^*)_2ZrH(\mu-H_2)AlH_2]_2/[B(C_6F_5)_3]$ en Tol- D_8/C_6D_5Br a $-50^\circ C$ (Fig. 5) mostró una sola señal en -24.3 ppm, muy ancha de la cual no fue posible observar su tipo de acoplamiento, sin embargo, su desplazamiento corresponde al de una especie de boro tetraédrico. Es importante mencionar que en este espectro no se observa exceso de $B(C_6F_5)_3$ señal ancha característica en 50 ppm.

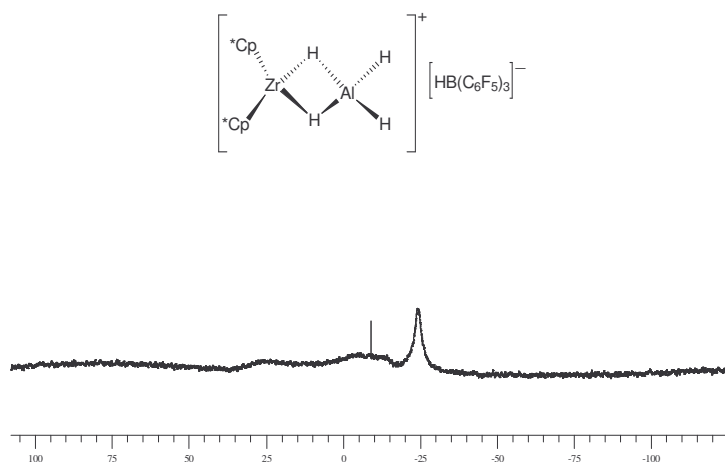


Figura 5. Espectro de RMN de ^{11}B del $[(Cp^*)_2ZrH(\mu-H_2)AlH_2]_2/B(C_6F_5)_3$ (Tol- D_8/C_6D_5Br , 128 MHz) a $-50^\circ C$.

La actividad del nuevo sistema catalítico $[(Cp^*)_2ZrH(\mu-H_2)AlH_2]_2/B(C_6F_5)_3$ en la polimerización de etileno fue evaluada a diferentes temperaturas desde -10 hasta 50°C, con la finalidad de relacionar estos valores, con las posibles especies observadas por RMN a diferentes temperaturas. Los resultados y las condiciones de las pruebas de polimerización se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones y resultados de las reacciones de polimerización de etileno con el sistema $[(Cp^*)_2ZrH(\mu H_2)AlH_2]_2/B(C_6F_5)_3$ en isooctano.

No. Exp.	Zr : B(C ₆ F ₅) ₃	T °C	[CAT] moles/lit (10 ⁻⁶)	Actividad Kg/Mol·h	Mw	Mw/Mn	DSC °C
1	1 : 1	-10	1.6	113.000	*	*	132.32
2	1 : 1	0	1.6	129.250	*	*	-----
3	1 : 1	25	1.6	127.125	*	*	133.54
4	1 : 1	25	6.4	3660.469	*	*	133.36
5	1 : 1	50	6.4	1347.688	88646	4.0	136.00

2.7 atmósferas de Etileno, tiempo 30 min., TIBA 0.5 ml por cada 200 ml * No se disolvió el polímero. La activación del pre-catalizador se realizó a -50°C, la adición del sistema catalítico fue por septa, y la jeringa fue pre-enfriada.

De los resultados de la tabla 1 se puede observar que en general a temperaturas arriba de 25°C, el sistema muestra mayor actividad catalítica, por lo que posiblemente las especies activas podrían corresponder tanto al catión monometálico $[(Cp^*)_2ZrH]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ como a la especie heterobimetálica $[(Cp^*)_2Zr(\mu H)_2B(C_6F_5)_2]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$.

Conclusiones

La activación de $[(Cp^*)_2ZrH(\mu-H_2)AlH_2]_2$ con $B(C_6F_5)_3$ mostró la formación de al menos dos especies activas monometálica y heterobimetálica con un posible contra-anión $[HB(C_6F_5)_3]^-$. El sistema mostró altas actividades catalíticas arriba de 25°C, obteniendo polietileno de alta densidad (HDPE) de acuerdo a las temperaturas de cristalización obtenidas por DSC.

Agradecimientos

Los autores agradecen su apoyo al CONACYT por la beca otorgada a R. González, al CIQA y al Departamento de Ciencias Poliméricas de la Universidad de Akron por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

Referencias.

1. Etkin N.; Hoskin A. J. and Stephan D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11420.
2. N.Etkin, D.W. Stephan, *Organometallics*, 17,763, **1998**.
3. K. Khan, C. Raston, J.E. McGrady, B.W. Skelton, A.H. White, *Organometallics*, 16, 3252-3252, **1997**
4. R. González, J. Chai, R.Charles, O. Pérez-Camacho, S. Kniajanski and S. Collins, *Organometallics* in press.