

Estudio de la activación del $(\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4)_2$ con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a temperatura variable en la polimerización de etileno en solución

González Hernández R.¹, Collins S.² y Pérez Camacho O.^{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

1. Resumen

Los sistemas catalíticos basados en hidruro-alumohidruros de metallocenos han mostrado ser altamente activos en la polimerización de etileno en fase homogénea. Su activación con compuestos de boro a diferentes relaciones Zr:Al, ha permitido mediante espectroscopia de resonancia magnética multinuclear de ^1H , ^{11}B y ^{19}F conocer algunos detalles de las posibles estructuras existentes en el sistema catalítico activado en solución. Lo anterior fue reportado para el derivado $[(\text{Cp}^*)_2\text{ZrH}(\mu\text{-H}_2)\text{AlH}_2]_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ analizando las especies formadas a diferentes temperaturas y relaciones Zr:Al. En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la activación del hidruro-alumohidruro $(\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4)_2$ con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a temperatura variable. Las especies catalíticas fueron estudiadas por RMN (multinuclear) y también se llevaron a cabo polimerizaciones de etileno a diferentes temperaturas, con la finalidad de relacionar la actividad catalítica con las posibles especies existentes en el medio.

2. Introducción

Los zirconocenos heterobimetálicos Zr-Al puenteados con ligantes hidruros han sido reportados desde hace más de una década como complejos de baja estabilidad térmica y cinética, susceptibles de formar mezcla de diferentes agregados moleculares $\text{Zr}_2\text{-Al}_2$, $\text{Zr}_2\text{-Al}$ ó $\text{Zr}_3\text{-Al}$ [1]. Recientemente los hidruro-alumohidruros de zirconocenos fueron probados en la polimerización de etileno utilizando MAO como co-catalizador [2]. Los sistemas catalíticos hidruro-alumohidruros de zirconocenos/MAO mostraron alta actividad catalítica, sin embargo, hay un considerable interés en el uso de co-catalizadores de estructura discreta, donde no se requieran grandes excesos en la reacción de activación, con la finalidad de poder caracterizar las especies catiónicas formadas.

Aunque los hidruro-alumohidruros de zirconocenos son complejos inestables, éstos pueden ser activados con compuestos de boro en bajas relaciones, formando especies catiónicas activas a la polimerización de etileno. En éste trabajo se llevó a cabo el estudio por resonancia magnética multinuclear de la activación del hidruro $(\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4)_2$ con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a temperatura variable, aplicado en la polimerización de etileno.

3. Condiciones Experimentales

3.1 Síntesis y Activación de $(\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4)_2$

El complejo alumohidruro de zirconoceno se sintetizó a partir del correspondiente dicloruro de zirconoceno y 2.2 equivalentes de LiAlH_4 , en éter etílico, a una concentración de 0.456 M, de acuerdo al método reportado por Stephan [1]. La reacción se llevó a cabo por media hora a 0°C , se puso a temperatura ambiente y se filtró a través de celite separando el LiCl y $(\text{AlH}_3)_n$ obtenidos como subproductos. El sistema catalítico fue preparado al adicionar 1,3, ó 10 mequivalentes del compuesto de boro $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ al tubo de resonancia y ésta solución se llevó a -50°C para después añadir un equivalente del hidruro-alumohidruro de zirconoceno. Se obtuvieron espectros de RMN de ^1H , ^{11}B y ^{19}F a temperatura variable.

3.2 Polimerizaciones de etileno

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor calorimétrico Parr 5100 enchaquetado. Las reacciones se llevaron a cabo en 200 ml de isooctano, se utilizó 0.5 ml de triisobutilaluminio (TIBA) como “excavenger” o purificador del medio, las polimerizaciones se llevaron a cabo a -10 , 25 y 50°C a una presión de etileno de 42 psi. La concentración del sistema catalítico fue del orden de 10^{-6} M, y el tiempo de polimerización fue de 30 minutos. El polímero obtenido se lavó con metanol acidificado al 10% con HCl y se secó en estufa de vacío a 40°C . Se determinó el peso obtenido de polietileno para calcular su actividad catalítica y los polímeros fueron caracterizados por GPC y DSC.

4. Resultados y Discusión

La activación del $(\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4)_2$ con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ se estudió por resonancia magnética multinuclear a temperatura variable desde -50°C hasta 30°C utilizando una mezcla de Tol-D_8 y $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$. La mezcla de disolventes deuterados tolueno/bromobenceno fue utilizada con la finalidad de aumentar la polaridad del medio y favorecer la formación del par iónico catalítico, además de que el sistema catalítico se preparó a baja temperatura. El espectro de RMN de ^1H en $\text{Tol-D}_8/\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}/\text{TFX}$ a temperatura variable del hidruro $(\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4)_2$ activado con un equivalente de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ se presenta en la figura 1. Lo más importante de señalar en el espectro es la presencia de las señales anchas pequeñas, asignadas a los hidruros puenteados entre -4.4 y -1.0 ppm. Los hidrógenos Al-H_t fueron

asignados en 1.3 ppm y la señal en -7.8 ppm puede corresponder a hidruros de aluminio oligoméricos $(\text{AlH}_3)_n$.

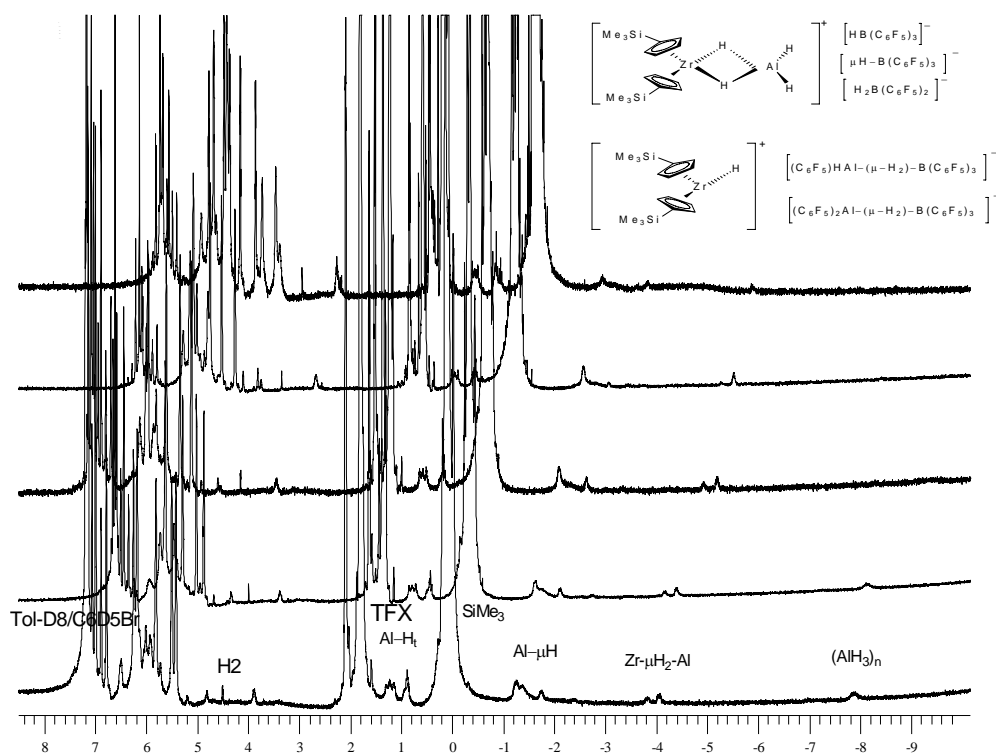


Figura 1. Espectros de RMN de ^1H del $[(\text{Cp}')_2\text{ZrH}(\mu\text{-H}_2)\text{AlH}_2]_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Tol- $\text{D}_8/\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}/\text{TFX}$, 300MHz) a temperatura variable desde -50°C hasta 30°C con una relación 1:1 (Zr : B).

El espectro de RMN de ^{19}F de $(\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4)_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ en Tol- $\text{D}_8/\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}/\text{TFX}$ a temperatura variable (Fig. 2) mostró tres juegos de señales principales, además de las señales del exceso de activador $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, las cuales se encuentran asignados en el espectro de la figura 2. El espectro de RMN de ^{11}B en Tol- $\text{D}_8/\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}/\text{TFX}$ a temperatura variable desde -50°C hasta 0°C de $[(\text{Cp}')_2\text{ZrH}(\mu\text{-H}_2)\text{AlH}_2]_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ en relación 1:1 (Zr:B) mostró dos señales mayoritarias, en -10.0 y -16.0 ppm, que corresponderían a acoplamientos B- H_2 y B-H, para aniones del tipo $[\mu\text{H}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y $[\mu\text{-HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ respectivamente. De los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{11}B se puede tener indicios de la presencia de diferentes contra-aniones estabilizantes, y por lo menos dos especies catalíticamente activas (catión heterobimetálico y monometálico). Las reacciones de polimerización con el sistema catalítico en estudio, fueron llevadas a cabo a -10°C , 25°C y 50°C en relación 1:1, 1:3 y 1:10 (Zr:B) con la finalidad de poder relacionar las especies activas con las estructuras propuestas a los espectros de RMN de ^{19}F y ^{11}B .

Las condiciones y resultados de las reacciones de polimerización se presentan 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 Tm °C
1	1 : 1	-10	1.6	186	*	*	133.3
2	1 : 1	25	1.6	160	158000	4.4	134.6
3	1 : 3	25	1.6	500	749000	3.4	136.5
4	1 : 3	50	5.4	1767	198794	2.4	137.0
15	1 : 10	50	1.6	6559	410108	2.4	138.6

*No se realizó la caracterización

2.7 Atmosferas de Etileno, TIBA (0.5ml por cada 200 ml de isooctano), tiempo de reacción 30 min.

Los resultados obtenidos en las polimerizaciones (Tabla 1) mostraron como era de esperar que a mayor temperatura y concentración de co-catalizador la actividad se incrementa, al igual que el peso molecular.

5. Conclusiones

De acuerdo a los estudios de caracterización por RMN de ¹⁹F y ¹¹B, se puede afirmar que el sistema catalítico presenta mayor actividad, cuando existe mezcla de especies con acoplamientos BH₂ y BH, es decir, contra-aniones del tipo BH₂ puenteado $[(C_6F_5)_2H_2Al-\mu H_2-B(C_6F_5)_2]^-$ y terminal $[H_2B(C_6F_5)_2]^-$ y contra-aniones $[(C_6F_5)_3BH]^-$ en equilibrio con el puenteado $[(C_6F_5)_3B-\mu H_2-B(C_6F_5)_3]^-$. El catión de la especie activa puede ser una mezcla de especies monometálica y heterobimetálica, debido a la facilidad de liberación de la parte AlH₃ de la especie heterobimetálica (especie observada por RMN de ¹H, Fig. 1).

6. Referencias

1. a) Etkin N.; Stephan D. W. *Organometallics*, , **1998**, 17, 763. b) Khan K.; Raston C.; McGrady J. E.; Skelton B. W.; White A. H. *Organometallics*, **1997**, 16, 3252.
2. R. González, J. Chai, R. Charles, O. Pérez, S. Kniajanski y S. Collins,

Organometallics, **2006**, 25, 5366.