



**Universidad Rey Juan Carlos**

**Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología**



**INGENIERO QUÍMICO**

**Curso Académico 2004/2005**

**Proyecto de investigación**

**SÍNTESIS DE NUEVOS CATALIZADORES DE  
METALOCENO SELECTIVOS Y APLICACIONES EN  
POLIMERIZACIÓN**

**Autor: Jorge Sánchez Fontao**

**Directores: Andrés Garcés Osado**

**Sanjiv Prashar**

## **AGRADECIMIENTOS**

Doy las gracias a mis directores, el Dr. Andrés Garcés Osado y el Dr. Sanjiv Prashar, por la dedicación y los consejos dados durante la elaboración de este Trabajo Fin de Carrera.

Así mismo, agradezco las colaboraciones y ayudas de la Dr. Carmen Forcé Redondo del CAT para la caracterización de los compuestos, del Dr. Santiago Gómez Ruiz en la realización de los ensayos de polimerización, y de D. Manuel López de Repsol-YPF por la caracterización de los polímeros obtenidos.

Por último, agradezco todos los apoyos de mi familia.



# ÍNDICE

1. RESUMEN.....	5
2. INTRODUCCIÓN.....	7
2. 1. CATÁLISIS ZIEGLER-NATTA.....	8
2. 1 .1. CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA CONVENCIONALES, HETEROGÉNEOS O ESTEREOREGULAE SÓLIDOS.....	10
2. 1 .2. CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA HOMOGÉNEOS O ESTEREOREGULARES SOLUBLES.....	11
2. 2. CATALIZADORES DE METALOCENO.....	12
2. 2. 1. ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS METALOCENOS.....	14
2. 2. 2. EFECTO DEL PUENTE ANSA SOBRE LA QUÍMICA DE LOS METALOCÉENOS.....	15
2. 2. 3. POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS ESTEREOESPECÍFICAS: CATALIZADORES SINGLE-SITE.....	16
2. 2. 4. PAPEL DEL COCATALIZADOR: SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE ALUMINOXANOS.....	18
2. 2. 5. ANTECEDENTES DE ANSA-TITANOCENOS.....	21
2. 3. POLÍMEROS: MERCADO ACTUAL Y ESTRUCTURA GENERAL. TIPOS, APLICACIONES Y MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DEL POLIETILENO.....	25
2. 3. 2. ESTRUCTURA GENERAL.....	25
2. 3. 3. TIPOS Y APLICACIONES DEL POLIETILENO.....	26
2. 3. 4. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE POLIETILENO.....	28
3.OBJETIVOS.....	29
4. METODOLOGÍA.....	30
4. 1. CONDICIONES DE TRABAJO.....	30
4. 1. 1. CONDICIONES GENERALES.....	30
4. 1. 2. ESPECTROSCOPIA RMN.....	33
4. 1. 3. POLIMERIZACIÓN DE ETILENO.....	33
4. 1. 4. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN DE GELES.....	35
4. 2. SÍNTESIS DE LIGANDOS Y COMPLEJOS METÁLICOS.....	36
4. 2. 1. ESQUEMA DE SÍNTESIS.....	36
4. 2. 2. SÍNTESIS DE PRECURSORES.....	40
4. 2. 3. SÍNTESIS DE LIGANDOS.....	42
4. 2. 4. SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS.....	43
4. 3. POLIMERIZACIÓN DE ETILENO. CÁLCULOS EXPERIMENTALES.....	45




---

5. RESULTADOS.....	47
5. 1. LIGANDOS ANSA-CICLOPENTADIENILO.....	47
5. 1. 1. SÍNTESIS DE LIGANDOS ANSA-CICLOPENTADIENILO.....	47
5. 1. 2. CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS ANSA-CICLOPENTADIENILO.....	49
5. 2. COMPLEJOS ANSA-TITANOCENOS.....	50
5. 2. 1. SÍNTESIS DE COMPLEJOS ANSA-TITANOCENOS.....	50
5. 2. 2. CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS ANSA-TITANOCENOS.....	53
5.3. POLIMERIZACIÓN DE ETILENO.....	60
5. 3. 1. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	60
5. 3. 2. PESOS MOLECULARES Y POLIDISPERSIDAD.....	60
6. CONCLUSIONES.....	64
7. BIBLIOGRAFÍA.....	66

---

---

## ABREVIATURAS

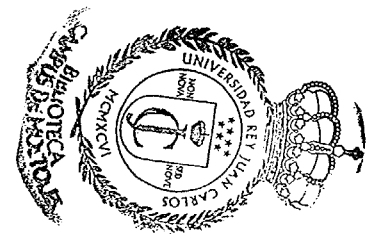
- Å	Amstrong
- atm	Atmósfera
- <sup>i</sup> Bu	Isobutilo
- <sup>n</sup> Bu	N-butilo
- <sup>t</sup> Bu	Tercbutilo
- ° C	Grados centígrados
- CAT	Centro de Apoyo Tecnológico
- CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
- cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
- Cp	Ciclopentadienilo
- col	Colaboradores
- EPR	<i>Ethylene Propylene Rubbers</i> (Elastómeros de Propileno y etileno)
- Et	Etilo
- g	Gramo
- GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> (Cromatografía de Permeación de Geles)
- h	Horas
- HDPE	<i>High Density Polyethylene</i> (Polietileno de Alta Densidad)
- Kg	Kilogramo
- L	Ligando
- LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i> (Polietileno de Baja Densidad)
- LLDPE	<i>Linear Low Density Polyethylene</i> (Polietileno Lineal de Baja Densidad)
- m	Multiplete
- M	Molaridad
- MAO	Metilaluminoxano
- mbar	Milibares
- Me	Metilo
- mg	Miligramos
- mL	Mililitro
- MHz	Megahertzios
- min	Minuto
- MPa	Megapascal
- P.E.	Punto de ebullición

---

- P.F.	Punto de fusión
- PE	Polietileno
- PFTE	Politetrafluoroetileno
- Ph	Fenilo
- ppm	Partes por millón
- <sup>i</sup> Pr	Isopropilo
- R	Radical
- RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
- RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 desacoplado a protón
- rpm	Revoluciones por minuto
- s	Singlete
- SPS	<i>Syndiotactic Polystyrene</i> (Poliestireno sindiotáctico)
- T <sub>amb</sub>	Temperatura ambiente
- T <sub>m</sub>	Toneladas métricas
- TMA	Trimetilaluminio
- THF	Tetrahidrofurano
- UHMWPE	<i>Ultra High Molecular Weight Polyethylene</i> (Polietileno de Peso Molecular Ultra Alto)
- ULPE	<i>Ultra Linear Polyethylene</i> (Polietileno Ultra Lineal)
- URJC	Universidad Rey Juan Carlos
- δ	Desplazamiento químico
- η	Enlace hapto
- μmoles	Micromoles
- σ:	Enlace sigma

---

# 1. RESUMEN



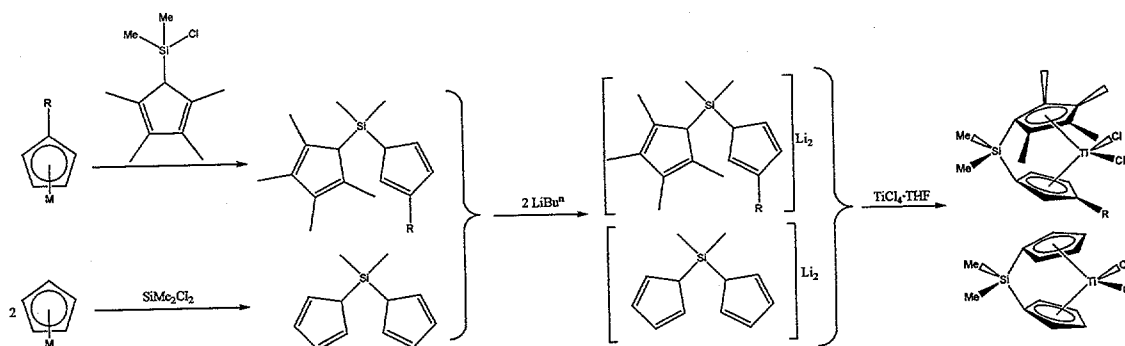


# 1. RESUMEN

Este Trabajo Fin de Carrera describe la realización de un proyecto de investigación dedicado a la síntesis y caracterización de nuevos complejos de metalloceno a partir de ligandos *ansa* asimétricos para aplicarlos posteriormente como catalizadores en la polimerización de etileno.

En primer lugar, se realiza una revisión general sobre la catálisis Ziegler-Natta, abordando los principales problemas que presentan sus distintos tipos: homogénea y heterogénea. Dentro de la familia de catalizadores Ziegler-Natta homogéneos destacan los *ansa*-metallocenos que por sus características estereoselectivas permiten producir polímeros con determinadas propiedades. Por ello, también se tratan aspectos relacionados con su estructura, el papel que juega en los procesos de polimerización de olefinas y los antecedentes más significativos de los *ansa*-metallocenos de Ti o *ansa*-titanocenos, que son el objeto de estudio de esta investigación. Además, se comentan diversos temas relacionados con los polímeros, ya que constituyen el principal campo de aplicación de los catalizadores de metalloceno.

A continuación, se explican los objetivos propuestos y la metodología de trabajo seguida. Se ha investigado la síntesis de una serie de ligandos *ansa*-bis(ciclopentadienilo) sustituidos asimétricamente para posteriormente generar nuevos complejos *ansa*-titanocenos con simetría  $C_1$  y estudiar su aplicación como catalizadores en la polimerización de etileno. Para comparar los resultados obtenidos, se ha preparado un complejo *ansa*-titanoceno con simetría  $C_{2v}$  como modelo de referencia. Todos los compuestos preparados se han caracterizado mediante técnicas de espectroscopía RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C\{^1H\}$ .



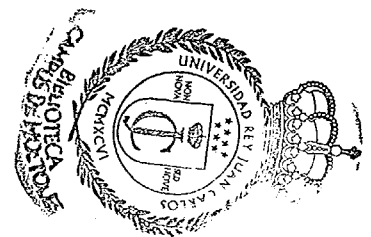
Esquema 1. Resumen de síntesis de complejos *ansa*-titanocenos



Los ensayos de polimerización se han realizado para varias relaciones Al:Ti, determinándose la actividad de los distintos catalizadores, los pesos moleculares de los polímeros obtenidos y sus polidispersidades.

Finalmente, se discuten las observaciones realizadas en el transcurso de la síntesis y los resultados obtenidos tanto en la caracterización de los compuestos como en los ensayos de polimerización llegando a una serie de conclusiones. La adición de reactivos en la preparación de los *ansa*-titanocenos y su posterior purificación son etapas críticas en la preparación de estos compuestos. La actividad catalítica, los pesos moleculares y la polidispersidad disminuye cuanto menos sustituidos están los compuestos o menor sea el volumen que ocupe sus sustituyentes. Los valores de pesos moleculares y polidispersidad obtenidos son característicos de catalizadores *single-site*.

## 2. INTRODUCCIÓN



## 2. INTRODUCCIÓN

Uno de los campos de estudio de la Química Organometálica son los compuestos de metaloceno para aplicarlos como catalizadores en los procesos de polimerización de  $\alpha$ -olefinas

Un catalizador se define como una sustancia capaz de alterar una reacción química desde el punto de vista cinético pero sin intervenir en la termodinámica, es decir, sin modificar la energía Gibbs total del sistema o en definitiva, el equilibrio químico. Existen diferentes tipos de catálisis según la fase en la que se encuentren:

- **Catálisis homogénea:** todos los reactivos y productos en la reacción química, incluido el catalizador, se encuentran en la misma fase, que por lo general suele ser líquida. En este caso, al no existir etapas físicas de transporte que den lugar a gradientes de concentración y/o temperatura, y ser idénticos todos sus centros activos, el mecanismo de la reacción es sencillo y la eficacia y selectividad del catalizador son altas. Sin embargo, la recuperación del catalizador es difícil y conlleva grandes costes de operación, en especial cuando el precio del metal es elevado.
- **Catálisis heterogénea:** el catalizador se presenta en fase distinta a los reactivos y productos y es generalmente insoluble, por lo que su recuperación es sencilla. La resistencia térmica de estos catalizadores es muy alta por lo que las reacciones químicas pueden llevarse a cabo a las máximas temperaturas que permite el equilibrio químico. Estas dos ventajas permiten que la industria haga un uso generalizado de este tipo de catalizadores.

Sin embargo, la catálisis heterogénea y su mecanismo son fenómenos complejos en los que se observan distintas constantes de velocidad según la posición del centro activo. Por este motivo, al principio las selectividades eran bajas pero se han mejorado con técnicas superficiales y optimizaciones que mejoran la granulometría del catalizador aunque siguen apareciendo algunos problemas referentes a la desactivación del metal y entre los cuales se consideran la sinterización, el envenenamiento y el ensuciamiento como los más generales.

Los metalocenos son complejos metálicos que actúan como catalizadores homogéneos muy activos en la polimerización de olefinas. En muchas ocasiones, su estructura se relaciona directamente con la actividad catalítica, el peso molecular, la microestructura del monómero o la distribución de pesos moleculares del polímero. El diseño del medio de coordinación de estos

---

catalizadores puede ser capaz de controlar todas estas propiedades en los polímeros, y como consecuencia, mejorar y diseñar a medida los materiales plásticos que se obtienen a partir de ellos, lo cual resultaría imposible para los catalizadores heterogéneos.

Numerosas investigaciones situadas en este campo tratan de fijar los catalizadores de metaloceno a soportes sólidos para heterogeneizarlos, como la sílice, lo que conlleva a sumar las importantes ventajas que tienen estos catalizadores homogéneos con las facilidades que aporta la catálisis heterogénea.

Los propósitos de este Trabajo son sintetizar y caracterizar nuevos complejos *ansa* de metalocenos del grupo 4 (en concreto, compuestos de Ti o *ansa*-titanocenos) y estudiar su aplicación como catalizadores en la polimerización de polietileno, ya que se trata del material plástico más extendido.

Esta Introducción trata en primer lugar la catálisis Ziegler-Natta como precursora de los catalizadores de metaloceno y distingue dos grupos: heterogéneos y homogéneos. En segundo lugar, se profundiza en los complejos de metaloceno, describiendo su estructura y sus efectos, los papeles que juegan el catalizador y el cocatalizador durante la polimerización, y enumerando algunos antecedentes de *ansa*-titanocenos. Y finalmente, el último apartado trata de los polímeros, haciendo hincapié en el polietileno, y se comentan aspectos del mercado actual, la estructura general de los polímeros y los tipos, aplicaciones y métodos industriales de producción del polietileno.

### **2.1. CATÁLISIS ZIEGLER-NATTA**

Aproximadamente 15 millones de toneladas de polietileno y polipropileno se producen anualmente en la industria química utilizando catalizadores Ziegler-Natta. Estos catalizadores iniciaron su desarrollo con el uso de derivados solubles de titanio y aluminio en la polimerización de olefinas a cargo de Ziegler y Natta en 1955 (*Natta y col., 1955; Ziegler y col., 1955*), ambos premios Nobel en 1963.

Los compuestos de metaloceno se engloban dentro de los catalizadores Ziegler-Natta. Su desarrollo comenzó en los años 50 con el descubrimiento del ferroceno por Pauson y Miller (*T.J. Keely y col., 1951; S.A. Miller y col., 1952*) y su preparación, por Wilkinson (*G. Wilkinson, 1952*).

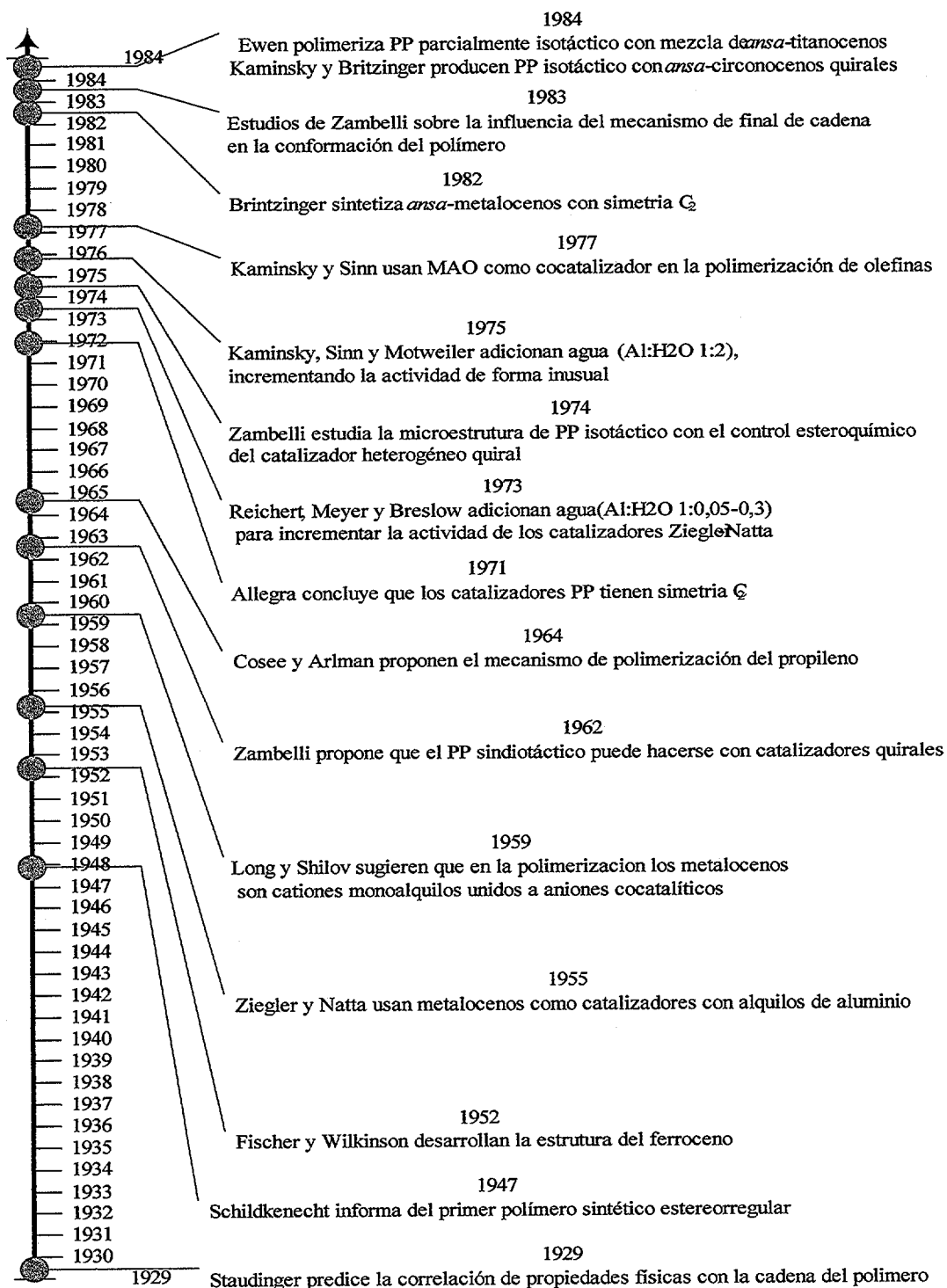


Figura 1. Cronograma de las investigaciones en el campo de los metalocenos

El periodo comprendido entre 1961-1981 constituye la edad de oro de la catálisis pero no fue hasta mediados de los años 80, cuando Kaminsky y Brintzinger obtuvieron grandes resultados al

---

polimerizar etileno y propileno con complejos derivados de  $[ZrCp_2Cl_2]$  en presencia del MAO  $[AlO(Me)]_x$  como iniciador.

En 1984, Brintzinger sintetizó uno de los primeros complejos *ansa*-circonoceno. El término *ansa* hace referencia a la existencia de un puente entre los anillos ciclopentadieno del complejo (F.R.W.P. Wild y col., 1985). Este mismo autor publicó en 1989 la síntesis de complejos *ansa*-metalocenos sustituidos del grupo 4 (H. Kranledar y col., 1990). Esto dio lugar al inicio de la producción de polipropileno isotáctico y desmontó la hipótesis de Ziegler que afirmaba que la estereorregularidad de un polímero se debía a un fenómeno superficial del catalizador (C. Ziegler, 1955). Este descubrimiento llevó a la conclusión de que se pueden obtener polímeros con distintos tipos de tacticidad según los requerimientos estéricos que los ligandos imponen a la coordinación de la olefina.

En la figura 1 se muestra el desarrollo de las investigaciones científicas más importantes en lo referente a la catálisis Ziegler-Natta y a los complejos de metaloceno.

### 2. 1 .1. CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA CONVENCIONALES, HETEROGÉNEOS O ESTEREOREGULARES SÓLIDOS

Los primeros catalizadores Ziegler-Natta constituían un sistema formado por dos componentes: un compuesto (haluro, alcóxido, alquilo o derivado de arilo) de metales de transición de los grupos 4-8 y un alquilo o haluro de metales de los grupos 1-3. El sistema más común era el formado por compuestos metálicos (Ti, Zr) y alquilos de aluminio ( $AlEt_3$ ,  $Al-^iBu_3$ ,  $AlEt_2Cl$ ,  $AlEtCl_2$ ,  $AlEt_2OR$ ), como por ejemplo, una mezcla soluble de  $TiCl_3$  y  $Et_2AlCl$ . Este tipo de catalizadores proporcionaron por primera vez control estereoquímico sobre la polimerización de olefinas.

Los sistemas catalíticos convencionales Ziegler-Natta son sistemas heterogéneos y tienen un gran interés industrial aunque presenten diversos inconvenientes como la no-uniformidad de sus centros activos y que son en gran parte responsables de proporcionar distribuciones de peso molecular muy grandes.

La segunda generación de catalizadores Ziegler-Natta fue desarrollada en los años 70. Estos sistemas soportados consisten en una mezcla ternaria  $MgCl_2$ /base de Lewis/ $TiCl_4$  como catalizador y un alquilo de aluminio/ácido de Lewis como cocatalizador. Son altamente activos y estereoespecíficos. El catalizador soportado- $MgCl_2$  simplificó el proceso de polimerización y

revolucionó el desarrollo para la producción comercial de polietileno lineal y polipropileno isotáctico.

Los catalizadores convencionales o también llamados estereorregulares sólidos presentan al menos tres problemas:

1. Los polímeros estereorregulares se forman con un buen control de la estereogeometría pero los valores estimados de sus propiedades no se aproximan todavía a sus límites más altos.
2. El catalizador sólido incorporado durante la fase de crecimiento del polímero actúa como contaminante siendo necesario un paso de purificación adicional durante el proceso de polimerización.
3. Los catalizadores en estado sólido ofrecen varios centros activos de polimerización debido a las diferencias en su estructura.

### 2.1.2. CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA HOMOGÉNEOS O ESTEREOREGULARES SOLUBLES

La polimerización de olefinas sufrió una nueva evolución con el desarrollo de los catalizadores Ziegler-Natta homogéneos. El primero, descubierto por Breslow-Newburg y Natta en 1957 de forma independiente, fue  $TiCp_2Cl_2$  activado con  $AlR_2Cl_2$  (*D.S. Breslow y col., 1957; G. Natta y col., 1957*). Este sistema presentaba bajas actividades pero la adición de pequeñas cantidades de agua al principio, y el descubrimiento del cocatalizador MAO después consiguió incrementarlas.

Los catalizadores homogéneos Ziegler-Natta estereorregulares solubles ofrecen las siguientes soluciones a los problemas presentados por los catalizadores sólidos:

1. El menor tamaño del centro activo y de sus moléculas asociadas favorece el crecimiento de las cadenas, lo que no ocurre con los catalizadores sólidos porque permiten formar estructuras helicoidales regulares de forma natural
2. Los catalizadores solubles permiten la síntesis de polímeros sin la presencia de agentes catalíticos que lo contaminen, posibilitando la eliminación de pasos adicionales de limpieza.
3. Los centros activos de los catalizadores solubles ofrecen la misma estructura, produciendo polímeros más homogéneos.

## 2.2. CATALIZADORES DE METALOCENO

Los catalizadores de metalloceno pertenecen al grupo de los catalizadores homogéneos Ziegler-Natta y se consideran del tipo *single-site* porque todos sus centros activos son idénticos. Estos sistemas catalíticos se caracterizan por tener un centro activo constituido por un átomo metálico (Zr, Ti, Hf, Sc, Th, Nd, Yb, Y, Lu, Sm), un cocatalizador (MAO) y un sistema de ligando (Cp). Los catalizadores de metalloceno han llegado a constituir una importante tecnología para la industria mundial de los polímeros.

La industria de las poliolefinas comenzó hace más de 40 años y su volumen de producción ha crecido mucho desde entonces, en parte gracias a la tecnología de catálisis Ziegler-Natta. Es muy probable que la irrupción de los metallocenos convierta a estos catalizadores en los más demandados para la industria tal y como puede observarse a tenor de los resultados presentados en la tabla 1, donde se estima la demanda de poliolefinas catalizadas por metallocenos para dentro de 100 años (*J. van Reenen, 1999*).

	2000	2005	2101
<b>PE</b>	10.000	20.000	40.000
<b>PP y sPP</b>	1.500	7.000	20.000
<b>EPR</b>	150	200	400
<b>SPS</b>	80	150	300
<b>Olefinas cíclicas</b>	30	60	100

**Tabla 1. Demanda anual de polímeros mayoritarios en Tm·10<sup>3</sup>**

Inicialmente, las actividades de los catalizadores de metalloceno eran bajas, carecían de estereoespecificidad para la polimerización y sus vidas eran cortas, aunque provocaran una baja distribución de pesos moleculares. A causa de esto, los metallocenos no tuvieron mucho interés para la industria durante 20 años. Sin embargo, y con motivo de los descubrimientos de los años 80, se incrementó la actividad de este tipo de sistemas catalíticos superando a sus homólogos heterogéneos, no solo porque mejoran la eficiencia y productividad, sino también porque también facilitan la retirada del catalizador, reduciendo los costes de operación y mejorando la calidad de los polímeros ya que la concentración del catalizador es demasiado baja para afectar a sus propiedades o contaminarlo.

Además, las características propias de los metallocenos hacen posible que la industria química diseñe y produzca polímeros con las estructuras deseadas, lo que anima a las compañías a invertir y comercializar los metallocenos para la producción de poliolefinas.





La primera compañía que adoptó el uso de catalizadores de metalloceno como solución para la producción de LLDPE fue Exxon a través del proceso Exxpol. La capacidad de producción comercial de poliolefinas a través del uso de catalizadores de metalloceno ha crecido notablemente y en la tabla 2 se muestran las capacidades de producción mundial con metallocenos de los materiales plásticos más demandados para las compañías más importantes (J. Baker, 1993).

Compañía	Origen	Año de Comercialización	Capacidad Tm/año
<b>POLIETILENO</b>			
Dow	EE.UU.	1993	50.000
Exxon	EE.UU.	1995	100.000
Mitsui	Japón	1995	100.000
Mitsubishi	Japón	1994	100.000
Union Carbide	EE.UU.	1995	300.000
<b>POLIPROPILENO</b>			
Chisso	Japón	-	20.000
Exxon	EE.UU.	1996	100.000
Hoechst	U.E. (Alemania)	1995	100.000
Mitsui Toatsu	Japón	1994-1995	75.000-100.000

**Tabla 2. Capacidad producción mundial de poliolefinas con metallocenos**

Pero los catalizadores de metalloceno también presentan algunas desventajas. Las actividades de estos catalizadores son muy dependientes de la relación aluminio/metalo y requieren grandes cantidades de MAO para poder aumentarlas, lo que encarece los costes de operación del proceso y por tanto, el precio final del producto. Además, un exceso de MAO genera muchas cenizas en el producto final y provoca la desactivación del catalizador porque forma productos secundarios capaces de reaccionar con los complejos metálicos. Otras desventajas que limitan la productividad es la rápida desactivación del catalizador a altas temperaturas, cuyo mecanismo aún no se conoce, o el estricto control necesario de las condiciones de reacción debido a que durante los primeros instantes de la reacción química se producen pequeños cambios que pueden provocar cambios estructurales más grandes. Por ello, se estudian alternativas libres de MAO como los sistemas alquilo de metalloceno catiónicos del grupo 4 (R.F. Jordan y col., 1986), conocidos como catalizadores *uni*-componente. La sensibilidad al aire y a la humedad y

la no-tolerancia a monómeros que contengan heteroátomos son otras de las limitaciones de los catalizadores de metaloceno.

Por consiguiente, los catalizadores de metaloceno aventajan a los catalizadores heterogéneos de Ziegler-Natta porque presentan ventajas tales como altas actividades o el control estereorregular. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos son menos costosos, lo que les permite competir a sus poliolefinas en precio.

### 2.2. 1. ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS METALOCENOS

El término metaloceno se refiere tradicionalmente a un complejo organometálico con dos ligandos Cp y que puede tener otros ligandos adicionales como alquilos o haluros.

Los metalocenos se conoce para todos los metales de transición y un gran número de metales principales. Su estructura puede ser tipo sándwich, como en el caso del ferroceno, o en cambio, los anillos Cp pueden formar un ángulo con el centro metálico, del orden de 130° (Figura 2).

El centro metálico dispone de orbitales  $d^0$  para coordinarse con los ligandos ciclopentadieno por medio de enlaces  $\eta^5$ -Cp y a los haluros, con enlaces  $\sigma$ -X.

La presencia de los anillos Cp puede provocar reacciones laterales que interfieren durante la polimerización. La aparición de un puente interanular entre ambos Cp impide que roten y reduce su reactividad. El uso de estos sistemas rígidos en los complejos de metaloceno, conocidos como *ansa*-metalocenos, mejora la actividad catalítica y la selectividad.

Los átomos de carbono del ligando pueden presentar sustituyentes alquilos, arilos o sililos que varíen el tamaño y la forma del anillo, modificando las distancias Cp-metal y los ángulos Cp-metal-Cp. Estas modificaciones en la estructura del complejo influyen sobre la actividad del catalizador y en el tamaño del monómero coordinado y repercute en el polímero que se obtiene. Los efectos provocados son los siguientes:

- a) El aumento de tamaño de la olefina coordinada desestabiliza su coordinación al metal debido a los impedimentos estéricos y energéticos, lo cual favorece la posterior inserción de la olefina
- b) Un enlace metal-alquilo no muy estable favorece la inserción de la olefina y depende de la naturaleza del aquilo.

- c) Los anillos Cp son buenos dadores de electrones que reducen la carga positiva del metal, fortaleciendo el enlace metal-ligando y debilitando el enlace metal-alquilo, lo que favorece la inserción y perjudica la estabilización de la olefina coordinada.

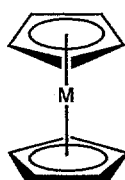
### 2. 2. 2. EFECTO DEL PUENTE ANSA SOBRE LA QUÍMICA DE LOS METALOCÉNOS

El ligando Cp puede funcionar como soporte que limita el espacio del metal y puede modificarse para influir en sus propiedades electrónicas, como en el caso de incluir un puente interanular entre dos anillos Cp. En este apartado se exponen los efectos que provoca el puente *ansa* sobre la geometría del metaloceno y su reactividad en los procesos de polimerización (P.J. Shapiro 2002):

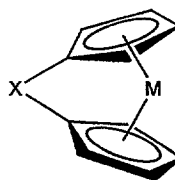
#### a) Efecto del puente sobre la geometría

Un puente interanular genera las siguientes distorsiones sobre la geometría normal o tipo sándwich de un metaloceno:

- Desviaciones en la coordinación ideal  $\eta^5$  del metal con el anillo.
- Tensiones en los enlaces de los anillos dependiendo de la longitud y de las propiedades geométricas del puente.
- Desviaciones del metal de una línea imaginaria que conecta los centros de los anillos Cp.



Estructura normal o tipo sandwich



Estructura ansa

**Figura 2. Geometrías de metalocenos**

#### b) Efecto del puente sobre la reactividad

Las formas de los metalocenos sin puente producen únicamente polímeros atácticos mientras que los *ansa* son capaces de controlar su tacticidad (H.H. Brintzinger y col., 1995). Ello ha permitido relacionar la actividad catalítica y la estereoespecificidad con la estructura de los catalizadores.



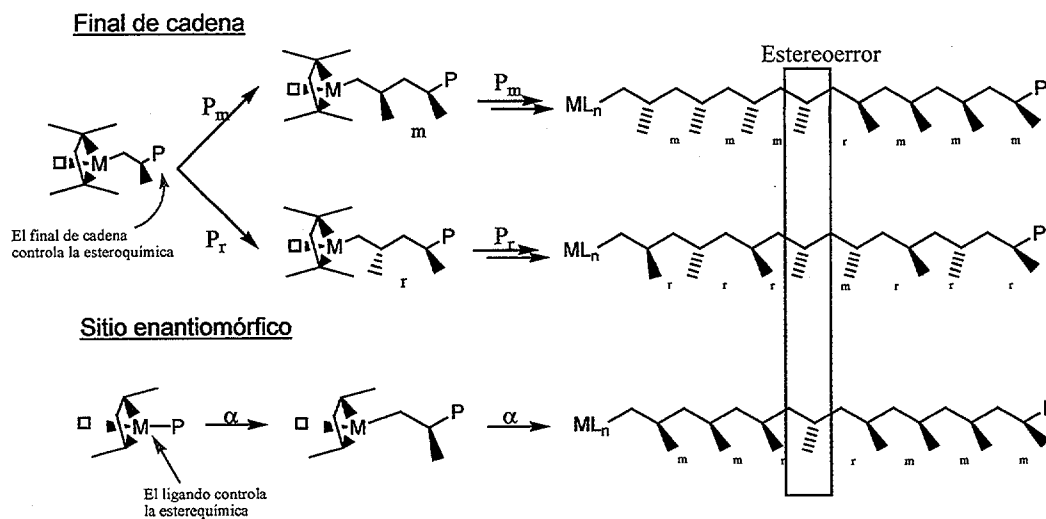
### 2. 2. 3. POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS ESTEREOESPECÍFICAS: CATALIZADORES *SINGLE-SITE*

Los catalizadores *single-site* presentan las mismas propiedades en todos sus lugares activos y se diferencian de los catalizadores heterogéneos en que son sistemas bi-componentes donde el cocatalizador protege al centro activo de las influencias electrónicas y estéricas de la red cristalina del polímero, lo que disminuye la distribución de pesos moleculares y los productos no deseados. Por el contrario, el centro activo de los catalizadores heterogéneos o *multi-site* se encuentra sobre la superficie de la red del polímero, ocupando una gran variedad de lugares distintos, por lo que la polimerización que tiene lugar está muy influenciada por el entorno.

Hoy en día, la síntesis de catalizadores con ligandos de grupos sustituyentes diferentes permite realizar un diseño a medida del entorno del metal y los catalizadores *single-site* son capaces de controlar el peso molecular, su distribución, la incorporación del monómero y la estereoquímica de un polímero, lo cual es imposible para un catalizador heterogéneo convencional. A pesar de que su implementación en fase disuelta es poco práctica, los catalizadores *single-site* pueden heterogeneizarse uniéndose a un soporte sólido.

Los mecanismos que controlan las interrelaciones entre la estructura de los ligandos y la cadena principal del polímero son: el **control del grupo final de cadena** y el **control enantiomórfico del sitio activo** y ambos son los responsables de modificar la estructura del polímero y por lo tanto, de modificar sus propiedades.

Durante la etapa de crecimiento del polímero, su cadena permanece unida al metal cuando se incorpora un monómero y de este modo, el centro estereogénico influye sobre la estereoquímica en la adición de los siguientes. Se entiende por centro estereogénico al átomo del polímero con la propiedad de dar lugar a compuestos estereoisómeros (no necesariamente enantiómeros) si se intercambian sus uniones. Cuando esta influencia es significativa, se denomina **control del grupo final de cadena** del polímero y es un modo de regulación estereoquímica. En raras circunstancias, más de un centro estereogénico del polímero puede actuar significativamente en la estereorregulación. Cuando el conjunto de ligandos es quiral y anula la influencia del final de cadena del polímero, el mecanismo de dirección estereoquímica se denomina **control enantiomórfico del sitio activo**. En el esquema 2 se representan ambos mecanismos.



Esquema 2. Mecanismos estereorregulares

En la figura 3 se aparecen las arquitecturas poliméricas más importantes obtenidas a través de los mecanismos anteriores. La técnica más útil para la determinación del tipo de tacticidad y del grado de estereorregularidad en los polímeros es la espectroscopía RMN de protón.

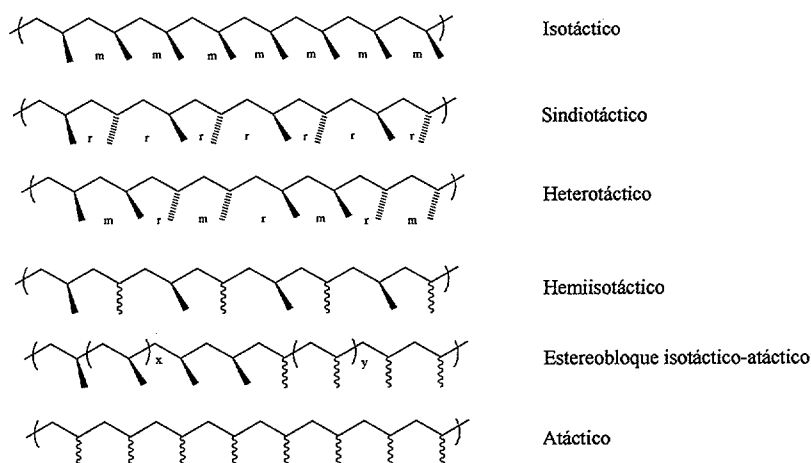


Figura 3. Tacticidades comunes

Tras numerosas investigaciones, se puede establecer una relación entre la simetría de los complejos catalizadores y la tacticidad de los polímeros obtenidos (J.A. Ewen, 1998). Los catalizadores de polimerización *single-site* presentan cinco simetrías principales que se representan en la figura 4.

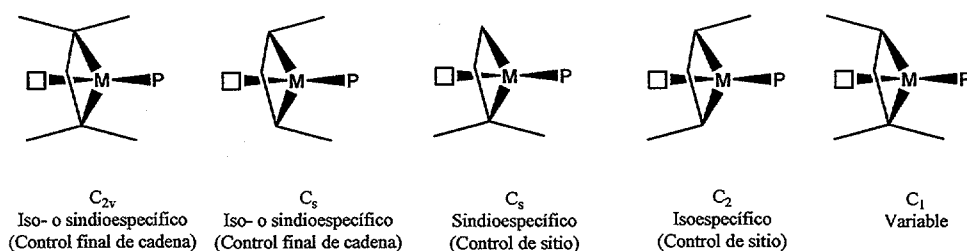
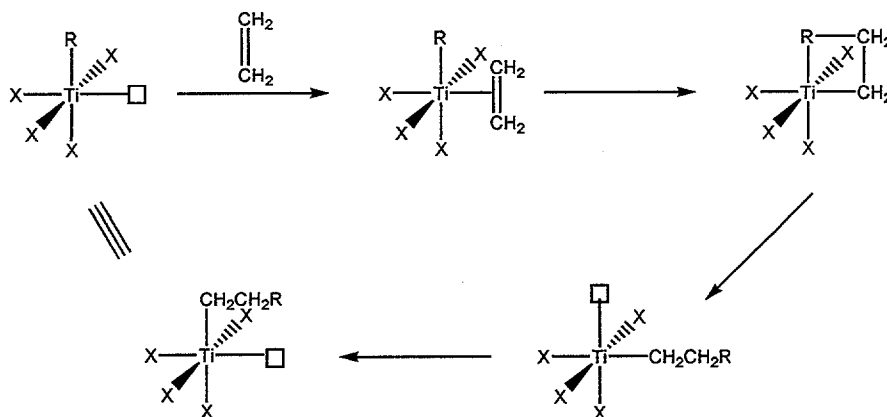


Figura 4. Clasificación general de simetría

Para explicar las polimerizaciones de olefinas se han propuesto distintos mecanismos de reacción. El mecanismo Cossee-Arlman (Cossee y col., 1964; J.E. Arlman, 1964) representado en el esquema 3 se propuso para explicar el mecanismo de catalizadores convencionales Ziegler-Natta pero también se aplica para los metallocenos.



Esquema 3. Mecanismo Cossee-Arlman

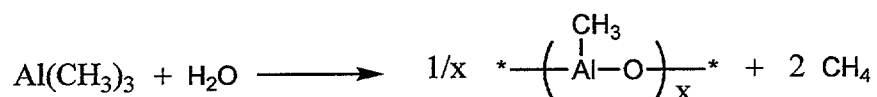
Sin embargo, para los modelos donde la especie activa es catiónica, el mecanismo Cossee-Arlman no puede explicarlo por lo que varios autores han propuesto otros mecanismos más completos como por ejemplo el mecanismo *trigger* (M. Ystenes, 1991) o el mecanismo de Brookhart-Green (M. Brookhart y col., 1998).

#### 2. 2. 4. PAPEL DEL COCATALIZADOR: SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE ALUMINOXANOS

El cocatalizador juega un papel clave en la actividad de los metallocenos. El metilaluminoxano MAO es el más utilizado porque es el aluminoxano de alquilo más efectivo y se sintetiza mediante la hidrólisis controlada de TMA. Estudios cinéticos indican que la mejora de la actividad se debe a un incremento de la constante de velocidad en la propagación de la cadena causada por los aniones aluminatos (J. Cihlář y col., 1980).

Otros complejos aniónicos, más voluminosos y con menor coordinación, son los boratos y su importancia ha crecido porque constituyen una alternativa al uso del MAO, cuyo precio es alto. Al margen de consideraciones económicas, el MAO presenta otros problemas ya que se trata de un compuesto muy tóxico e inflamable, que aumenta los riesgos de operación.

Los aluminoxanos son compuestos derivados de alquilo de aluminio y se caracterizan por el enlace Al-O-Al. El MAO es el aluminoxano más difícil de preparar pero también es el más reactivo y el cocatalizador más activo para los metalocenos. La síntesis de los aluminoxanos consiste en la correspondiente hidrólisis parcial controlada del alquilo de aluminio.



Existen diversos métodos para preparar aluminoxanos como la hidrólisis directa, el uso de agua cristalizada o los que incluyen la reacción de PbO con el aluminio de alquilo o la reacción entre un metoxialuminio con un cloruro de metilaluminio.

Actualmente, la determinación de las estructuras de los aluminoxanos es complicada porque depende de las condiciones de síntesis y de los métodos de aislamiento. En la figura 5 aparecen diversas estructuras de MAO propuestas por distintos autores.

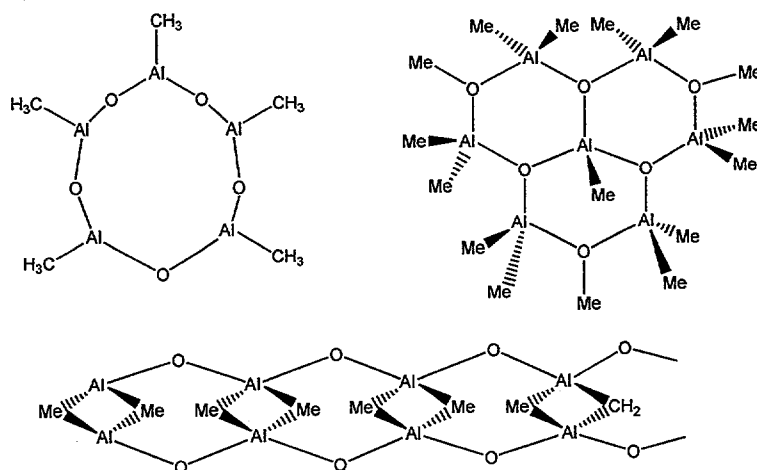


Figura 5

Estructura cíclica y lineal. (S.S. Ready, 1995)

Estructura  $[\text{Al}_7\text{O}_6(\text{CH}_3)_{16}]^-$  (J.L. Atwood, 1983)

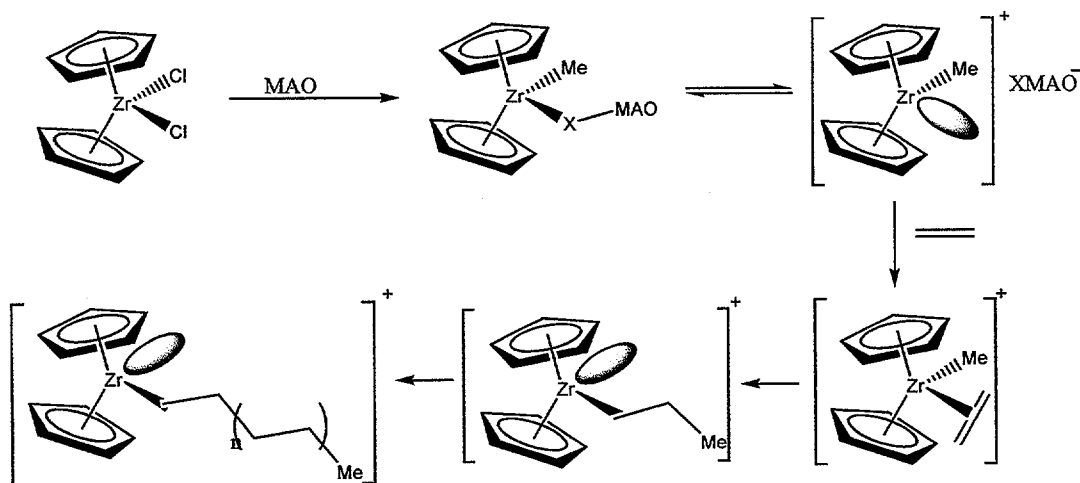


Los aluminoxanos son sólidos blancos pulverulentos que habitualmente se suministran disueltos en tolueno, lo que aumenta aún más su toxicidad e inflamabilidad. El MAO constituye una mezcla de muchos compuestos con pesos moleculares comprendidos entre 250 y 1.500 g/mol (D. Cam, 1990).

El mecanismo más aceptado que explica el papel del MAO durante la catálisis es el propuesto por Kaminsky (W. Kaminsky, 1992), pero hay otros propuestos por diversos autores como Gianneti, Chien o Giannini (E. Giannetti y col., 1985; J.W.C. Chien y col., 1990; D. Cam y col., 1992).

El MAO es muy reactivo frente al agua y al oxígeno, por lo que su primera función es eliminar pequeñas trazas de estos compuestos que son muy perjudiciales como consecuencia de la reactividad que presentan estos elementos con los grupos metilo de la especie catiónica del metaloceno en el momento de activarse. Posteriormente, MAO alquila al complejo metaloceno halogenado; la monometilación tiene lugar en segundos y un exceso de MAO conduce a especies dialquiladas. El complejo MAO toma el anión metilo, cloruro u  $OR^-$  del metaloceno, formando un anión  $AlL_4^-$ . De este modo, la forma catiónica  $L_2MMe^+$  es compensada como centro activo en la polimerización de olefinas. Otra función que puede cumplir el catalizador MAO es la reactivación de complejos inactivos.

En la esquema 4 aparece un ejemplo del derivado  $[ZrCp_2Cl_2]$  donde se muestra el papel que juega el cocatalizador en la polimerización de etileno según el mecanismo Kaminsky ya descrito.



Esquema 4. Polimerización etileno



## 2.2.5. ANTECEDENTES DE ANSA-TITANOCENOS

El primer complejo *ansa*-titanoceno fue preparado por Katz en 1970 (T. Katz y col., 1973)  $[\text{Ti}\{\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{Cl}_2]$  y hoy en día se conoce una gran variedad de complejos *ansa*-titanocenos según la sustitución en el anillo o en el puente interanular.

La mayor parte de compuestos contienen un puente de silicio y se preparan a partir del reactivo ciclopentadieno y el correspondiente diclorosilano. También existen complejos con puentes de carbono preparados a partir de compuestos precursores del fulveno, o con puentes de germanio cuya síntesis es similar a la de sus análogos de silicio

Por otra parte, los grupos sustituyentes en los ligando pueden variar mucho en cuanto a su naturaleza, posición o número.

Existen *ansa*-titanocenos no sustituidos en los ligandos Cp pero con puentes de carbono o silicio con sustituyentes simétricos  $[\text{Ti}\{\text{SiR}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{Cl}_2]$  (R = Me, Et) o con puentes cicloalquilo  $[\text{Ti}\{(\text{CH}_2)_n(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{Cl}_2]$  (n = 4-6) (I.E. Nifant'ev y col., 1991; S. Xu y col., 2001). Aunque también existen compuestos con puentes de silicio asimétricos como  $[\text{Ti}\{\text{CR}(\text{H})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{Cl}_2]$  (R = Me, <sup>t</sup>Bu),  $[\text{Ti}\{\text{SiMe}(\text{R})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{Cl}_2]$  (R = CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) (H. Köpf y col., 1974; A. Antiñolo, 2003)

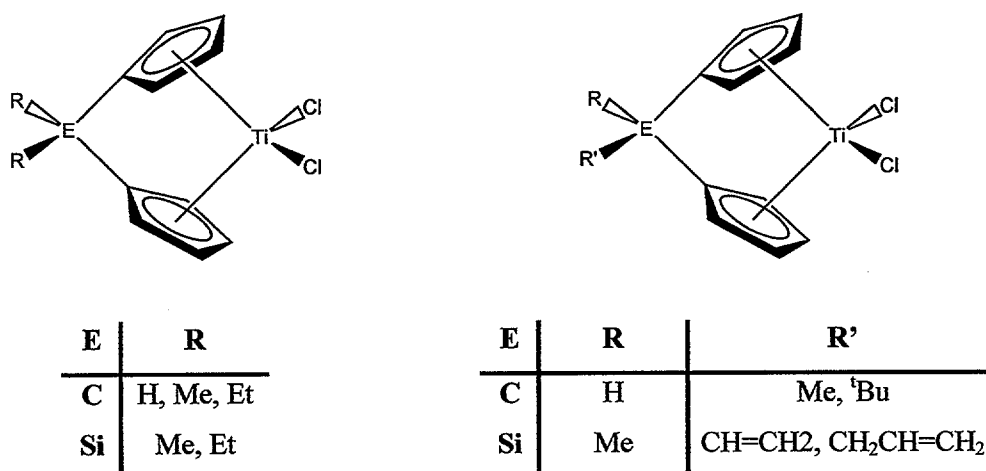
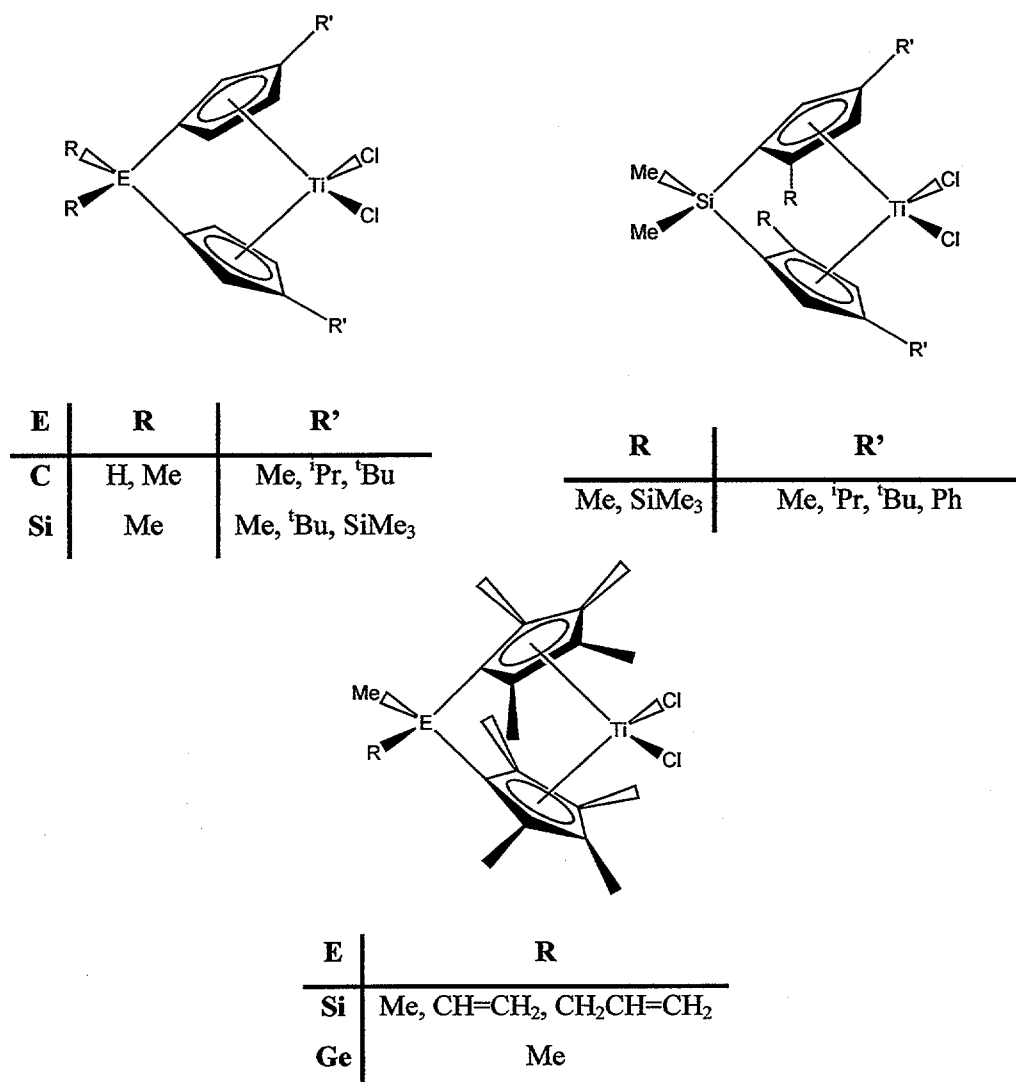


Figura 6. Antecedentes de *ansa*-titanocenos no sustituidos en el anillo

La incorporación de sustituyentes simétricos en los sistemas *ansa* Cp lleva a la posibilidad de obtener complejos *ansa*-metalocenos isómeros *meso* y *rac*. Sin embargo, solamente la forma *rac* es iso-específica en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas.

Los *ansa*-titanocenos pueden tener anillos Cp monosustituídos:  $[\text{Ti}\{\text{CR}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R}')_2\}\text{Cl}_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = {}^i\text{Pr}$ ,  ${}^t\text{Bu}$ ),  $[\text{Ti}\{\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R})_2\}\text{Cl}_2]$  ( $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ) (*H. Wiesenfeldt y col., 1989; I.F. Urazowski y col., 1997; T. Mise y col., 1989*); disustituídos:  $[\text{Ti}\{\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2[\text{SiMe}_3]\text{Bu}^t\text{-}2,4)_2\}\text{Cl}_2]$  (*S.T. Chacon y col., 1995*); o tetrasustituídos:  $[\text{Ti}\{\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$  (*P. Putzi y col., 1986*),  $[\text{Ti}\{\text{EMe}(\text{R})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$  ( $\text{E} = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$   $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) (*A. Atiñolo y col., 2003; S. Xu, 2002*)

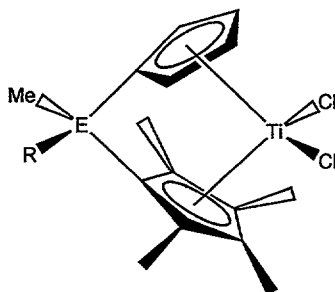


**Figura 7. Antecedentes de *ansa*-titanocenos sustituidos simétricamente en el anillo**

Los cambios en las disposiciones de los sustituyentes dan lugar a moléculas con simetrías diferentes. Los grupos de simetría más comunes son  $C_{2v}$ ,  $C_s$  y  $C_1$ . En una molécula se pueden identificar varios elementos de simetría como ejes y planos con los que realizar operaciones de simetría como por ejemplo, que un plano contenga a un eje. Cuando un complejo metálico tiene un eje de simetría y dos planos perpendiculares que lo contienen se dice que presenta geometría  $C_{2v}$ . Sin embargo, para que una molécula se agrupe dentro de la geometría  $C_s$ , basta con que

tenga un eje de simetría y un plano que lo contenga. Para el grupo  $C_1$ , la operación de simetría es la propia identidad de la molécula.

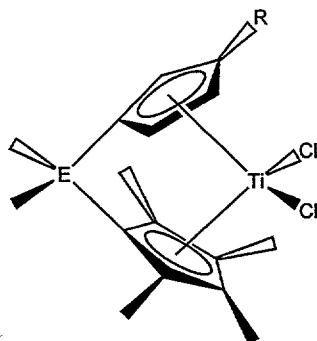
Los compuestos citados anteriormente tienen casi todos simetría  $C_{2v}$  pero también se conocen *ansa*-titanocenos de simetría  $C_s$  o pseudo  $C_s$  con puentes de silicio:  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$  (*J.A. Ewen y col., 1991*),  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$  (*A. Antiñolo y col., 2001*),  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}(\text{BC}_8\text{H}_{14})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}(\text{H})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ , sin geometría  $C_s$   $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{Me})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$  (*A. Antiñolo y col., 2003*); o con puentes de germanio y geometría  $C_s$ :  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{GeMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$  (*C. Alonso-Moreno y col., 2002*).



E	R
Si	Me, Et, Ph, CH=CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> , (BC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
Ge	Me

Figura 8. Antecedentes de *ansa*-titanocenos de simetría  $C_s$  y pseudo  $C_s$

Algunos ejemplos de *ansa*-titanocenos con simetría  $C_1$  y puente de silíceo son:  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R})\}\text{Cl}_2]$  ( $\text{R} = \text{PPh}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) (*A. Antiñolo y col., 2002*),  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R})\}\text{Cl}_2]$  ( $\text{R} = \text{mentil, neomentil}$ ) (*P. Beagley y col., 2001*),  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)\}\text{Cl}_2]$  (*C. Müller y col., 2000*). Otros también pueden tener puente de germanio:  $[\text{Ti}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{GeMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\}\text{Cl}_2]$  (*S. Xu y col., 2002; C. Alonso Moreno y col., 2002*).



E	R
Si	PPh <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> , mentil, neomentil, SiMe <sub>3</sub>
Ge	Me

Figura 9. Antecedentes de *ansa*-titanocenos de simetría C<sub>1</sub>

### 2.3. POLÍMEROS: MERCADO ACTUAL Y ESTRUCTURA GENERAL. TIPOS, APLICACIONES Y MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DEL POLIETILENO

#### 2.3.1 MERCADO ACTUAL

Actualmente, se producen alrededor de 200 millones de toneladas anuales de materiales plásticos, lo que equivale a 100 Kg por persona y año, por lo que ya se conoce a esta época como la llamada *edad del plástico*. Los polímeros están presentes en cualquier lugar, tienen miles de formas y estructuras y una enorme cantidad de propiedades que se obtienen con pequeños cambios durante el proceso de fabricación. Esto les otorga mucha versatilidad y el producto obtenido resulta bastante ligero y resistente.

En el sector químico, los polímeros son productos de química básica y pertenecen a la industria petroquímica. Las actividades de esta rama constituyen un 15 % de las actividades de producción química en la UE e incide de forma muy directa en otros subsectores de la economía. El crecimiento medio real de la industria petroquímica de olefinas y derivados se estima en 3,5-3,8 % para los años 1998-2007 en la U.E.. Los crecimientos individuales de los productos más demandados en la UE aparecen en la tabla 3 (CEFIC. *Facts & Figures y Parpinelli Tecnon. 1997*).

	1998-2007
<b>PROPILENO</b>	3,4 %
<b>ETILENO</b>	1,5 %
<b>LDPE/POLIETILENO LINEAL</b>	3,1 %
<b>POLIPROPILENO</b>	5,0 %
<b>POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD</b>	4,0 %
<b>ÓXIDO DE PROPILENO</b>	4,2 %
<b>ESTIRENO</b>	2,4 %



**Tabla 3. Crecimiento mercado de olefinas y derivados en la UE**

### 2. 3. 2. ESTRUCTURA GENERAL

Como ya se ha mencionado, existen relaciones entre el tamaño y la forma de los polímeros y entre la forma, los tamaños de las unidades y las fuerzas de enlace presentes en la cadena. Generalmente, la estructura o morfología de los polímeros, tanto sintéticos como naturales, se describe en cuatro niveles.

En el primero de ellos, la estructura primaria describe la secuencia precisa de los átomos individuales que componen la cadena polimérica. A este nivel, la estructura viene dada por una secuencia de unidades de modo que la estructura completa del polímero puede obtenerse por la repetición de esta secuencia 100, 500 o 1000 veces. La estructura secundaria describe la forma molecular o conformación de la cadena. En un tercer nivel, la estructura describe los pliegues del polímero. Y finalmente, la estructura cuaternaria representa la forma global de los grupos pertenecientes a la estructura terciaria.

### 2. 3. 3. TIPOS Y APLICACIONES DEL POLIETILENO

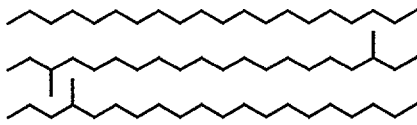
El polímero más demandado es el PE y su producción constituye la tercera parte de la producción total.

El PE se divide en dos categorías generales (Figura 10): LDPE y HDPE. El LDPE comercial tiene una densidad comprendida entre 0,912-0,935 g/cm<sup>3</sup>, contiene entre 40-150 cadenas cortas de alquilo por cada 1.000 unidades de etileno (más o menos 10 cortas por cada cadena larga) y su estructura es amorfa en un 50% aproximadamente, lo que justifica los bajos puntos de fusión (aprox. 100 °C) y permite el paso de líquidos y gases.

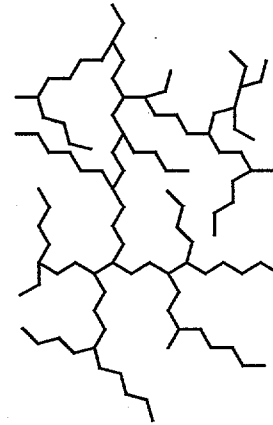
El HDPE tiene menos de 15 cadenas cortas por cada 1.000 unidades de etileno (con un rango general de 1-6) y esencialmente no está formado por cadenas largas. Debido a su estructura

regular y a su baja ramificación, las cadenas de HDPE se empaquetan de forma muy eficiente, generando un material muy cristalino (normalmente superior al 90%) y con una densidad por encima de  $0,96 \text{ g/cm}^3$ . El HDPE posee altas resistencias químicas y estructurales, con puntos de fusión cercanos a los  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ .

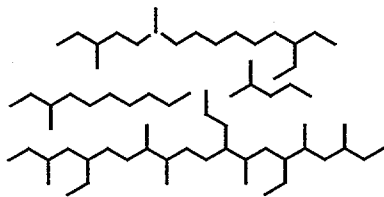
### HDPE



### LDPE



### LLDPE



**Figura 10. Estructuras de HDPE, LLDPE y LDPE**

El LDPE puede dividirse a su vez en LDPE normal y LLDPE. Actualmente, el LLDPE es un copolímero de etileno con un 8-10% de  $\alpha$ -olefinas (1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno). Controlando la naturaleza y contenido de  $\alpha$ -olefinas se pueden obtener materiales con densidades y propiedades comprendidas entre las de LDPE y HDPE. El LLDPE no contiene cadenas largas como las encontradas en LDPE. En la mayoría de los casos, el LDPE se fabrica a través de procesos de polimerización de radicales libres

El HDPE es un termoplástico rígido resultado de la homopolimerización de etileno y dentro de esta categoría destaca el UHMWPE. El UHMWPE está formado por cadenas largas de más de 100.000 unidades de etileno que se entrelazan, causando uniones físicas y aumentando su resistencia a la tensión y sus propiedades. El UHMWPE tiene una cristalinidad cercana al 45% y ofrece excelentes resistencias a la corrosión, a las roturas por tensión y a la abrasión. Además, también ofrece altas durezas frente a impacto y buenas resistencias frente a los ciclos de fatiga y a los fallos por radiación con baja fricción superficial. Las densidades de este tipo de PE son próximas a  $0,93 \text{ g/cm}^3$ .

Recientemente, el polietileno ultra lineal (ULPE) se encuentra disponible gracias al uso de catalizadores estereorregulares solubles y a medida que disminuye su contenido en cadenas cortas de grupos alquilo, se reduce la dispersión de sus pesos moleculares. Algunos ejemplos de aplicaciones de PE se recogen en la tabla 4.

<i>TIPO PE</i>	<i>APLICACIONES</i>
<b>UHMWPE</b>	Fibras ligeras, materiales y componentes de automóviles, líneas de alimentación, recipientes, paracaídas, maquinaria agrícola, tratamientos marítimos, líneas de drenaje, acequias, campos de neutrones, etc.
<b>HDPE</b>	Productos de soplado (botellas, latas, tanques), productos de inyección (juguetes, contenedores); films, tuberías, bolsas, revestimientos para cables, etc.
<b>HDPE de bajo peso molecular</b>	Cubiertas de spray, emulsiones, tintas de impresión, ceras, barnices y carboncillos
<b>LDPE</b>	Productos de embalaje, bolsas, láminas industriales, tuberías, films, contenedores industriales, artículos de hogar, etc.
<b>LLDPE</b>	Revestimientos telefónicos, aislamientos de cables, botellas, films, etc.

**Tabla 4. Aplicaciones de PE**

#### 2. 3. 4. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE POLIETILENO

Los distintos procesos industriales utilizados para la producción de polietileno se dividen en dos grupos principales:

- **Polimerización de radicales libres:** Se emplea en la fabricación de LDPE, requiere temperaturas y presiones altas (130-350 °C y 122-303 MPa) y constituyó el primer método comercial para la fabricación de polietileno.
- **Polimerización de coordinación a través de catalizadores Ziegler-Natta:** Con este método se consigue la polimerización de etileno a temperaturas moderadas (50-100 °C) y a presión atmosférica. El polietileno obtenido bajo este proceso presenta mayor densidad y cristalinidad que el obtenido por el método anterior. Este método se considera como el proceso comercial más importante en la fabricación de HDPE y LLDPE. Existen cuatro procesos industriales basados en el uso de catalizadores Ziegler-Natta:



- a) **Polimerización soluble.** El reactor tiene bajos tiempos de residencia y fácil control de las propiedades del polímero. Las condiciones de operación están próximas a 120-130 °C, fundiendo el PE y solubilizándose en un disolvente orgánico (ciclohexano).
- b) **Polimerización *bulk*.** Las condiciones de operación son 170-350 °C y 30-200 atm, por lo que el PE se encuentra en fase fundida, disolviéndose en su seno el monómero y el catalizador.
- c) **Polimerización en suspensión o *slurry*:** Opera a temperaturas bajas y cercanas al punto de fusión de la PE (85-110 °C), por lo que el polímero es esencialmente insoluble. En el reactor, el monómero de etileno se disuelve en el disolvente, mientras que en la superficie de las partículas de catalizador ocurre la polimerización, formando PE en suspensión.
- d) **Polimerización en fase gaseosa.** Puesto en marcha por primera vez por Union Carbide en 1968 bajo el nombre de Unipol, este proceso emplea un reactor de lecho fluidizado. Las condiciones de operación están por debajo de 100 °C y 2 MPa y el etileno polimeriza sobre las partículas del catalizador, aumentando de tamaño hasta que caen al fondo del reactor y donde son separadas como producto.



# **3. OBJETIVOS**

### 3. OBJETIVOS

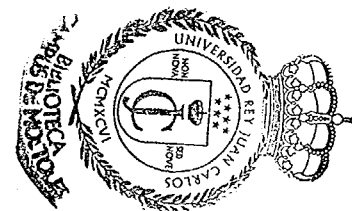
La investigación, impulsada en gran parte por el mercado, ha conducido al desarrollo de nuevos sistemas catalíticos en los que es posible diseñar la *arquitectura* del catalizador para obtener polímeros mejores y con propiedades específicas. Los metallocenos ofrecen esta posibilidad y presentan importantes ventajas por aplicarse en fase homogénea.

A pesar de sus ventajas, la gran mayoría de industrias de poliolefinas basan su tecnología en catalizadores Ziegler-Natta convencionales. La fijación de los metallocenos a soportes sólidos no solo combina las ventajas de ambos tipos de catalizadores sino que además permite que se introduzcan en la tecnología existente.

En el presente Trabajo Fin de Carrera se ha realizado un proyecto de investigación con los siguientes objetivos:

- La síntesis y caracterización de ligandos *ansa*-bis(ciclopentadienilo) sustituidos asimétricamente.
- La síntesis y caracterización de nuevos complejos *ansa*-titanocenos con simetría  $C_1$  y complejos *ansa*-titanocenos con simetría  $C_{2v}$ .
- La determinación y evaluación de la actividad catalítica que presentan los complejos *ansa*-titanocenos  $C_1$  en ensayos de polimerización de etileno, utilizando el compuesto MAO como cocatalizador, así como los pesos moleculares y la polidispersidad de los polietilenos obtenidos. Los resultados se comparan con los obtenidos para el *ansa*-titanoceno de simetría  $C_{2v}$ .

# 4. METODOLOGÍA



## 4. METODOLOGÍA

### 4. 1. CONDICIONES DE TRABAJO

#### 4. 1. 1. CONDICIONES GENERALES

La mayor parte de los trabajos elaborados se realizan empleando técnicas de tubos Schlenk bajo atmósfera inerte de argón y nitrógeno debido a que los reactivos y compuestos manipulados son altamente inestables al aire y muy reactivos al agua. La instalación donde se realizan está constituida por líneas con llaves de doble paso vacío/argón y vacío/argón.

La línea de vacío opera a 1 mbar y la compañía Air Liquide suministra el argón y el nitrógeno, bajo las especificaciones que aparecen en la tabla 5. En la ilustración 1 se muestra una fotografía de la instalación experimental.

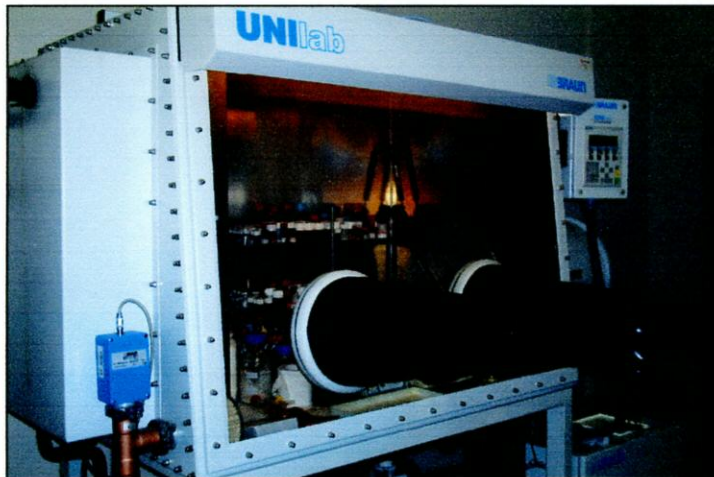
COMPONENTE	CONCENTRACIÓN EN N <sub>2</sub>	CONCENTRACIÓN EN Ar
O <sub>2</sub>	< 2 ppm	< 2 ppm
H <sub>2</sub> O	< 3 ppm	< 3 ppm
C <sub>n</sub> H <sub>n</sub>	< 0,5 ppm	< 5 ppm

Tabla 5. Especificaciones de argón



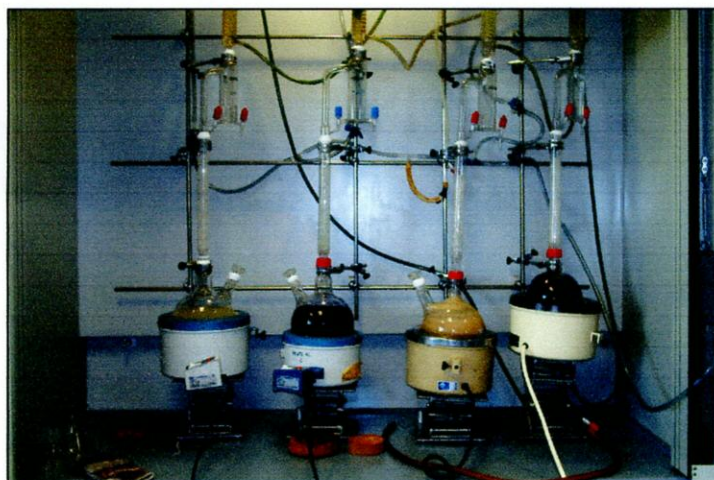
Ilustración 1. Instalación experimental

Algunas actividades se realizan en el interior de una caja seca modelo Mbraun MB-OX-SEA (ilustración 2) donde la atmósfera inerte se mantiene bajo condiciones de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O inferiores a 1 ppm.



**Ilustración 2. Caja seca Mbraun MB-OX-SEA**

Los disolventes empleados se presecan, se destilan y se almacenan en ampollas con llave de PTFE sobre tamiz molecular de 4 Å. En la tabla 6 se indica el proveedor comercial, la pureza y el agente desecante utilizado para cada disolvente y en la ilustración 3 se encuentra una imagen de la instalación.



**Ilustración 3. Instalación de disolventes**

DISOLVENTE	PROVEEDOR	PUREZA	AGENTE DESECANTE
THF	Sharlau Chemie S.A.	99,5 %	Na/Benzofenona
n-Hexano	Sharlau Chemie S.A.	96 %	Na/K
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SDS	99,8 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Tolueno	SDS	99,3 %	Catalizador Cu-BTS/Tamiz molecular
Eter	SDS	99,5 %	Na/Benzofenona

Tabla 6. Especificaciones disolventes

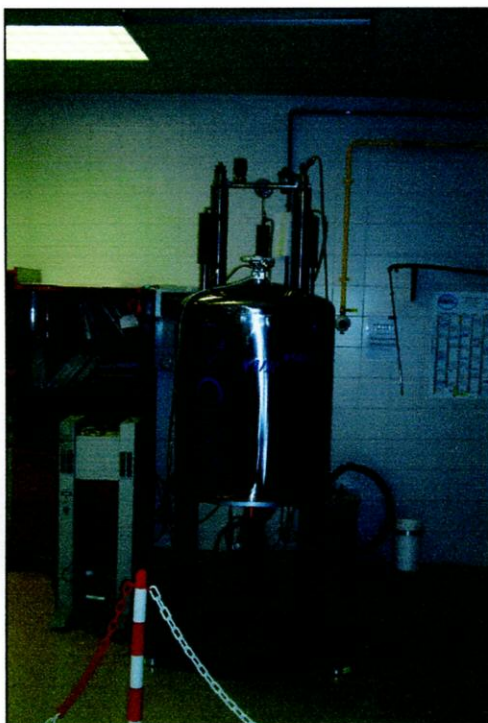
Los reactivos comerciales de partida y los compuestos precursores de los sistemas ligando se enumeran en la tabla 7, indicando la compañía suministradora, la pureza y las referencias bibliográficas para su preparación.

REACTIVO		PUREZA	REFERENCIAS
C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	85 %	
LiBu <sup>n</sup>	Sigma-Aldrich	Solución 1,6 M en hexano	
Li[C <sub>5</sub> HMe <sub>4</sub> ]			<i>D. Stern y col., 1990</i>
SiMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99 %	
C <sub>5</sub> HMe <sub>4</sub> (SiMe <sub>2</sub> Cl)			<i>D. Stern y col., 1990</i>
(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	-	
Na	Sigma-Aldrich	Extra puro en aceite de vaselina	
Na[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ]			<i>T.K. Panda y col., 2003</i>
SiMe <sub>3</sub> Cl	Sigma-Aldrich	-	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> SiMe <sub>3</sub>		-	<i>O.T. Beachley y col., 1990</i>
Li[C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>3</sub> ]		-	<i>O.T. Beachley y col., 1990</i>
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Me) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	97 %	
Na[C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me]			<i>T.K. Panda y col., 2003</i>
TiCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	-	

Tabla 7. Especificaciones de reactivos

#### 4. 1. 2. ESPECTROSCOPIA RMN

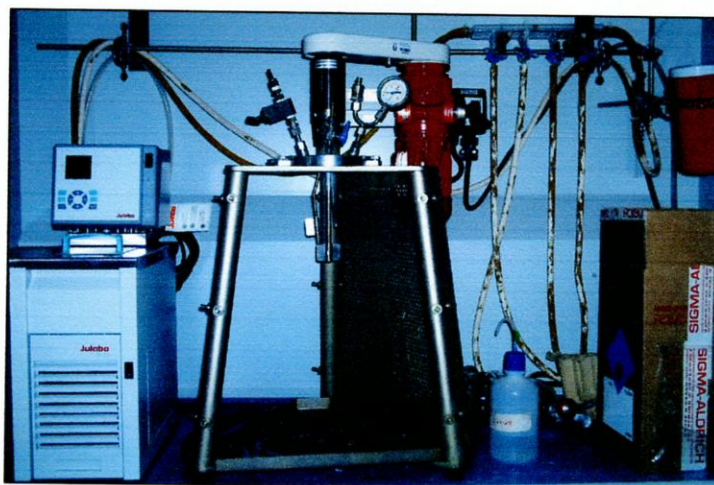
La determinación cualitativa de los compuestos obtenidos se desarrolla en el CAT de la URJC mediante espectroscopía de RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . El aparato utilizado para esta finalidad es un espectrómetro modelo Varian Mercury FT-400 que puede observarse en la ilustración 4. Se emplea cloroformo como disolvente deuterado seco y sin ningún otro tratamiento o purificación adicional. Las unidades de los desplazamientos en los espectrómetros son en ppm ( $\delta$ ) y están referidos con respecto al tetrametilsilano, tomando como referencia interna la señal correspondiente a los protones residuales de los disolventes deuterados.



**Ilustración 4. Equipo de RMN en el CAT de la URJC**

#### 4. 1. 3. POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Los ensayos de polimerización se realizan en un reactor tipo tanque agitado Büchi Glasuster, modelo BEP 280 (Ilustración 5). El procedimiento de operación se inicia con el secado del reactor con una disolución de 55 mL de MAO en tolueno al 10 % durante 1 h en agitación a una velocidad de 1000 rpm. De este modo, el cocatalizador realiza su primera función de eliminar las trazas de agua y oxígeno del aire que reducen la actividad de los catalizadores.



**Ilustración 5. Reactor Büchi Glasuster BEP 280**

A continuación, se introducen el volúmenes de MAO y catalizador disueltos en tolueno. Los ensayos de polimerización de etileno se realizan para 10  $\mu$ moles de Ti en relaciones Al:Ti, 1000:1 y 2000:1.

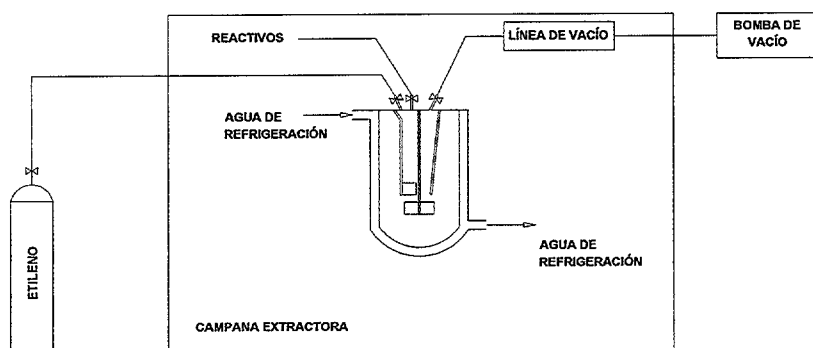
Los 10  $\mu$ moles de Ti se obtienen a partir de una disolución de catalizador 1 mg/mL realizada con 50 mg de catalizador y 50 mL de tolueno. El volumen de MAO correspondiente para cada relación se disuelve en 200 mL de tolueno. Ambas disoluciones se mantienen en agitación durante 15 min a 1000 rpm para activar el catalizador.

Posteriormente, se realiza un vacío en el interior del reactor para eliminar cualquier traza de agua u oxígeno, se purga el reactor con etileno y se vuelve a realizar vacío. Los ensayos de polimerización de etileno se realizan suministrando el monómero a una presión constante de 2 bar durante 30 min y con una velocidad de agitación de 1000 rpm.

Finalmente, se produce la descarga del reactor. Para detener la reacción se hidroliza el MAO con una mezcla metanol/HCl 9:1 que detiene la actividad catalítica. El polietileno obtenido se lava con la misma mezcla de metanol y se filtra en un embudo tipo Büchner a vacío. Por último, se seca el polietileno durante 12 h en una estufa a 80 °C.



En la figura 11 se representa un esquema de la instalación.



**Figura 11. Esquema de instalación para los ensayos de polimerización**

Las características de los compuestos de etileno y MAO empleados en los ensayos de polimerización se encuentran en la tabla 8.

<i>COMPUESTO</i>	<i>PROVEEDOR</i>	<i>PUREZA</i>
<b>MAO</b>	Sigma-Aldrich	10 % en peso en tolueno
		S < 1 ppm
		O <sub>2</sub> < 5 ppm
		H <sub>2</sub> O < 5 ppm
<b>Etileno N35 B10</b>	Air Liquide	H <sub>2</sub> < 5 ppm
		CO <sub>2</sub> < 5 ppm
		C <sub>4</sub> < 700 ppm
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> < 5000 ppm

**Tabla 8. Especificaciones reactivos de polimerización**

#### 4. 1. 4. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN DE GELES

Se han determinado los pesos moleculares y las polidispersidades o distribuciones de pesos moleculares de los polímeros obtenidos mediante técnicas de GPC. Estas determinaciones se han llevado a cabo en el Instituto Tecnológico de Repsol-YPF por parte de D. Manuel López.



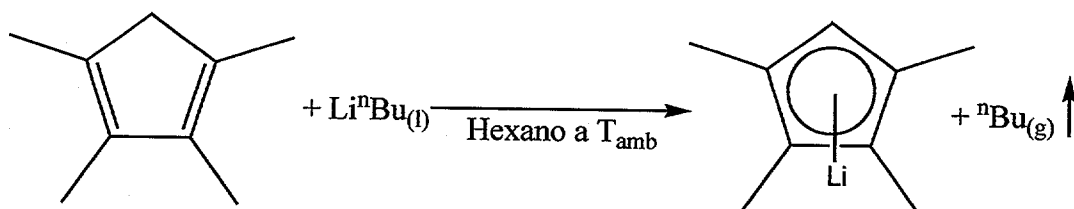
## 4. 2. SÍNTESIS DE LIGANDOS Y COMPLEJOS METÁLICOS

### 4. 2. 1. ESQUEMA DE SÍNTESIS

La síntesis de los sistemas *ansa*-bis(ciclopentadienilo) asimétricos se realiza a partir de un ligando ciclopentadienilo tetrasustituido y un ciclopentadienuro de un metal alcalino monosustituido. Estos reactivos se obtienen a partir de reactivos comerciales, siguiendo y adaptando los métodos propuestos por diversos autores.

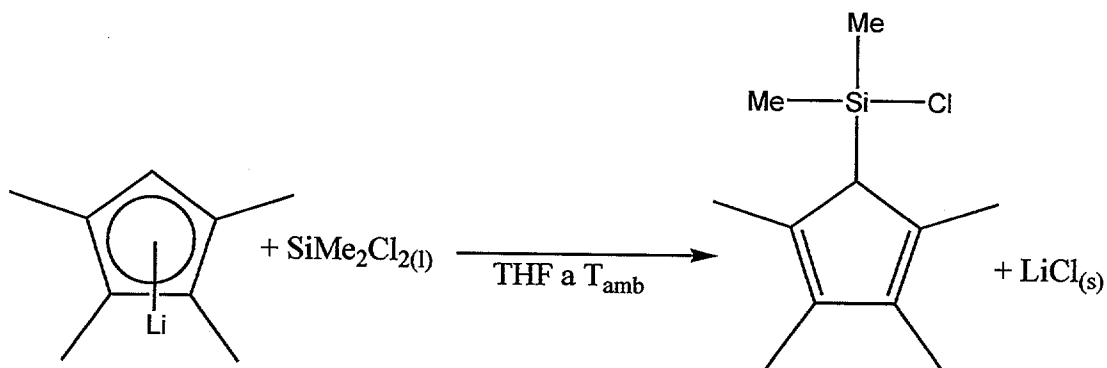
El ligando ciclopentadienilo tetrasustituido se obtiene en las siguientes etapas (*Adaptación de D. Stern y col., 1990*)

- i) Síntesis de 1,2,3,4-tetrametil-1,3-ciclopentadienuro de litio ( $\text{Li}[\text{C}_5\text{HMe}_4]$ ) como producto de la litiación de 1,2,3,4-tetrametil-1,3-ciclopentadieno ( $\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_4$ ) con 1-butil litio ( $\text{Li}^n\text{Bu}$ ).



Esquema 5. Síntesis de  $\text{Li}[\text{C}_5\text{HMe}_4]$

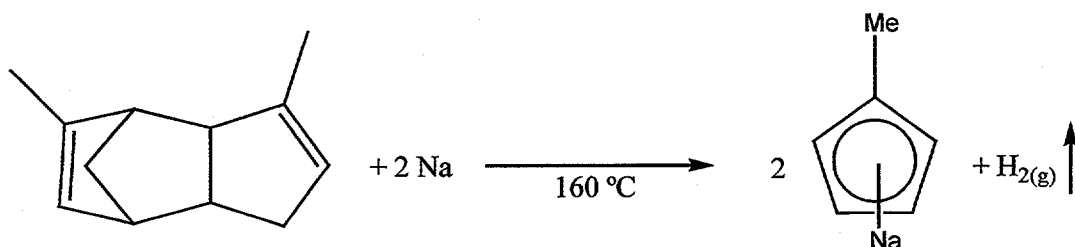
- ii) El  $\text{Li}[\text{C}_5\text{HMe}_4]$  reacciona con diclorodimetilsilano ( $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ ) para generar el ligando clorodimetil(2,3,4,5-tetrametil-2,4-ciclopentadienil-1-il)silano ( $\text{C}_5\text{HMe}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ ).



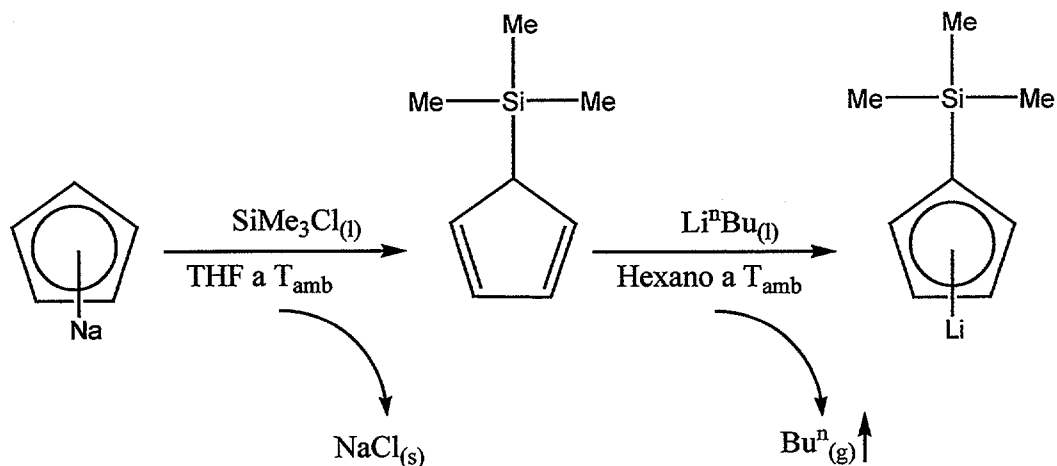
Esquema 6. Síntesis de  $\text{C}_5\text{HMe}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})$

Los ciclopentadienuros monosustituidos del grupo 1 (Li, Na) se preparan siguiendo distintos métodos:

- iii) Síntesis de metil(1,3-ciclopentadienuro) de sodio ( $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}]$ ) a partir de metilciclopentadieno dímico ( $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Me})_2$ ) en exceso con 2 equivalentes de sodio sólido. (*Adaptación de T.K. Panda, 2003*).

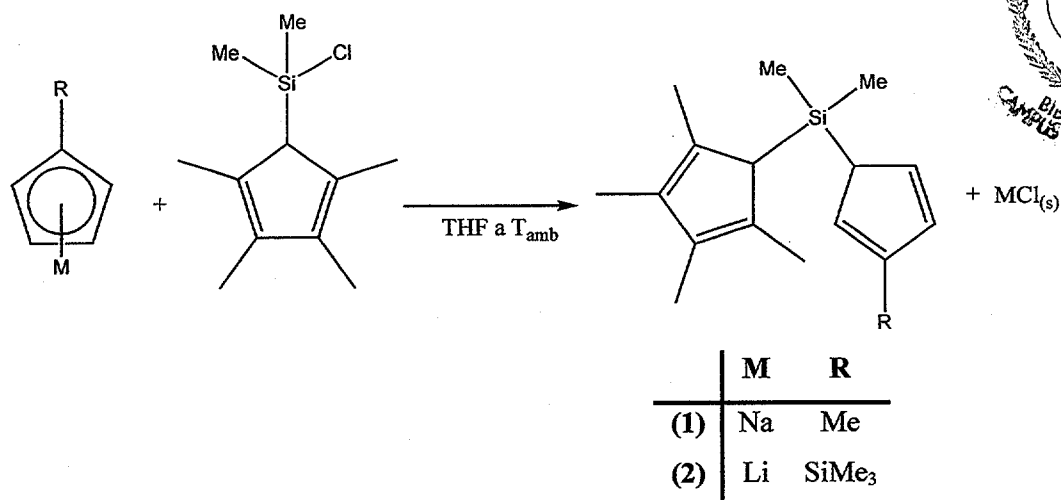
Esquema 7. Síntesis  $\text{Na}[\text{C}_5\text{Me}_4]$ 

- iv) Síntesis de trimetilsililciclopentadienuro de litio ( $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]$ ) como producto de la reacción de trimetilsililciclopentadieno ( $\text{C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_3)$ ) con  $\text{Li}^n\text{Bu}$ . El  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{SiMe}_3)$  es un precursor producto de la reacción entre ciclopentadienuro de sodio ( $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ ) con clorotrimetilsilano ( $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ) (*Adaptación de O.T. Beachley y col., 1990*).

Esquema 8. Síntesis de  $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]$ 

Una vez sintetizados los ligandos precursores, éstos reaccionan para generar los siguientes ligandos *ansa*-bis(ciclopentadienilo) asimétricos:  $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{R})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3$ ).

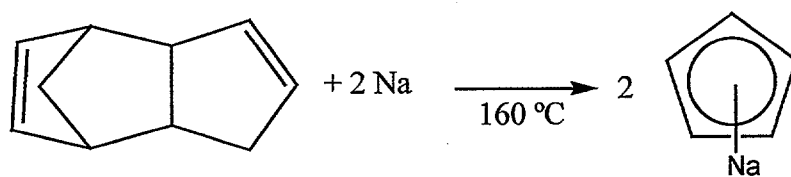
- iv) Síntesis de los ligandos *ansa* sustituidos  $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{R})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3$ ) como producto de la reacción de metátesis entre la sal metálica precursora  $\text{M}[\text{C}_5\text{H}_4\text{R}]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$ ) y el ligando  $\text{C}_5\text{HMe}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})$  (*Adaptación de A. Antiñolo y col., 2001*).



**Esquema 9. Síntesis de ligandos *ansa*-bis(ciclopentadienilo) sustituidos**

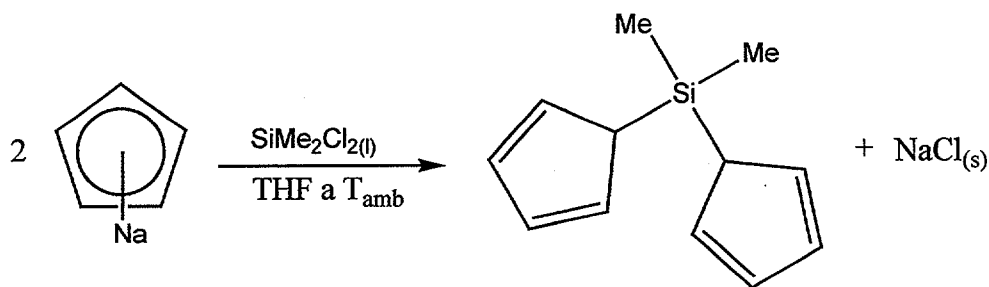
Estos ligandos *ansa* sustituidos asimétricamente dan origen a los complejos *ansa*-titanocenos con simetría  $C_1$ . Sin embargo, para preparar el *ansa*-titanoceno  $C_{2v}$  es necesario realizar una síntesis previa del ligando *ansa*-bis(ciclopentadienilo) no sustituido a partir de un precursor de ciclopentadienuro de sodio.

- v) Síntesis de 1,3-ciclopentadienuro de sodio ( $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ ) como producto de la reacción de ciclopentadieno dímero  $(\text{C}_5\text{H}_6)_2$  en exceso con sodio (*Adaptación de T.K. Panda, 2003*). Este compuesto también es precursor del  $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]$  (esquema 4).



**Esquema 10. Síntesis  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$**

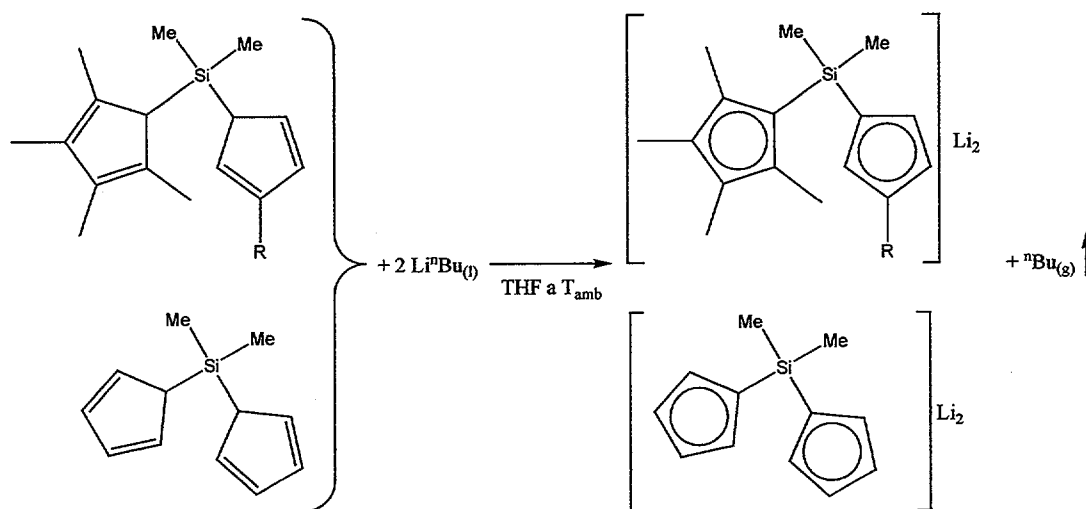
- v) Síntesis del ligando no sustituido  $\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  a partir de 2 equivalentes  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  y de  $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$  (*Adaptación de C.H. Bajgur y col., 1985*).



Esquema 11. Síntesis de ligando *ansa*-bis(ciclopentadienilo) no sustituido

Finalmente, se preparan los complejos *ansa*-titanocenos. Esta síntesis consiste en una litación previa de los ligandos y posteriormente la formación de los complejos mediante la coordinación del metal del grupo 4 (Ti).

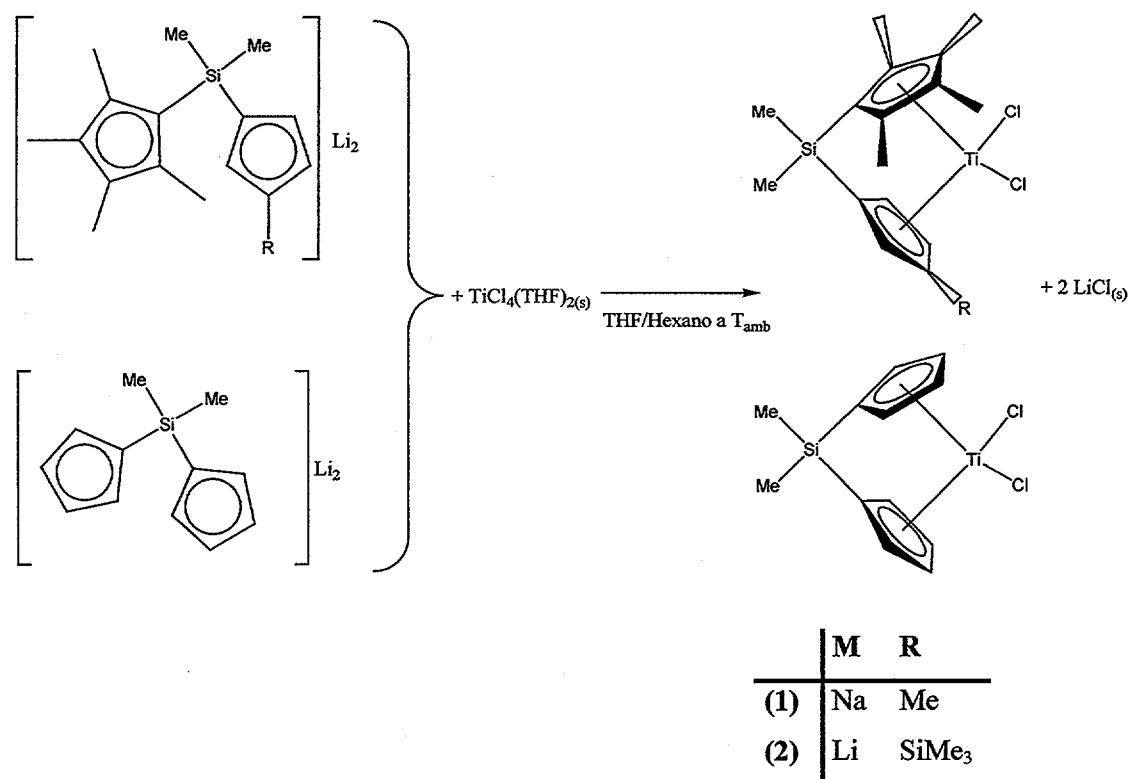
- vi) Reacción de los ligandos *ansa*-bis(ciclopentadienilos)  $(C_5HMe_4)SiMe_2(C_5H_4R)$  ( $R = Me, SiMe_3$ ) y  $SiMe_2(C_5H_5)_2$  con  $Li^nBu$  para formar derivados dilitiados.



	M	R
(1)	Na	Me
(2)	Li	SiMe <sub>3</sub>

Esquema 12. Síntesis de los derivados litados de los ligandos *ansa*-ciclopentadienilo

- vii) Formación de los *ansa*-titanocenos  $Ti[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^5-C_5H_3R)]Cl_2$ , ( $R = Me, SiMe_3$ ) y  $Ti[SiMe_2(\eta^5-C_5H_4)_2]Cl_2$  con  $TiCl_4(THF)_2$  a partir de los ligandos *ansa*-ciclopentadienilo dilitiados  $Li_2[(C_5Me_4)SiMe_2(C_5H_3R)]$  ( $R = Me, SiMe_3$ ) y  $Li_2[SiMe_2(C_5H_4)_2]$ .

Esquema 13. Síntesis de los complejos *ansa*-titanocenos

#### 4. 2. 2. SÍNTESIS DE PRECURSORES

- Síntesis de Li[C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>] (1)

Se adicionan 51,1 mL (81,8 mmol) de una disolución de Li<sup>n</sup>Bu 1,6 M en hexano sobre disolución de 10 g de C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> (81,8 mmol) en 300 mL de hexano a temperatura ambiente y se agita la mezcla durante 12 h a dicha temperatura. Tras la agitación, el disolvente se evapora a vacío y se obtiene un sólido blanco que se lava con 2 porciones de 100 mL de hexano y se seca a vacío.

**Rendimiento:** 9,6 g. 91 %.

- Síntesis de C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>(SiMe<sub>2</sub>Cl) (2)

Se disuelven 3 g de 1 (23,3 mmol) en 100 mL de THF en el interior de la caja seca. Se adiciona 5,7 mL de SiMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (23,1 mmol) sobre la disolución anterior a -78 °C. La mezcla se agita durante 12 h a temperatura ambiente y después se evapora el disolvente a vacío. El compuesto 2 se extrae con 2 porciones de 50 mL de hexano y se evapora el disolvente, obteniendo un líquido amarillo de aspecto aceitoso.

---

**Rendimiento:** 3,8 g. 78 %.

**Espectroscopía RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):** δ 2,89 (s, 1H), 1,90 (s, 6H), 1,71 (s, 6H), 0,14 (s, 6H).

- **Síntesis de Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] (3)**

Se adicionan 4,0 g de Na (56 mmoles) recién cortados sobre 80 mL de (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calienta en agitación durante 16 h a una temperatura de 160 °C y formándose una suspensión blanca. El sólido blanco obtenido, identificado como **3**, se lava con 3 porciones de 50 mL de hexano y se seca a vacío.

**Rendimiento:** 14,3 g. 94 %.

- **Síntesis de C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>3</sub> (4)**

En 100 mL de hexano se disuelven 5,0 g (55 mmoles) de **3** y sobre los que se adicionan 7 mL de SiMe<sub>3</sub>Cl (55 mmoles) a una temperatura de 0 °C. Se mantiene en agitación durante 12 h temperatura ambiente. Tras evaporar el disolvente, se extrae con hexano. El compuesto **4** se obtiene como un líquido amarillo de aspecto aceitoso.

**Rendimiento:** 6,7 g. 88 %.

- **Síntesis de Li[C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>] (5)**

Se disuelven 7 g de **4** (53 mmol) en 100 mL de hexano. Se adiciona 33,1 mL de Li<sup>n</sup>Bu (53 mmol) sobre la disolución a una temperatura de -78 °C y se mantiene en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente y el residuo se lava con 2 porciones de 50 mL de hexano. El sólido blanco obtenido se identifica como **5**.

**Rendimiento:** 7,1 g. 93 %.

- **Síntesis de Na[C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me] (6)**

Se emplea el mismo procedimiento que en el compuesto **3**, pero utilizando 200 mL de (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Me)<sub>2</sub> y 5 g de Na (0,22 moles). El compuesto **6** es un sólido blanco.

**Rendimiento:** 19,1 g. 86 %.

### 4. 2. 3. SÍNTESIS DE LIGANDOS

- Síntesis de  $(C_5HMe_4)SiMe_2(C_5H_4Me)$  (7)

Una disolución de 1,08 g de **6** (10,6 mmoles) en 50 mL de THF se adiciona sobre otra que contiene 2,27 g de **2** (10,6 mmoles) a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . La mezcla resultante se agita durante 12 h a temperatura ambiente y después se lleva a sequedad mediante vacío. El compuesto **7** producido se extrae con 2 porciones de 50 mL de hexano, se evapora el disolvente a vacío y se obtiene un aceite de color amarillo.

**Rendimiento:** 2,7 g. 96 %.

**Espectroscopía RMN- $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  0,12 (6H) (s,  $SiMe_2$ ), 1,75 (6H), 1,89 (6H) (s,  $C_5Me_4$ ), 1,99 (3H) (s,  $C_5H_3Me$ ), 3,30 (1H), 3,52 (1H) (m,  $HC_5$ ), 6,48 (1H), 6,52 (1H) (m,  $C_5H_3$ ).

- Síntesis de  $(C_5HMe_4)SiMe_2(C_5H_4SiMe_3)$  (8)

Se sigue el método descrito para obtener el compuesto **7**, pero utilizando 1,45 g de **2** (6,7 mmol) en y 0,97 g de **5** (6,7 mmol), obteniendo del mismo modo, un aceite amarillo que se identifica como **8**.

**Rendimiento:** 2,1 g. 99 %.

**Espectroscopía RMN- $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  0,16 (9H) (s,  $SiMe_3$ ), 0,22 (6H) (s,  $SiMe_2$ ), 1,79 (6H), 1,92 (6H) (s,  $C_5Me_4$ ), 3,05 (1H), 3,28 (1H) (m,  $HC_5$ ), 6,44 (1H), 6,58 (1H), 6,62 (1H) (m,  $C_5H_3$ ).

- Síntesis de  $SiMe_2(C_5H_4)_2$  (9)

Se adiciona 1,7 mL de  $SiMe_2Cl_2$  (14,17 mmol) sobre una disolución de 1,83 g de **3** (28,35 mmol) en 100 mL de THF a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . La mezcla se agita durante 12 h a temperatura ambiente. Se evapora a vacío el disolvente y se extrae con 1 porción de 100 mL de hexano. El disolvente se elimina, obteniéndose el compuesto **9** como un líquido amarillento y de color aceitoso.

**Rendimiento:** 1,77 g. 91 %.



#### 4. 2. 4. SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS

- **Síntesis de  $\text{Li}_2[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{Me})]$  (10)**

Se disuelven 2,7 g de **7** (10,4 mmol) en 100 mL de THF y se adiciona 13,0 mL (20,8 mmol) de una disolución de  $\text{Li}^n\text{Bu}$  1,6 M en hexano a  $-78^\circ\text{C}$ . La reacción se deja en agitación durante 12 h a temperatura ambiente, se lleva a sequedad mediante vacío y el precipitado obtenido se lava con 2 porciones de 100 mL de hexano. El sólido blanco obtenido se seca a vacío durante 1 h y se identifica como **10**.

**Rendimiento:** 2,1 g. 76 %.

- **Síntesis de  $\text{Li}_2[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]$  (11)**

Se utiliza el mismo procedimiento que en el compuesto **10**, pero empleando 2,1 g de **8** (6,7 mmol) y 8,3 mL (13,3 mmol) de  $\text{Li}^n\text{Bu}$ . El compuesto **11** se obtiene como sólido blanco.

**Rendimiento:** 2,1 g. 96%.

- **Síntesis de  $\text{Li}_2[\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (12)**

Se sigue el mismo método que en los compuestos anteriores **10-11**. Las cantidades de los reactivos empleadas son 1,77 g de **9** (9,4 mmol) y 11,7 mL (18,8 mmol) de  $\text{Li}^n\text{Bu}$ . Al igual que los compuestos **10-11**, el derivado **12** es un sólido blanco.

**Rendimiento:** 1,7 g. 91%.

- **Síntesis de  $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})]\text{Cl}_2$  (13)**

Se disuelven 2,1 g de **10** (7,8 mmol) y 2,6 g de  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  (7,8 mmol) con 100 mL de THF en el interior de la caja seca. La mezcla se agita durante 12 h y el THF se evapora a vacío. El sólido obtenido se extrae con 2 porciones de 75 mL de tolueno. Después se lava con 50 mL de hexano, llevándolo posteriormente a sequedad. El producto sólido rojo que se obtiene se disuelve en una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$  al 50% y se concentra hasta 5 mL. A  $-20^\circ\text{C}$  se obtienen unos cristales rojos que se separan por filtración.

**Rendimiento:** 1,3 g. 44 %.

**Espectroscopía RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  0,83 (3H), 0,88 (3H) (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 1,78 (3H), 1,90 (3H), 2,15 (3H), 2,18 (3H) (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 5,13 (1H), 5,57 (1H), 5,75 (1H) (m,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ).

**Espectroscopía RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$  -0,1, 0,0 ( $\text{SiMe}_2$ ), 13,9, 14,0, 16,5, 16,6 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 17,1 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}$ ), 97,0 ( $\text{C}^1$ ), 103,8 ( $\text{C}^1$ ), 117,2, 117,9, 130,7, 131,2 ( $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 134,2, 143,0, 143,2, 143,6 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ).

• **Síntesis de  $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Cl}_2$  (14)**

Siguiendo el procedimiento del compuesto **13**, se mezclan 2,1 g de **11** (6,4 mmol) con 2,1 g de  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  (6,4 mmol). Tras llevar la mezcla a sequedad, el compuesto **14** se extrae con 1 porción de 100 mL de hexano, se concentra hasta 5 mL y se enfría a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose en forma de sólido cristalino de color rojo.

**Rendimiento:** 1,0 g. 37%.

**Espectroscopía RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  0,30 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0,83 (3H), 0,88 (3H) (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 1,82 (3H), 1,89 (3H), 2,06 (3H), 2,12 (3H) (s,  $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 5,64 (1H), 5,72 (1H), 7,20 (1H) (m,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ).

**Espectroscopía RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta$  -0,21 ( $\text{SiMe}_3$ ), -0,7, 0,2 ( $\text{SiMe}_2$ ), 13,4, 13,7, 16,4, 16,5 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ), 97,6 ( $\text{C}^1$ ), 106,2 ( $\text{C}^1$ ), 118,5, 122,5, 129,2, 133,3 ( $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 141,6, 141,6, 142,6, 144,6 ( $\text{C}_5\text{Me}_4$ ).

• **Síntesis de  $\text{Ti}[\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$  (15)**

Se ha modificado el procedimiento descrito por C.S Bajgur y col. para preparar el compuesto **15**. Sobre una mezcla de 1,7 g de **12** (8,5 mmol) y 2,8 g de  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  (8,5 mmol) se añaden 150 mL de hexano a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . La suspensión inicial de color blanca-amarilla torna a marrón y se mantiene en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. El disolvente se evapora a vacío y el sólido obtenido se extrae con 2 porciones  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se filtra y evapora el disolvente a vacío. Posteriormente se lava 3 veces con 50 mL de éter y luego se extrae con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexano al 60%. El sólido rojo obtenido tras la evaporación se identifica como **15**.

**Rendimiento:** 1,2 g. 49%

**Espectroscopía RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta$  0,75 (6H) (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 5,95 (4H), 7,20 (4H) (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ).

### 4.3. POLIMERIZACIÓN DE ETILENO. CÁLCULOS EXPERIMENTALES

Los ensayos de polimerización de etileno se realizan para 10  $\mu$ moles de Ti, que equivale a los mismos moles de catalizador.

$$10 \mu\text{moles Ti} = 10 \mu\text{moles catalizador}$$

La masa de catalizador, correspondiente a estos moles de catalizador, se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{masa catalizador [mg]} = 10 \mu\text{moles catalizador} \cdot \text{peso molecular} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{1 \text{ mol}}{10^6 \mu\text{moles}} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}$$

El catalizador se encuentra disuelto en una proporción 1 mg/mL, por tanto, para conseguir la masa de éste es necesario medir un volumen de disolución equivalente. Todos los cálculos realizados se presentan en la tabla 9.

$$1 \text{ mL catalizador} = 1 \text{ mg catalizador}$$

Catalizador	Peso Molecular /g·mol <sup>-1</sup>	Masa Catalizador /mg	Volumen Catalizador /mL
Ti[(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> Me)]Cl <sub>2</sub> (10)	433,39	4,33	4,33
Ti[(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> SiMe <sub>3</sub> )]Cl <sub>2</sub> (11)	375,23	3,75	3,74
Ti[SiMe <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> (12)	305,1	3,05	3,05

Tabla 9. Volúmenes de catalizador empleados

Los ensayos de polimerización se realizan para relaciones Al:Ti 1000:1 y 2000:1, por lo que si la cantidad de Ti escogida es 10  $\mu$ moles, las cantidades de Al serán 10.000 y 20.000  $\mu$ moles, respectivamente.

$$\mu\text{moles Al} = \text{Al} : \text{Ti} \cdot 10 \mu\text{moles Ti}$$

Los moles de aluminio son equivalentes a los moles de MAO, y éste se encuentra disuelto al 10 % en peso de tolueno. Además, el MAO tiene por convenio un peso molecular de 59 g/mol. Por

tanto, para calcular el volumen de MAO necesario para cada relación Al:Ti, es necesario calcular antes la masa de disolución.

$$\text{masa disolución [g]} = \mu\text{moles Al} \cdot 59 \frac{\text{g MAO}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{10^6 \mu\text{moles Al}} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{10 \text{ g MAO}}$$

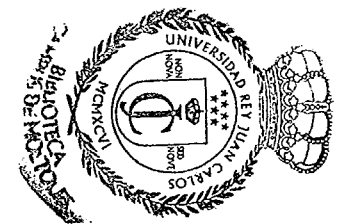
Finalmente, se calcula el volumen de MAO correspondiente a cada relación Al:Ti por medio de la densidad de la disolución 0,875 g/mL. Los cálculos realizados para determinar el volumen de MAO se encuentran en la tabla 10.

$$\text{mL disolución} = \text{g disolución} \cdot \frac{1 \text{ g}}{0,875 \text{ mL}}$$

	<i>Relación Al:Ti</i>	
	<b>1.000:1</b>	<b>2.000:1</b>
<b>Masa MAO/g</b>	0.59	1.18
<b>Masa disolución/g</b>	5.9	11.8
<b>Volumen disolución/mL</b>	6.7	13.5

**Tabla 10. Volúmenes de disolución de MAO empleados**

# 5. RESULTADOS



## 5. RESULTADOS

### 5. 1. LIGANDOS ANSA-CICLOPENTADIENILO

#### 5. 1. 1. SÍNTESIS DE LIGANDOS ANSA-CICLOPENTADIENILO

De acuerdo con los objetivos marcados, y tal como se ha explicado en la metodología, se han sintetizado dos ligandos *ansa*-ciclopentadienilo sustituidos asimétricamente  $(C_5HMe_4)SiMe_2(C_5H_4R)$  ( $R = Me$  (**7**),  $SiMe_3$  (**8**)) para formar posteriormente los correspondientes complejos *ansa*-titanocenos. Para preparar el titanoceno con simetría  $C_{2v}$  es necesario sintetizar el ligando simétrico  $SiMe_2(C_5H_5)_2$  (**9**).

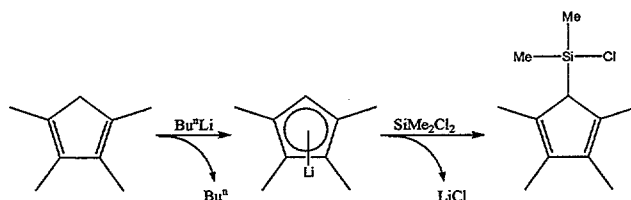
Cada ligando está formado por dos anillos Cp unidos por un puente interanular de silicio dimetilo en un ángulo aproximado de  $130^\circ$ , por lo que poseen una estructura *ansa*. Este puente no aporta rigidez a la estructura del ligando hasta que no se coordine con el metal, pudiendo girar los enlaces libremente en el espacio, lo que genera dos señales en los espectros RMN- $^1H$ .

Dos de estos ligandos bis(ciclopentadienilo) se encuentran sustituidos asimétricamente, de forma que ambos tienen un anillo Cp tetrasustituido con cuatro grupos metilo idénticos, mientras que el otro anillo Cp se encuentra monosustituido. Para el ligando **7**, el grupo que actúa como monosustituyente es el Me, mientras que para el ligando **8**, es un grupo más voluminoso  $SiMe_3$ . Estas diferencias en la estructura repercuten en la estructura geométrica y electrónica que tendrá el *ansa*-titanoceno formado, variando el entorno con el que se encontrará el monómero de etileno cuando participe en la reacción de polimerización.

El ligando bis(ciclopentadienilo) **9** no sustituido tiene una estructura simétrica y, al igual que los compuestos anteriores, se coordina el metal del grupo 4 (Ti) para formar el complejo metálico. Éste, al carecer de grupos sustituyentes, sirve de referencia para medir la influencia que tienen los grupos sustituyentes de los otros complejos metálicos que actúen durante la polimerización de olefinas

A continuación se discute brevemente las observaciones hechas durante la síntesis de los sistemas ligando. En la síntesis del ligando Cp tetrasustituido  $C_5HMe_4(SiMe_2Cl)$  (**2**), el compuesto precursor  $Li[C_5HMe_4]$  (**1**) se obtiene como un sólido blanco muy pulverulento, el cual, en contacto con el aire, se oxida rápidamente dando lugar a un compuesto amarillo a través de una reacción muy exotérmica. Estos compuestos litiados llegan incluso a quemarse con el

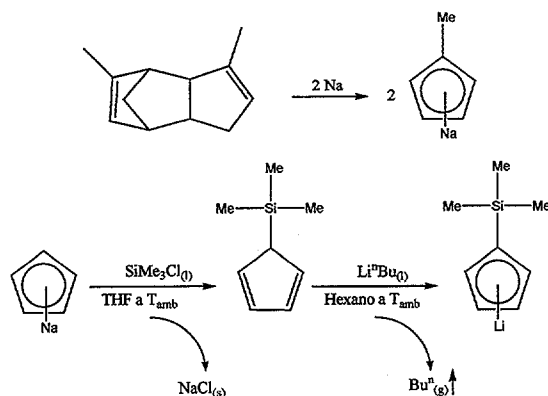
aire, por lo que son pirofóricos. Finalmente, el compuesto **2** se aísla como un líquido amarillento y aspecto aceitoso.



**Esquema 14. Síntesis de  $C_5HMe_4(SiMe_2Cl)$**

Para sintetizar los Cp monosustituídos  $Li[C_5H_4SiMe_3]$  (**5**) y  $Na[C_5H_4Me]$  (**6**) como sales de metales alcalinos, se adaptan los métodos propuestos por O.T. Beachley y col. y T.K. Panda y col., respectivamente. En el caso del ligando  $(C_5Me_4)SiMe_2(C_5H_3Me)$  (**7**), en la preparación de **6** se produce el craqueo del reactivo metilciclopentadieno dímico a metilciclopentadieno. Bajo estas condiciones, el metal reacciona de forma cuantitativa para dar **6** en forma de precipitado blanco e  $H_2$ , en forma de gas. De este modo, es fácilmente detectable el punto final de la reacción cuando se observa que termina la liberación de este gas. Tanto el compuesto **5** como el **6** se obtienen como sólidos blancos.

Para la sal **5** del ligando  $(C_5HMe_4)SiMe_2(C_5H_4SiMe_3)$  (**8**), se emplea de nuevo el método propuesto por T.K. Panda en las mismas condiciones para sintetizar el reactivo  $Na[C_5H_5]$  (**3**) y se continúa adaptando el método propuesto por O.T. Beachley. A  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa la fundición del sodio (P.F.  $97\text{ }^\circ\text{C}$ ) y en ningún momento se supera el P.F. del ciclopentadieno ( $170\text{ }^\circ\text{C}$ )

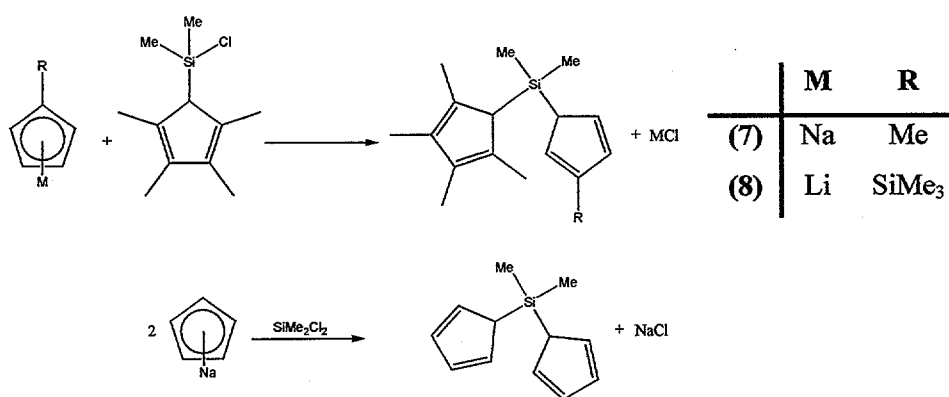


**Esquema 15. Síntesis de anillos Cp monosustituídos**

Los anillos Cp del ligando  $SiMe_2(C_5H_5)_2$  (**9**) son idénticos y se obtienen a partir del precursor  $Na[C_5H_5]$  preparado también a partir del método de T.K. Panda y col.

Finalmente, los ligandos **7** y **8** son producto de una reacción de metátesis entre  $\text{MCpR}$  ( $\text{M} = \text{Na}$  y  $\text{R} = \text{Me}$  (**6**);  $\text{M} = \text{Li}$  y  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  (**5**)) y el  $\text{C}_5\text{HMe}_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})$  (**2**), de forma que se produce la unión de los anillos, generando la correspondiente sal  $\text{MCl}$  ( $\text{M} = \text{Na}$  (**7**);  $\text{M} = \text{Li}$  (**8**)). El ligando **7** se forma a partir de los anillos **Cp 2** y **6**, y el **8**, a partir de los anillos **2** y **5** formando compuestos bis(ciclopentadienil) sustituidos de forma asimétrica.

El mecanismo de reacción del ligando **9** se diferencia porque parte de 2 equivalentes de  $\text{NaCp}$  que reaccionan con  $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ , pero del mismo modo que las reacciones anteriores, se genera cloruro de sodio y la consiguiente unión de los anillos **Cp** a través del puente  $\text{SiMe}_2$ .



**Esquema 16. Esquema de síntesis ansa-ciclopentadienilo**

Las sales de  $\text{NaCl}$  formadas se observa que no son solubles en THF y precipitan en el transcurso de la reacción. Sin embargo, las sales de  $\text{LiCl}$  sí que son solubles.

Los compuestos **7**, **8** y **9** se sintetizan en forma de aceites de color amarillo.

### 5. 1. 2. CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS ANSA-CICLOPENTADIENILO

Los ligandos **7** y **8** se caracterizan mediante espectroscopía  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$ , confirmando la existencia de varios isómeros de posición. El hidrógeno del carbono del **Cp** unido al átomo de silicio puede cambiar de posición con el resto de los átomos de carbono del anillo, dando lugar a diferentes isómeros.

En el espectro  $\text{RMN}^{-1}\text{H}$  del compuesto **7** se observa en el desplazamiento  $\delta$  0,12 una señal que pertenece a un singlete que integra para seis protones. Esta señal se corresponde con los dos grupos metilo del puente *ansa*. Entre los desplazamientos  $\delta$  1,75-1,90 hay dos señales que





corresponde a seis singletes cada una y pertenecen a los cuatro grupos metilo del anillo Cp tetrasustituido, dos a dos. Para  $\delta$  1,99 hay un singlete de tres protones debido al grupo Me del Cp monosustituido. En las señales comprendidas entre los desplazamientos  $\delta$  3,30-3,52 se observan dos multipletes que integran a un protón correspondiente a los dos hidrógenos de sendos anillo Cp que se unen al carbono 1. Por último, también hay tres multipletes entre 6,11-6,52 que integran a un protón y que pertenecen a los tres hidrógenos del anillo Cp monosustituido.

Este espectro confirma la estructura del ligando formada por un anillo Cp sustituido por cuatro grupos metilo, otro anillo Cp sustituido por un solo grupo metilo y un puente *ansa* sustituido por dos grupos metilo

Con respecto al espectro RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **8**, hay una señal singlete en 0,22 que integra a seis protones que se encuentran en los dos grupos metilo del puente. En 0,16 hay un singlete para nueve protones que corresponden a los tres grupos metilo del sustituyente voluminoso  $\text{SiMe}_3$  del Cp monosustituido. Entre 1,79-1,92 hay dos señales correspondientes a dos singletes que integran a seis protones cada uno para los grupos metilo del Cp tetrasustituido, dos a dos. También hay dos señales comprendidas entre los desplazamientos  $\delta$  3,05-3,28 que pertenecen a dos multipletes de un protón cada uno para los hidrógenos de los carbonos 1 de los anillos Cp. Finalmente, y del mismo modo que en el compuesto **7**, entre 6,44-6,62 aparecen tres multipletes que integran a un protón y corresponden a los tres hidrógenos restantes del anillo monosustituido.

Se comprueba la estructura del ligando **8**, formada por dos anillos Cp, uno tetrasustituido por cuatro metilos y el otro monosustituido por el grupo  $\text{SiMe}_3$ , y el puente de silicio con dos grupos metilo.

En la tabla 11 aparecen los desplazamientos de las señales generadas por espectroscopía RMN- $^1\text{H}$  para el isómero más predominante de los ligandos **7-8** y para el ligando **2**.

Compuesto	SiMe <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> Me <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Me	HC <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
(7)	0,12 (s, 6H)		1,75 (s, 6H)	1,99 (s, 3H)	3,30 (m, 1H)	6,11 (m, 1H)
			1,89 (s, 6H)		3,52 (m, 1H)	6,48 (m, 1H)
						6,52 (m, 1H)
(8)	0,22 (s, 6H)	0,16 (s, 9H)	1,79 (s, 6H)		3,05 (m, 1H)	6,44 (m, 1H)
			1,92 (s, 6H)		3,28 (m, 1H)	6,58 (m, 1H)
						6,62 (m, 1H)

Tabla 11. Desplazamiento químico ( $\delta$ ) de espectroscopia RMN-<sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>

## 5. 2. COMPLEJOS ANSA-TITANOCENOS

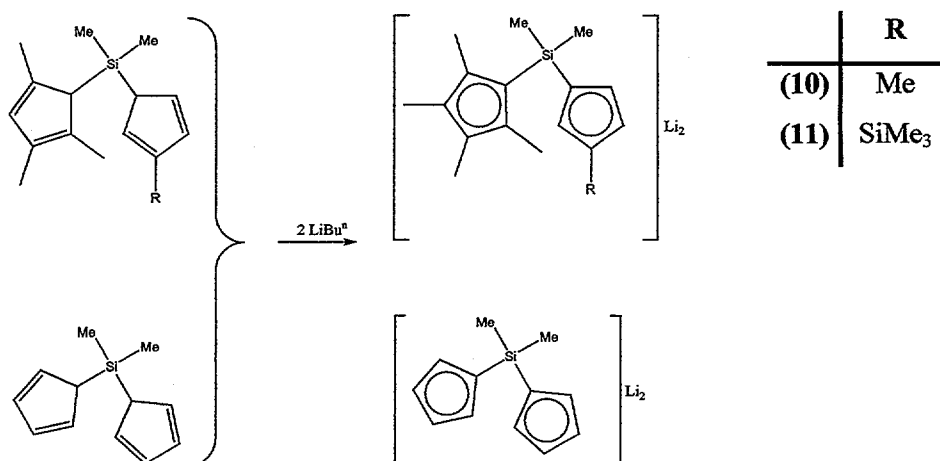
### 5. 2. 1. SÍNTESIS DE COMPLEJOS ANSA-TITANOCENOS

Siguiendo los objetivos, se han sintetizado y caracterizado los complejos metálicos Ti[( $\eta^5$ -C<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Me)]Cl<sub>2</sub> (**13**) y Ti[( $\eta^5$ -C<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]Cl<sub>2</sub> (**14**) como dos nuevos *ansa*-titanocenos sustituidos asimétricamente, con anillo Cp tetrasustituido por grupos metilo y otro anillo Cp monosustituido. Para el compuesto **13**, el grupo monosustituyente es Me, mientras que para el compuesto **14**, SiMe<sub>3</sub>.

Estos sustituyentes ocupan distintos volúmenes en el espacio, y como consecuencia, la geometría tridimensional del complejo *ansa*-titanoceno cambia. La aplicación de estos compuestos como catalizadores en los procesos de polimerización de olefinas, permitiendo la coordinación de los monómeros en la posición del metal, supone que las variaciones en la estructura complejo influyen en el acceso del monómero debido a estos impedimentos estéricos.

Además, se ha sintetizado y caracterizado el complejo Ti[SiMe<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (**15**) para que constituya un modelo de referencia debido a que posee dos anillos Cp no sustituidos. De este modo puede estudiarse la actividad catalítica de los compuestos **13** y **14**, comparando la presencia e influencia de los grupos sustituyentes.

A continuación se discuten las observaciones realizadas durante la etapas de síntesis de los compuestos **13**, **14** y **15**. Para llevar a cabo la síntesis de estos complejos *ansa*-titanocenos, se lleva a cabo la litiación de los ligandos **7** y **9** con 2 equivalentes de Li<sup>n</sup>Bu para generar los derivados dilitiados **10** y **12**.

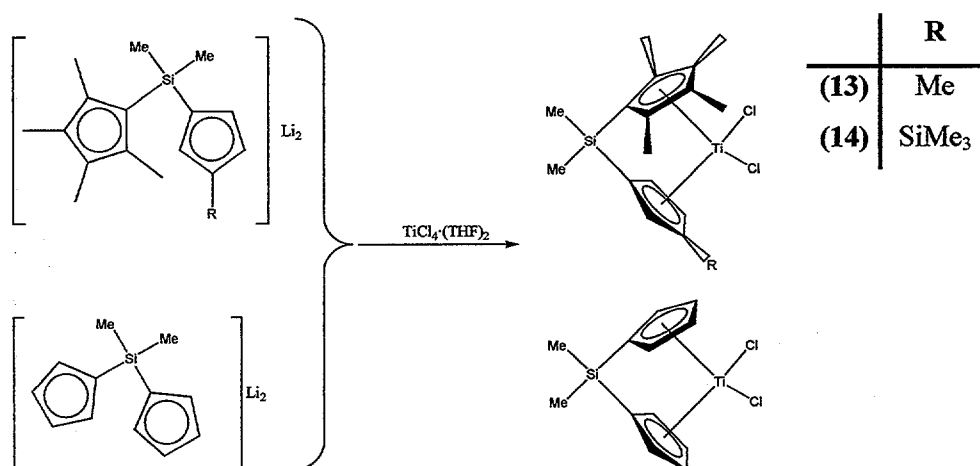


Esquema 17. Litiación de ligandos

La adición del Li<sup>n</sup>Bu se realiza a una temperatura de - 78 °C para controlar la temperatura ya que se trata de una reacción muy exotérmica.

Todos los derivados dilitiados se obtienen en forma de sólidos blancos muy pulverulentos y son extremadamente sensibles al oxígeno atmosférico, por lo que es necesario su almacenamiento y manejo en el interior de la caja seca.

Finalmente, la reacción de estos derivados con TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> da los complejos bis-ciclopentadienilo *ansa*-titanocenos Ti[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Me)]Cl<sub>2</sub> (13), Ti[((η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]Cl<sub>2</sub> (14) y Ti[SiMe<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] Cl<sub>2</sub> (15).

Esquema 18. Síntesis complejos *ansa*-titanocenos

En todos los casos, los reactivos se mezclan en su estado sólido y posteriormente se adiciona el disolvente para reducir la posibilidad de reducción del metal y que origine impurezas paramagnéticas, lo que dificultaría la caracterización del compuesto mediante espectroscopía RMN y su purificación. Todos los complejos se aíslan como sólidos rojos.

Los *ansa*-titanocenos sintetizados tienen distintas solubilidades como consecuencia de sus diferentes estructuras químicas.

La estructura de los complejos **13** y **14** se diferencia únicamente en el grupo sustituyente de su anillo monosustituido, y por consiguiente, sus solubilidades dependen de esta característica. El grupo Me del compuesto **13** tiene menor volumen que el grupo SiMe<sub>3</sub> del **14**, siendo menor su solubilidad. Por este motivo, el compuesto **15**, al no tener anillos sustituidos, es aun menos soluble.

El compuesto **13** se purifica extrayendo primero con tolueno y luego lavando con hexano para eliminar la máxima cantidad posible de impurezas. En una mezcla de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexano al 50% precipita un sólido cristalino rojo a - 20 °C. Para aislar el compuesto **14**, cuya solubilidad es mayor, se opta por extraer en hexano y concentrar hasta obtener cristales rojos a idéntica temperatura. Por último, el compuesto **15** es el más insoluble y se purifica extrayendo con una mezcla de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexano al 60% y lavando con éter. El compuesto **15** se obtiene puro.

### 5. 2. 2. CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS ANSA-TITANOCENOS

Los complejos **11-13** son complejos *ansa*-bis(ciclopentadienilo) del grupo 4. El metal del grupo 4 que se coordina es el Ti y el puente interanular está formado por un átomo de Si sustituido por dos grupos metilo. Los enlaces de coordinación del metal y del puente aportan una rigidez a la estructura que impide que giren libremente, eliminando la posibilidad de isómeros.

En lo referente a la simetría, los compuestos **13-14** pertenecen al grupo C<sub>1</sub> porque su operación de simetría es la propia identidad de la molécula, no tienen ni eje de simetría, ni ningún plano que los contenga. El compuesto **15** tiene simetría C<sub>2v</sub> porque tiene un eje de simetría contenido en dos planos perpendiculares (Figura 12).

Ninguno de los *ansa*-titanocenos sintetizados tienen estereoisómeros porque no poseen carbonos quirales.

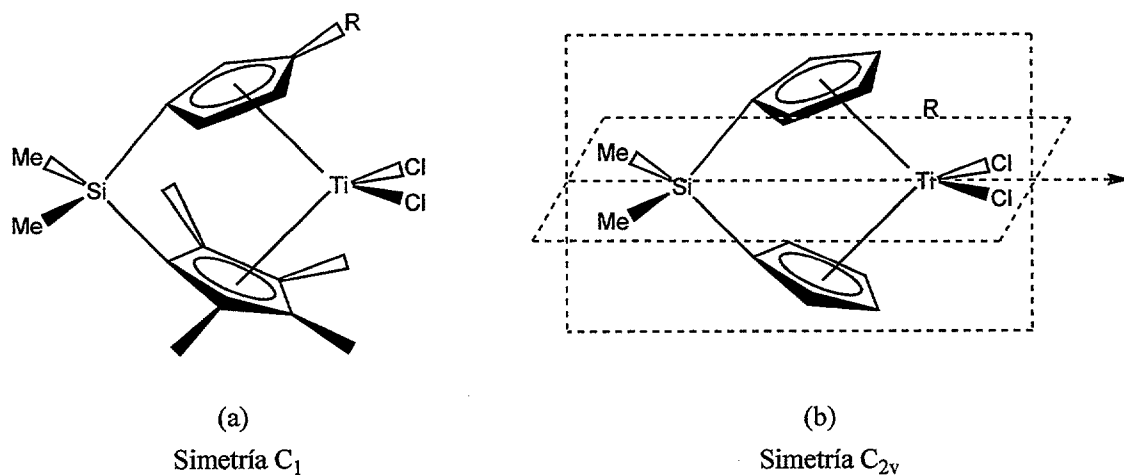


Figura 12. Simetría de los complejos *ansa*-ciclopentadienilo

La caracterización de los *ansa*-titanocenos **13**, **14** y **15** se caracterizan por las técnicas habituales de espectroscopía RMN

- Espectroscopía de RMN- $^1\text{H}$

La espectroscopía RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **13** se realiza en  $\text{CDCl}_3$ . Se observan tres señales en la zona del espectro comprendida entre  $\delta$  5-6,80 ppm. Estas señales son multipletes que pertenecen a tres protones distintos del anillo ciclopentadieno monosustituido. La señal que aparece en  $\delta$  2,40 ppm corresponde un singlete que integra a tres protones idénticos del grupo metilo del mismo anillo. Hay cuatro señales comprendidas entre  $\delta$  1,80-2,20 ppm correspondientes a cuatro singletes y que cada una integra a tres protones pertenecientes a los cuatro grupos metilo. Por último, se observan dos señales comprendidas entre los desplazamientos  $\delta$  0,80-1,00 ppm que corresponden a dos singletes de los grupos metilo del puente. Cada señal integra a 3 protones idénticos de cada grupo metilo.

La molécula del compuesto **13** pertenece al grupo de simetría  $C_1$  porque no tiene ningún elemento de simetría, como ejes o planos, lo que supone que la única operación de simetría es la propia identidad de la molécula (Figura 12a).

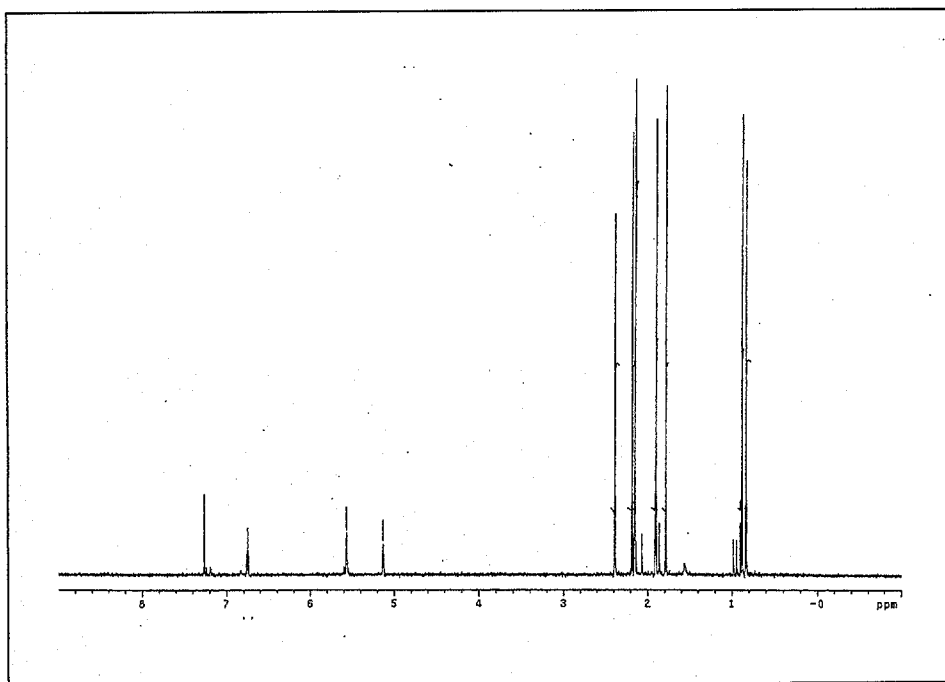


Figura 13. Espectro RMN- $^1\text{H}$  de  $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})]\text{Cl}_2$

El compuesto **14** también se caracteriza mediante de espectroscopía RMN- $^1\text{H}$  con  $\text{CDCl}_3$ . En la figura 14 se observan 3 señales en la zona del espectro comprendida entre  $\delta$  5-6,80 ppm, correspondientes a tres multipletes que integran cada una a un protón de los anillos ciclopentadieno monosustituido. Las señales comprendidas entre los desplazamiento  $\delta$  1,80-2,20 ppm se relacionan con cuatro singletes pertenecientes a los grupos metilo del anillo ciclopentadienilo tetrasustituido. Cada señal integra a tres protones idénticos. Las señales situadas entre los desplazamientos  $\delta$  0,80-1,00 ppm corresponden a dos singletes de los grupos metilo del puente. Cada señal representa a tres protones idénticos. Y por último, hay una señal comprendida entre  $\delta$  0,20-0,40 ppm que corresponde a un singlete perteneciente al grupo  $\text{SiMe}_3$  donde se encuentran nueve protones idénticos.

Al igual que el compuesto **13**, el complejo **14** tampoco posee ningún elemento de simetría y la única operación que puede realizarse es girar la propia molécula, por lo que el compuesto **14** también pertenece al grupo de simetría  $\text{C}_1$  (Figura 12a)

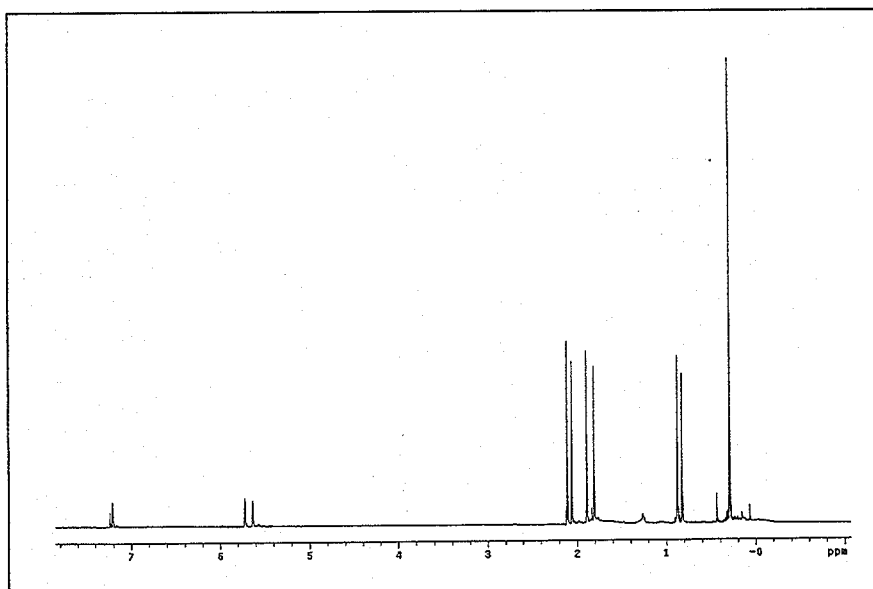


Figura 14. Espectro RMN- $^1\text{H}$  de  $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Cl}_2$

Del mismo modo que los compuestos anteriores, se ha caracterizado el compuesto **15** por medio de espectroscopía RMN- $^1\text{H}$ . En la figura 15 se observan dos señales en la zona del espectro comprendida entre  $\delta$  5,80-7,20 ppm correspondientes a dos singletes de los anillos ciclopentadieno que integran a 4 protones. Esta molécula pertenece al disolvente que no se ha podido eliminar durante la etapa de purificación del complejo **15**, ya que el proceso fue de secado y no de cristalización como en los anteriores compuestos. La señal cercana al desplazamiento  $\delta$  1,20 ppm corresponde al metileno y que tiene dos protones idénticos. La señal cercana al desplazamiento  $\delta$  0,20 ppm es más alta e integra a tres protones del metilo. La señal comprendida entre los desplazamiento  $\delta$  0,80-0,20 ppm corresponde a un singlete perteneciente a los dos grupos metilo del puente e integra a 6 protones.

A diferencia de los compuestos **13** y **14**, el compuesto **15** tiene un eje de simetría que divide a la molécula en dos partes idénticas, y dos planos simétricos que lo contienen (Figura 12b), por lo que posee simetría  $C_{2v}$ .

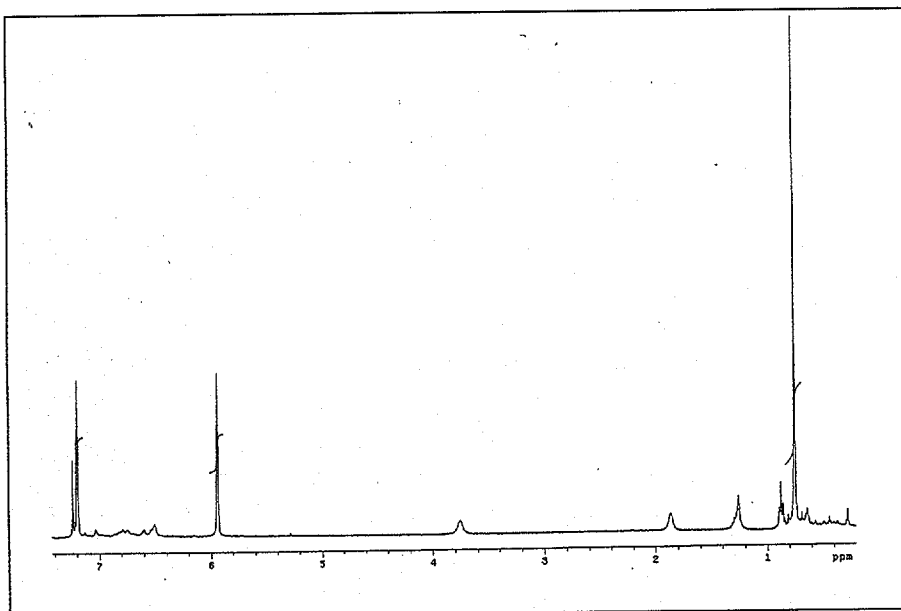


Figura 15. Espectro RMN-<sup>1</sup>H de Ti[SiMe<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

En la tabla 12 se recogen todos los desplazamientos que aparecen en el espectrómetro RMN-<sup>1</sup>H de los complejos *ansa*-titanocenos sintetizados.

Compuesto	SiMe <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
(13)	0,83 (s, 3H)		1,78 (s, 3H)		5,13 (m, 1H)
	0,88 (s, 3H)		1,90 (s, 3H)		5,57 (m, 1H)
			2,15 (s, 3H)		5,75 (m, 1H)
			2,18 (s, 3H)		
(14)	0,83 (s, 3H)		1,82 (s, 3H)		5,64 (m, 1H)
	0,88 (s, 3H)	0,30 (s, 9H)	1,89 (s, 3H)		5,72 (m, 1H)
			2,06 (s, 3H)		7,20 (m, 1H)
			2,12 (s, 3H)		
(15)	0,75 (s, 6H)			5,95 (s, 4H)	
				7,20 (s, 4H)	

Tabla 12. Desplazamiento químico (δ) de espectroscopía RMN en CDCl<sub>3</sub>

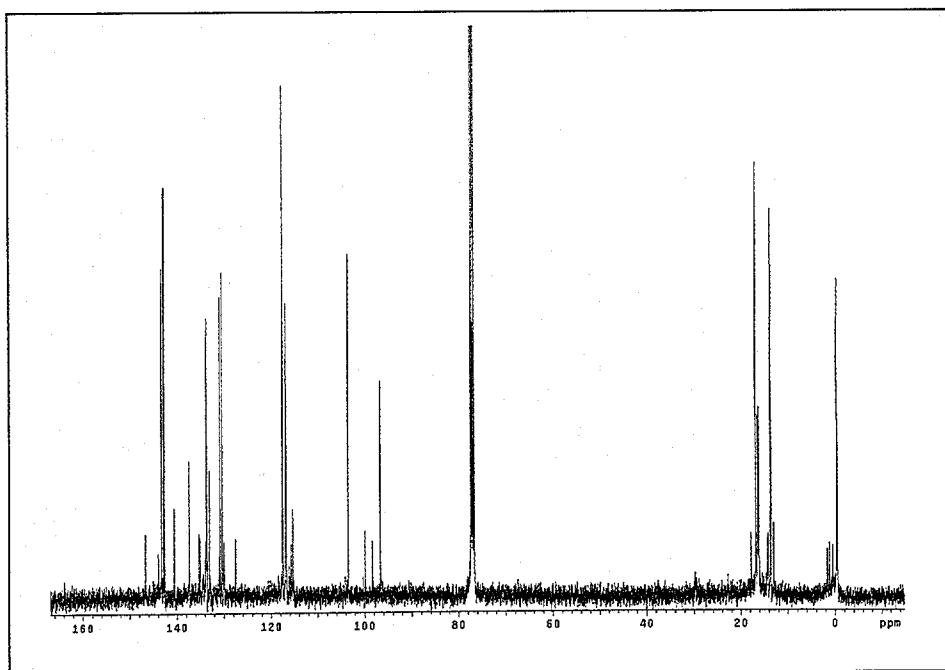
- Espectroscopía de RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}

En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del compuesto 13 (figura 16) se observan varias señales cercanas al desplazamiento δ 0 ppm, características a los carbonos próximos a átomos de silicio, como es el caso de los dos carbonos de los grupo metilo que conforman el puente interanular del



*ansa*-titanoceno. Las señales correspondientes al intervalo  $\delta$  13,9-16,6 ppm poseen una altura muy similar y se tratan de los cuatro carbonos pertenecientes a los grupos metilo del anillo tetrasustituido. En el desplazamiento  $\delta$  17,1 hay una señal correspondiente al carbono del grupo metilo del anillo monosustituido. Hay cuatro señales comprendidas entre los desplazamientos  $\delta$  117,2-131,2 que se corresponden a cuatro carbonos del anillo monosustituido. Las dos señales comprendidas entre 97,0-103,8 pertenecen a los dos carbonos de posición 1 de los anillos Cp. Finalmente, aparecen cuatro señales entre los desplazamientos  $\delta$  134,2-143,6 que se corresponden con los cuatro carbonos restantes del anillo tetrasustituido.

La caracterización de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  confirma la existencia de un grupo metilo en el anillo monosustituido y de cuatro grupos Me en el otro Cp, lo cual confirma la pertenencia de este compuesto al grupo  $\text{C}_1$ .



**Figura 16. Espectro RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})]\text{Cl}_2$**

Para el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 14 (figura 17) se observan tres señales cercanas al desplazamiento  $\delta$  0 ppm, las cuales suelen ser características de los carbonos unidos a átomos de silicio. En este caso, hay dos carbonos unidos a un átomo de silicio en el puente y un grupo  $\text{SiMe}_3$  en el anillo monosustituido. Las señales comprendidas entre los desplazamientos  $\delta$  13,4-16,5 pertenecen a cuatro carbonos de los grupo metilo del anillo. Las dos señales situadas entre  $\delta$  97,6-106,3 son los carbonos de ambos anillos en posición 1. Entre los desplazamientos  $\delta$  118,5-133,3 hay cuatro señales correspondiente al resto de los carbonos

del anillo monosustituido. Y por último, se encuentran otras 4 señales comprendidas entre los desplazamientos  $\delta$  141,6-144,6 que corresponden a los otros cuatro átomos de carbono del anillo tetrasustituido.

De nuevo, se confirma la presencia de un grupo  $\text{SiMe}_3$  como monosustituyente en uno de los anillos Cp y de cuatro grupos Me en el Cp tetrasustituido, comprobando que el compuesto 14 entra dentro de la simetría  $C_1$ .

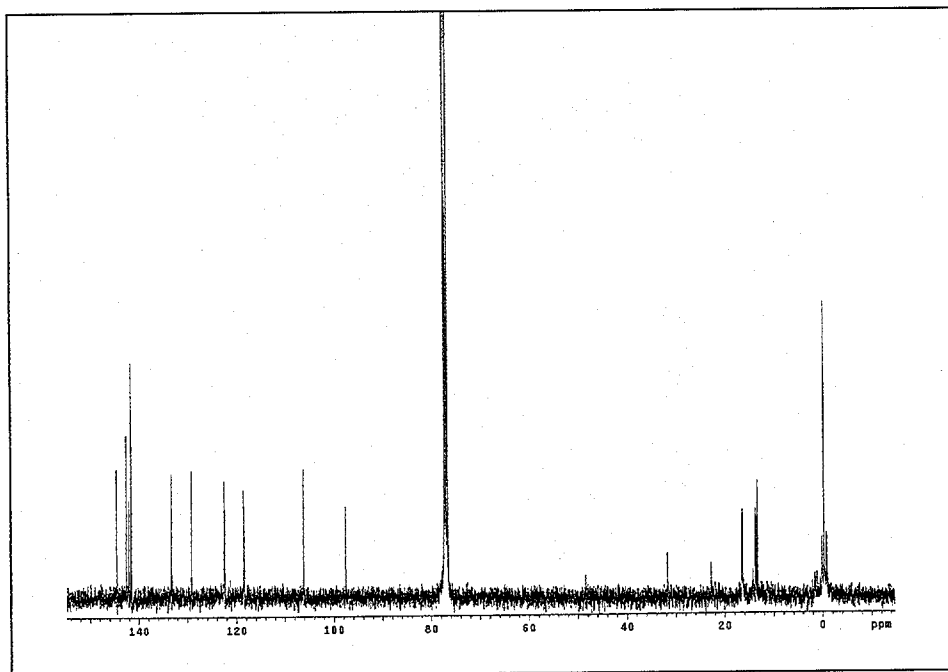


Figura 17. Espectro RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Cl}_2$

En la tabla 13 se recogen los desplazamientos  $\delta$  de las señales correspondientes a las caracterizaciones RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  con  $\text{CDCl}_3$  de los compuestos 13-14.

Compuesto	SiMe <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> Me	C <sup>1</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
(13)			13,9	134,2			117,2
	-0,1		14,0	143,0	17,1	97,0	117,9
	0,0		16,5	143,2		103,8	130,7
				16,6	143,6		
(14)			13,4	141,6			118,5
	-0,7	-0,21	13,7	141,6		97,6	122,5
	0,2		16,4	142,6		106,2	129,2
			16,5	144,6			



Tabla 13. Desplazamiento químico ( $\delta$ ) de espectroscopía RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- en CDCl<sub>3</sub>

### 5. 3. POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

#### 5. 3. 1. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los derivados de titanio Ti[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Me)]Cl<sub>2</sub> (13), Ti[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)]Cl<sub>2</sub> (14) se han empleado como catalizadores en ensayos de polimerización de etileno para evaluar su actividad y compararla con la del complejo Ti[SiMe<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (15) como referencia.

Los ensayos de polimerización de etileno se han realizado para 10  $\mu$ moles de Ti y para las relaciones Al:Ti 1000:1 y 2000:1. Todos los ensayos se han efectuado para una presión de etileno a 2,0 bar, durante un tiempo de reacción de 30 min y con una velocidad de agitación de 1000 rpm.

La actividad catalítica de los compuestos se define como la masa de PE obtenida en el ensayo entre los moles de Ti utilizados por unidad de tiempo, y se calcula del siguiente modo:

$$\text{Actividad} \left[ \frac{\text{kg PE}}{\text{mol Ti} \cdot \text{h}} \right] = \frac{\text{masa PE [g]}}{10 \mu\text{moles Ti} \cdot 0,5 \text{ h}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{moles}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = \frac{\text{masa PE [g]}}{5 \cdot 10^{-3} \mu\text{moles Ti} \cdot \text{h}}$$

Los resultados de actividad catalítica obtenidos en los ensayos de polimerización de etileno realizados para una relación Al:Ti 1000:1 para los compuestos 13-14-15 se recogen en la tabla 14.

<i>Al:Ti 1000:1</i>		
Catalizador	Masa PE/ g	Actividad/ kg PE·(mol Ti·h) <sup>-1</sup>
Ti[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> Me)]Cl <sub>2</sub> (13)	1,87	374
Ti[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> SiMe <sub>3</sub> )]Cl <sub>2</sub> (14)	0,88	176
Ti[SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> (15)	9,6	1920

Tabla 14. Actividades catalíticas para Al:Ti 1000:1

Los resultados obtenidos en los ensayos de polimerización de etileno efectuados para una relación Al:Ti 2000:1 se encuentran en la tabla 15.

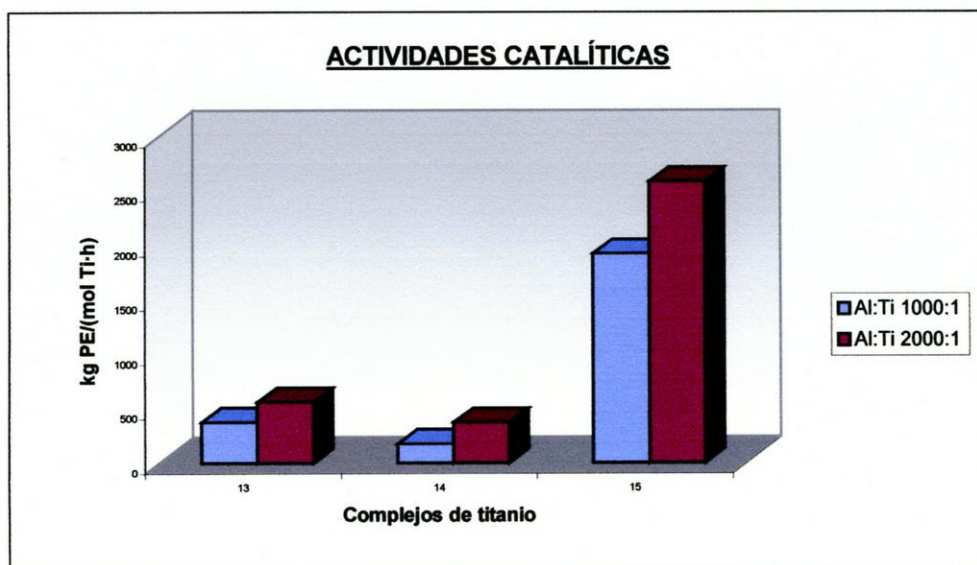
<i>Al:Ti 2000:1</i>		
Catalizador	Masa PE/ g	Actividad/ kg PE·(mol Ti·h) <sup>-1</sup>
Ti[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> Me)]Cl <sub>2</sub> (13)	2,8	560
Ti[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> SiMe <sub>3</sub> )]Cl <sub>2</sub> (14)	1,86	372
Ti[SiMe <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> (15)	12,9	2580

Tabla 15. Actividades catalíticas para Al:Ti 2000:1

En la figura 18 se observa un gráfico de barras donde se representan las actividades catalíticas obtenidas para ambas relaciones Al:Ti.

El complejo 15 presenta las mayores actividades que el resto de los complejos para cualquier actividad. Como ya se ha explicado, la estructura molecular de los complejos de metalloceno están estrechamente relacionados con el papel que juegan como catalizadores en los procesos de polimerización de olefinas. La estructura del compuesto 15 esta formada por dos anillos Cp sin ningún sustituyente, a diferencia de los compuestos 13-14, los cuales están sustituidos asimétricamente con cuatro grupos metilo en uno de los anillos y un grupo voluminoso en el otro. Por consiguiente, puede deducirse que en el proceso de polimerización, el monómero se encuentra menos impedido, estérica y electrónicamente, para incorporarse a la cadena cuanto menos sustituido se encuentren los anillos del *ansa*-titanoceno.

Del mismo modo, el grupo monosustituyente del compuesto 13 es menos voluminoso que el del compuesto 14, lo que explica las mayores actividades para el primero debido a los impedimentos estéricos que experimenta la molécula de etileno al polimerizar.



**Figura 18. Resultados de polimerización de etileno**

Si comparamos las actividades obtenidas para distintas relaciones Al:Ti, se observa que a mayor presencia de MAO, mayor es la actividad del catalizador. Este aumento de la actividad se debe a un aumento de la velocidad de polimerización. Este aumento puede relacionarse con un incremento en la concentración de aniones MAO<sup>-</sup> que mejoren la conversión en las reacciones de metilación de los ansa-titanocenos y por tanto generen más sitios activos donde puedan coordinarse los monómeros.

Las actividades de los compuestos nuevos 13-14 se muestran referenciados en la tabla 15 en función del modelo 15, obteniendo unos valores que reflejan la actividad del catalizador entre la actividad del modelo.

Al:Ti	Catalizador	Actividad/ kg PE·(mol Ti·h) <sup>-1</sup>	Actividad relativa/ kg PE·(mol Ti·h) <sup>-1</sup>
<b>1000:1</b>	13	374	0,19
	14	176	0,09
	15	1920	1,00
<b>2000:1</b>	13	560	0,22
	14	372	0,14
	15	2580	1,00

**Tabla 15. Comparación de actividades con respecto al catalizador de referencia**



La actividad relativa es mayor para el compuesto **13** que para el compuesto **15**. Ello se debe a que el grupo sustituyente en el que se diferencian ( $R = \text{Me}$  (**13**),  $\text{SiMe}_3$  (**14**)) es menos voluminoso para el complejo  $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})]\text{Cl}_2$  (**13**) que para el  $\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Cl}_2$  (**14**), lo que dificulta menos la incorporación del monómero a la cadena.

También se observa que estas diferencias disminuyen cuando aumenta la relación Al:Ti debido que los efectos electrónicos en la activación del catalizador tienen mayor que los impedimentos estéricos que presenta el grupo sustituyente de la molécula.

### 5. 3. 2. PESOS MOLECULARES Y POLIDISPERSIDAD

Finalmente, los resultados de polidispersidad de los polietileno obtenidos a partir de los diferentes catalizadores se recogen junto con sus pesos moleculares en la tabla 16. Según estos valores la distribución de pesos moleculares puede considerarse como característica de los catalizadores tipo *single-site*.

Catalizador	$M_w$ g·mol <sup>-1</sup>	$M_w/M_c$
$\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})]\text{Cl}_2$ ( <b>13</b> )	202.500	2,80
$\text{Ti}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)]\text{Cl}_2$ ( <b>14</b> )	191.100	1,86
$\text{Ti}[\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$ ( <b>15</b> )	315.400	12,90

**Tabla 16. Pesos moleculares y polidispersidad de PE**

En la tabla 16 puede observarse que el peso molecular del PE es ligeramente superior en el compuesto **13** que en el **14** cuando el monosustituyente del anillo Cp es menos voluminoso. Sin embargo, el peso molecular del PE obtenido con el compuesto **15** es bastante más alto, por lo que se deduce que cuanto menores son los impedimentos estéricos, mayor facilidad tiene el monómero para incorporarse a la cadena y mayor es su longitud, aumento su peso.

En lo referente a la polidispersidad, la tendencia es similar a la de los pesos moleculares, cuanto menor es la sustitución, mayor es la dispersidad de pesos moleculares.

## **6. CONCLUSIONES**

## 6. CONCLUSIONES

Se ha logrado sintetizar dos ligandos *ansa*-bis(ciclopentadienilo) asimétricamente sustituidos  $(C_5Me_4)SiMe_2(C_5H_3Me)$  (7),  $(C_5Me_4)SiMe_2(C_5H_3SiMe_3)$  (8) y un ligando *ansa*-bis(ciclopentadienilo) no sustituido  $SiMe_2(C_5H_5)_2$  (9) a partir de ligandos precursores según los procedimientos propuestos por diversos autores. Además, los ligandos 7 y 8 han sido caracterizados mediante espectroscopía RMN- $^1H$ , confirmando su simetría.

Estos ligandos han servido para obtener dos nuevos complejos *ansa*-titanocenos de simetría  $C_1$   $Ti[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^5-C_5H_3Me)]Cl_2$  (13) y  $Ti[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^5-C_5H_3SiMe_3)]Cl_2$  (14) y un *ansa*-titanoceno de simetría  $C_{2v}$  y  $Ti[SiMe_2(\eta^5-C_5H_4)_2]Cl_2$  (15). Los complejos 13 y 14 se han aislado siguiendo técnicas de cristalización y se han caracterizado por medio de espectroscopía RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C\{^1H\}$  para confirmar su simetría, y el compuesto 15, por RMN- $^1H$ .

En cuanto a las propiedades químicas, puede concluirse que los complejos 13 y 14 son más solubles que el 15 debido a que se encuentran sustituidos. A su vez, el compuesto 14 es más soluble que el compuesto 13 porque su grupo sustituyente es más voluminoso.

Los complejos 13-14 han sido empleados como catalizadores en procesos de polimerización de olefinas realizando distintos ensayos para relaciones Al:Ti 1000:1 y 2000:1. Se han evaluado sus actividades catalíticas y se han comparado con las obtenidas con el compuesto 15, el cual se ha utilizado como modelo de referencia.

Los compuestos 13-14 presentan menores actividades catalíticas que el compuesto 15 debido a que sus grupos sustituyentes crean numerosos impedimentos estéricos para la incorporación del monómero al centro activo. A medida que se aumenta la relación de MAO, estos impedimentos se ven contrarrestados por la mayor generación de centros activos.

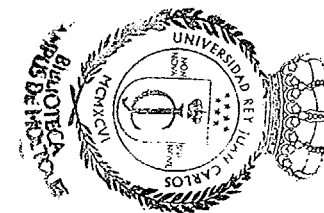
Debido a estos impedimento estéricos, las cadenas de PE tienen mayores pesos moleculares cuanto menos sustituido se encuentren los anillos Cp o menor sea el volumen de sus sustituyentes. Los valores de polidispersidad también siguen esta tendencia. Los resultados de polidispersidad y pesos moleculares son característicos de catalizadores *sinle-site*.

En futuras investigaciones puede estudiarse la tacticidad que confieren los *ansa*-titanocenos nuevos sintetizados a poliolefinas quirales como el polipropileno, que despunta en los últimos tiempos como uno de los materiales poliméricos de más aceptación en un número de



aplicaciones. Sus buenas prestaciones en relación con su precio lo han convertido en uno de los objetivos de investigación por varios motivos, como su buen índice precio/prestaciones, su baja densidad y amplias propiedades, facilidad de procesado, elevada resistencia química, baja absorción de agua y buenas propiedades eléctricas.

# 7. BIBLIOGRAFÍA



---

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Alonso Moreno, C.; Antiñolo, A.; López-Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A.M.; Villaseñor, E. **Niobium, Titanium, Zirconium and Hafnium Complexes Incorporating Germanium Bridged Ansa Ligands. X-Ray Crystal Structures of  $[\text{Zr}\{\text{Me}_2\text{Ge}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$  and  $[\text{M}\{\text{Me}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$  (M = Zr, Hf).** *Journal of Organometallic Chemistry*. **2002**, 656, 129-138.
- Alonso Moreno, C.; Antiñolo, A.; Carrillo Hermosilla, F.; Carrión, P.; López Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Sancho, J. **Novel Indenylzirconium Complexes as Supported Catalysts in the Polymerization of Ethylene.** *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 0-0.
- Antiñolo, A.; López Solera, I.; Orive, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rivilla, I.; Rodríguez, A.M.; Villaseñor, E. **Niobium and Zirconium Complexes Incorporating Asymmetrically Substituted Ansa Ligands. X-Ray Crystal Structures of  $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R})]$  Nb(=N<sup>t</sup>Bu)Cl (R = Me, <sup>i</sup>Pr) and,  $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R})]\text{ZrCl}_2$  (R = H, Me).** *Organometallics*. **2001**, 20, 71-7.
- Antiñolo, A.; Fernández Galán, R.; Orive, I.; Otero, A.; Prashar, S. **New Group 4 Metallocene and Niobocene Complexes Containing Phosphane-Functionalized Ansa-Ligands.** *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2470.
- Antiñolo, A.; Fajardo, M.; Gómez Ruiz, S.; López Solera, I.; Otero, A.; Prashar, S.; Rodríguez, A.M. **Group 4 Metallocene Complexes Incorporating Vinyl or Allyl Substituted Ansa Ligands. X-Ray Crystal Structures of  $[\text{Zr}\{\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zr}\{\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zr}\{\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Cl}_2]$ .** *Journal of Organometallic Chemistry*. **2003**, 683, 11-22.
- Antiñolo, A.; Fernández Galán, R.; Otero, A.; Prashar, S.; Rivilla, I.; Rodríguez, A.M.; Maestro, M.A. **New Synthon in the design of Ansa-Cyclopentadienyl Ligands with Variable Substitution at the Bridging Atom.** *Organometallics*. **2004**, 23, 5108-5111.
- Arlman, E.J.; Cosee, P. **Ziegler-Natta Catalysis. III. Stereospecific Polymerization of Propene with the Catalyst System  $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ .** *J. Catal.* **3**. **1964**, 1, 99-104.
- Astruc, D. **Química Organometálica.** Ed. Reverté. **2003**.
- Atwood, J.L.; Hrcir, D.C.; Priester, R.D.; Rogers, R.D. **Decomposition of High-Oxygen Content Organoaluminum Compounds. The Formation and Structure of the  $[\text{Al}_7\text{O}_6\text{Me}_{16}]^-$  Anion.** *Organometallics*. **1983**, 2(8), 985-989.
- Azapagic, A.; Emsley, A.; Hamerton, I. **Polymers, The Environment and Sustainable Development.** Ed Wiley. **2003**.

- 
- Bajgur, C.S.; Sivaram, S.. **The Evolution of New Generation ‘Single-Site’ Ziegler-Natta Polymerization Catalysts.** *Current Science*, vol. 78, n° 11. 10 de junio de 2000.
  - Bajgur, C.S.; Tikkanen, W.R.; Petersen, J.L. **Synthesis, Structural Characterization and Electrochemistry of [1]Metallocenophane Complexes, [Si(alkyl)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]MCl<sub>2</sub>, M = Ti, Zr.** *American Chemical Society*. 1985.
  - Baker, J. *Euro. Chem. News (Oct 18)*. 1993. 22.
  - Beachley, O.T., Jr.; Lees, J.F.; Glassman, T.E.; Churchill, M.R.; Buttrey, L.A. **Reagents Based On Cyclopentadienyl Derivates of the Group 14 Elements for the Synthesis of Indium(I) Derivates. Crystal and Molecular Structure of In(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>).** *Organometallics*. 1990, 9(9), 2488-92.
  - Beagley, P.; Davies, P.; Adams, H.; White, C.; Can, J. **Chiral Metallocenes: The Synthesis and X-Ray Crystal Structures of TiCl<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>R<sup>\*</sup>) (R<sup>\*</sup> = Menthyl or Neomenthyl) and related Compunds.** *Canadian J. Chem.* 2001, 79, 731.
  - Breslow, D.S.; Newburg, N.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 5072.
  - Brintzinger, H.H.; Fisher, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.M. **Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts.** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1143-1170.
  - Brookhart, M.; Green, M.L.H. **Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds.** *Organomet. Chem.* 1983, 250(1), 395-408.
  - Brookhart, M.; Green, M.L.H.; Wong, L.L. **Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds.** *Prog. Inorg. Chem.* 1988, 36, 1-124.
  - Cam, D.; Giannini, U. *Makromol. Chem.* 1992, 193(5), 1049-1055.
  - Carraher, Jr, C.E. **Seymour/Carraher’s Polymer Chemistry.** Ed. Marcel Dekker. 2003.
  - CEFIC. **Facts & Figures y Parpinelli Tecnon.** 1997.
  - Chacon, S.T.; Coughlin, E.B.; Henling, L.M.; Bercaw, J.E. *J. Organomet. Chem.* 1995, 497, 171.
  - Chang, R. **Química.** Ed. McGraw-Hill. 1997.
  - Cheng, X. **The Use Of Functionalized Zirconocenes As Precursors To Silica-Supported Zirconocene Olefin Polymerization Catalysts.** VIRGINIA TECH, Departamento de Química 2001.
  - Chien, J.C.W.; Wang, B.-P. *Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 1990, 28(1), 15-38.
  - Cihlář, J.; Mejzlik, J.; Hamřik, O. **Influence of Water on Ethylene Polymerization Catalyzed by Titanocene Systems.** *Makromol. Chem.* 1978, 170(10), 2553-2558.
-



- Cihlář, J.; Mejzlik, J.; Hamřík, O.; Hudec, P.; Majer, J. **Polymerization of Ethylene Catalyzed by Titanocene Systems, 1. Catalytic Systems  $Cp_2TiEtCl/AlEtCl_2$  and  $Cp_2TiEtCl(AlEtCl_2+H_2O)$ .** *Makromol. Chem.* **1980**, 181(12), 2549-2561.
- Coates, G.W. **Precise Control of Polyolefin Stereochemistry Using Single-Site Metal Catalysts.** *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223-1252.
- Cossee, P. **Formation of Isotactic Polypropylene under the Influence of Ziegler-Natta Catalysts.** *Tetrahedron Lett.* **1960**, 17, 12-60.
- Ebewele, R.O. **Polymer Science and Technology.** Ed. CRC Press. **2000**.
- Ewen, J.A.; Elder, M.J.; Jones, R.L.; Haspelslagh, L.; Atwood, J.L.; Bott, S.G.; Robinson, K. **Metallocene/Polypropylene Structural Relationships: Implications on Polymerization and Stereochemical Control Mechanisms.** *Makromol. Chem, Makromol Symp.* **1991**, 48/49, 253.
- Ewen, J.A. **Symmetry Rules and Reaction Mechanisms of Ziegler-Natta Catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical.* **1998**, 128, 103-109.
- Giannetti, E.; Nicoletti, G.M.; Mazzocchi, R. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23 (8), 2117-2134.
- Gil Aguirre, R. **Diseño de Catalizadores Estereoselectivos y su Aplicación en la Polimerización de  $\alpha$ -olefinas.** URJC. Móstoles, **2004**.
- Gómez Ruiz, S. **Diseño y Aplicaciones de Nuevos Complejos Metaloceno de los Grupos 4 y 5.** URJC. Móstoles, **Diciembre 2004**.
- Iglesias Sanz, D. **Catálisis Homogénea. Síntesis de Complejos Circonoceno y su Aplicación en la Polimerización de Olefinas.** URJC. Móstoles, **2004**.
- Jordan, R.F.; Bajgur, C.S.; Stern, C.L. **Ethylene Polymerization by a Cationic Dicyclopentadienylzirconium (IV) Alkyl Complex.** *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.
- Jutzi, P.; Dickbreder, R. **Metal Complexes with Bridged Permethylated Cyclopentadienyl Ligands.** *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1750.
- Kaminsky, W.; Sinn, H.. **Ziegler-Natta Catalysis.** *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- Kaminsky, W.; Bark, A.; Steiger, R. **Stereospecific Polimerization by Metallocene/Aluminoxane Catalysts.** *J. Mol. Catal.* **1992**, 74(1-3), 109-119.
- Kaminsky, W.; Arndt, M.. **Applied Homogeneous Catalyst with Organometallic Compounds.** *Vol 1, Ed. VCH.* **1996**.
- Katz, T.; Acton, N.; Martín, G. **Preparation of Metallocene from Hydrocarbon Dianions.** *J. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2934.

- 
- Keely, T.J.; Pauson, P.L. **A New Type of Organo-Iron Compounds.** *Nature.* **1951**, 1039.
  - Köpf, H.; Kahl, W. **Metalloorganic Polychalcogenide-Chelate. VII. Group IVA Element-Bridged Metallocenophane.** *J. Organomet. Chem.* **1974**, 64, C37.
  - Krandelar, H.; Brintzinger, H.H. *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1459.
  - Miller, S.A.; Tebboth, J.A.; Tremaine, J.F. **Dicyclopentadienyl Iron.** *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
  - Mise, T.; Miya, S.; Yamazaki, H. **Excellent Stereoregular Isotactic Polymerizations of Propylene with C<sub>2</sub>-symmetric Silylene-Bridged Metallocene Catalysts.** *Chem. Lett.* **1989**, 1853.
  - Müller, C.; Lilge, D.; Kristen, M.O.; Jutzi, P. **Dialkylaminoethyl-Functionalized Ansa-Zirconocene Dichlorides: Precatalysts for the Regulation of the Molecular Weight Distribution of Polyethylene.** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 789.
  - Natta, G.; Corridani, P. **Crystal Structure of a New Type of Polypropylene.** *Atti. Acad. Naz. Linzei. Mem. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Sec. II.* **1955**, 5, 73.
  - Natta, G. **Stereospecific Catalysis of Isotactic Polymers.** *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.
  - Natta, G. **Polymerization of Ethylene Catalyzed by Titanium Compounds.** *Chim. Ind. (Milan).* **1957**, 39, 1032.
  - Nifan'ev, I.E.; Ivchenko, P.V. **Synthesis of Zirconium and Hafnium Ansa-Metallocenes via Transmetalation of Dielenen-Substituted Bis(Cyclopentadienyl) and Bis(Indenyl) Ligands.** *Organometallics.* **1991**, 16, 713.
  - Panda, T.K.; Gamer, M.T.; Roesky, P.W. **An Improved Synthesis of Sodium and Potassium Cyclopentadienide,** *Organometallics.* **2003**, 22, 877-878.
  - Prashar, S.; Antiñolo, A.; Otero, A. **Insights Into Group 4 and 5 Ansa-Biscyclopentadienyl Complexes.** *Unpublished review.*
  - Reddy, S.S.; Sivaram, S. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20(2), 309-367.
  - Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. **Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts.** *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253-1345.
  - Stern, D.; Sabat, M.; Marks, T.J. **Manipulation of Organolanthanide Coordinative Unsaturation. Synthesis, Structures, Structural Dynamics, Comparative Reactivity And Comparative Thermochemistry of Dinuclear  $\mu$ -Hydrides and  $\mu$ -Alkyls with  $[\mu\text{-R}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2$  Supporting Ligation.** *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112(26), 9558-75.
  - Shapiro, P.J. **The Evolution of the Ansa-bridge and its Effect on the Scope of Metallocene Chemistry.** *Coordination Chemistry Reviews.* **2002**, 231, 67-81.
-

- 
- Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H. **Química Inorgánica**. Ed. Reverté. 1997.
  - Tian, G.; Wang, B.; Dai, X.; Xu, S.; Zhou, X.; Sun, J. **Synthesis, Structures and Catalytic Properties of Group 4 Metallocenes Based Upon  $[\text{Me}_2\text{E}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{Me}_4)]_2$  (E = Si, Ge) Supporting Coordination**. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2001, 634, 145-152.
  - Urazowski, I.F.; Atovmyan, L.O.; Mkoyan, S.G.; Broussier, R.; Perron, P.; Gautheron, B.; Robert, F. **Novel Group 4b Ansa-Metallocene Complexes with the Shortest Bridge:  $[\text{1,1'-Isopropylidene-3,3'-di-t.Bu-bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{]Ti}$  and Zr dichlorides**. *J. Organomet. Chem.* 1997, 536/537, 531.
  - Van Reenen, J. **Recent Advances in Metallocene Catalyzed Polymerization of Olefins and Other Monomers**. Lectura preparada para 2<sup>nd</sup> Annual UNESCO Training School. 29-31 de marzo de 1999.
  - Varga, V.; Hiller, J.; Gyepes, R.; Polásek, M.; Sedmera, P.; Thewalt, U.; Mach, K. **Synthesis, Crystal Structures and Some Properties of Dimethylsilylene-bridged Ansa-permethyltitanocen  $[\text{Ti(IV)}$ , (III), and (II)] Complexes**. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1997, 538, 63-74.
  - Wild, F.R.W.P.; Wasincioneck, M.; Huttener, G. Britzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* 1985, 288, 63.
  - Wilkinson, G. **Preparation and Some Properties Ruthenocene and Ruthenocinium Salts**. *J. Chem. Soc.* 1952, 74, 6146.
  - Wiesenfeldt, H.; Reinmuth, A.; Baesties, E.; Evertz, K.; Britzinger, H.H. *Organometallics*. 1989, 369, 359.
  - Xu, S.; Deng, X.; Wang, B.; Zhou, X.; Yang, L.; Li, Y.; Hu, Y.; Zou, F.; Li, Y. *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 708.
  - Xu, S.; Dai, X.; Wang, B.; Zhou, X. *J. Organomet. Chem.* 2002, 645, 262.
  - Ystenes, M. **The Trigger Mechanism for Polymerization of  $\alpha$ -olefins with Ziegler-Natta Catalysts: A New Model Based on Interaction of Two Monomers at the Transition and Monomer Activation of the Catalytic Centers**. *J. Catal.* 1991, 129 (2), 383-401.
  - Ziegler, K., Holkump, E.; Breil, H.; Martin, H. **Aluminium in Organic Chemistry Polymerization of Ethylene and Other Olefins**. *Angew. Chem.* 1955, 67, 541.
-