

SINTESIS DE CATALIZADORES DEL TIPO ANSA-METALOCENO DE TITANIO II DERIVADOS DEL INDENO

María Lupe Márquez B. ^{*1}, Guillermo Arribas ²

1: Laboratorio de Polímeros, Escuela de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

* E-mail: maria.marquez@ciens.ucv.ve

Trabajo presentado en el XIII COLOQUIO VENEZOLANO DE POLÍMEROS, 11 al 14 de Mayo de 2009 (Naiguatá, Venezuela).
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento.

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Abstract:

In this work we report the methodology to perform the synthesis of ansa-metallocene catalysts by using as starting molecule structure the indene. The synthetic route was designed with the aim to obtain Titanium catalysts for Ziegler-Natta olefin polymerization. The synthesis was carried out by varying the structure of either the carbonyl compound or the unsaturated molecule (benzophenone, acetophenone and N,N-dimethylformamide-dimethylsulfate complex) to be condensed with the indene at alkaline conditions, in order to obtain fulvene type structures with different moieties at the exocyclic carbon atom. The reduction of $TiCl_4$ was carried out by using But-Li in THF, to obtain $TiCl_2 \cdot 2THF$. Reductive dimerization of fulvene like molecules in the presence of $TiCl_2 \cdot 2THF$ allowed us to achieve the bridge formation between indenyl fragments. Both of them π coordinated to the Group IV subvalent metal. Fulvene like ligand as well as catalyst product of all synthetic routes were characterized by using IR spectroscopy and 1H NMR.

Keywords: Ansa-metallocenes, Ziegler-Natta catalysis, synthesis of fulvene, reductive dimerization

Palabras Claves: Ansa-metallocenos, catalisis Ziegler-Natta, síntesis de fulvenos, dimerización reductiva.

1. INTRODUCCION. Los catalizadores organometálicos despiertan gran interés desde el punto de vista sintético debido a que son muy eficientes en la obtención de macromoléculas. Son versátiles, con uso potencial tanto en procesos homogéneos como heterogéneos y pueden trabajarse a escala de laboratorio aún cuando sus aplicaciones requieran de un posterior escalamiento de los procesos a nivel industrial [1,2]. Sus características estructurales los hacen particularmente útiles cuando se persigue un producto con una estereoquímica específica. Así, variaciones en la cantidad y naturaleza química de los sustituyentes y/o los ligandos coordinados al centro metálico, pueden determinar las características del producto de polimerización.

Un caso muy particular es el de los ansa-metallocenos, en cuya estructura existen dos ligandos aromáticos coordinados a un centro metálico vía nube π , a su vez enlazados entre sí mediante una cadena o puente [3]. Esta estructura representa una mayor restricción a la coordinación del monómero, en un mecanismo análogo a la polimerización de olefinas Ziegler-Natta, induciendo así a una estereoregularidad en el crecimiento de la

macromolécula generada.

A escala de laboratorio, la síntesis de estos catalizadores se lleva a cabo siguiendo una secuencia de pasos que va desde la obtención de especies fulvenoides, con diferentes sustituyentes en el átomo de carbono exocíclico a partir de pentaciclos insaturados de carácter ácido como el Ciclopentadieno, el Indeno y el Fluoreno [4]. Posteriormente se reduce el centro metálico, generalmente un metal del grupo IV (Ti, Zr) a su estado subvalente (II) [3,7,10], después de lo cual se lleva a cabo la inducción de una dimerización reductiva donde tienen lugar la coordinación del metal vía π a los anillos de cinco miembros de dos moléculas de fulvenoide (con carácter aromático reestablecido) y la formación del puente entre ellas, por formación de un enlace covalente.

2. METODOLOGIA EN LA SINTESIS DE CATALIZADORES DEL TIPO ANSA-METALOCENO DERIVADOS DEL INDENO.

2.1. PREPARACION DE LOS FULVENOIDES.

2.1.1. SINTESIS DEL INDENIL SODIO. Se empleó el método de Chajara y Ottosson [7-10].

2.1.2. SINTESIS DE LOS FULVENOIDES. Se hizo reaccionar el indenil sodio con benzofenona ó con acetofenona [3,4]. También se sintetizó un precursor con un grupo N,N-dimetilamino enlazado al átomo de carbono exocíclico, empleando un complejo obtenido a partir de la N,N-dimetilformamida y el dimetilsulfato, en lugar de la especie carbonílica [5,6].

2.2. OBTENCION DE LOS CATALIZADORES.

2.2.1. REDUCCION DEL METAL DEL GRUPO IV. Preparación del $TiCl_2 \cdot 2THF$ [7]. $TiCl_4$ (99,99%) en tolueno/THF a $-78\text{ }^\circ C$ se hace reaccionar con n-BuLi (1,6 M en hexano).

2.2.2. COORDINACION DE LOS LIGANDOS Y FORMACION DEL PUENTE EN LOS ANSA-METALOCENOS. Síntesis de catalizadores. El fulvenoide en tolueno seco se hace reaccionar con el $TiCl_2 \cdot 2THF$ en cantidades estequiométricas a reflujo.

La estereoquímica del puente entre los dos anillos depende de la simetría de las especies carbonílicas de partida o de las sustituciones en el átomo de carbono exocíclico de los fulvernoides de origen. Para cada catalizador, los sustituyentes determinarían diferentes actividades catalíticas, bien motivado a efectos estéricos o a consecuencia de aspectos electrónicos.

La caracterización de los precursores Indenil-derivados o fulvenoides (ligandos), así como la de los catalizadores ansa-metalocénicos de dicloro-Titanio(II), se llevó a cabo por espectroscopia IR y Resonancia Magnética Nuclear 1H .

3. CONCLUSIONES.

La metodología empleada resultó exitosa en la síntesis de los catalizadores de interés con rendimientos que promedian en el 40% P/P. El método de síntesis de los ligandos fulvenoides y su purificación posterior son los factores determinantes, cuantitativa y cualitativamente, del resultado final.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] W. Kaminsky, A. Laban. *Metallocene Catalysis. Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 47-61.
- [2] W. Kaminsky. Environmentally compatible polymerization of olefins by the use of metallocene catalysts. *Chemosphere*.43 (2001) 33-38.
- [3] John J. Eisch, Fredrick A. Owuor, Xian Shi. New Synthesis of ansa-metallocenes or unbridged substituted metallocenes by the respective reductive dimerization of fulvenes with Group 4 metal divalent halides or with Group 4 metal dichloride dihydrades. *Polyhedron* 24 (2005) 1325-1339.
- [4] Ernst D. Bergman. Fulvenes and substituted fulvenes. Institute of Advanced Study, Princeton, New Jersey (1967).41-84.
- [5] Andrew Streitwieser and Clayton H. Heathcock *Introduction to Organic Chemistry*. Mc Millan ublishin C.O., Inc. (1976).
- [6] K. Hafner, K. h. Vopel, G. Ploss, and C. Konig. 6-(dimethylamino)fulvene. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 5*, p. 431 (1973); *Vol. 47*, p.52 (1967).
- [7] Daniel Padron. Síntesis y reactividad de catalizadores metalocénicos puenteados de titanio frente a alfa-olefinas. Trabajo especial de Grado (Licenciatura en Química). Escuela de Química. Facultad de Ciencias. U.C.V. Mayo 2006.
- [8] K. Stone; R. D. Little. *The Journal of Organic Chemistry*. (1984), 49, 1849.
- [9] K. Chajara and H. Ottosson. *Tetrahedron Letters* (2004) 45, 6741.6744.
- [10] Guillermo Arribas. *Complessi di titanio e zirconio supportati su matrici inorganiche per la polimerizzazione catalitica di monoolefine*. Univertità degli Stuti di Pisa. (1995). Pisa, Italia.