

Síntesis y actividad catalítica de metallocenos de titanio con ligandos nitrogenados

Ángel Morillo^{1*}, Juan Chirinos¹, Tamara Rajmankina¹, Darmenia Ibarra¹,
José Arevalo¹, Álvaro Parada¹ y Ali Bahsas²

¹Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias,
La Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4001-A, Venezuela.

²Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, Facultad de Ciencias,
Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.

Recibido: 03-02-03. Aceptado: 25-11-03

Resumen

El principal objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de los ligandos nitrogenados sobre las propiedades catalíticas de metallocenos amido sustituidos. En este sentido se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente tres complejos metallocenos amido sustituidos: $\text{CpTi}[\text{NEt}_2]_3$ (1), $\text{CpTi}[\text{NnPr}_2]_3$ (2) y $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{NEt}_2]_2$ (3). Los complejos (1) y (2) se obtuvieron mediante la reacción de la dietil y dipropilamida de litio con el complejo organometálico Cp_2TiCl_2 (4), mientras que el complejo (3) se obtuvo por la reacción del complejo Cp_2TiCl_2 y la dietilamina directamente. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se corresponden con estructuras amido di y tri sustituidas. Los complejos fueron activos para la polimerización de etileno a 25°C y una atmósfera de presión, utilizando metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador. Las actividades de los sistemas catalíticos (1)/MAO y (2)/MAO mostraron ser dependientes de la relación Al/Ti. La actividad del sistema (3)/MAO fue superior a las de los sistemas (1)/MAO y (2)/MAO a una relación Al/Ti = 4000. El estudio de las propiedades térmicas reveló que los sistemas producen polietileno de alta densidad (PEAD). Se comprobó que los cambios en densidad electrónica al centro metálico introducidos en los precursores catalíticos $\text{CpTi}[\text{NEt}_2]_3$, $\text{CpTi}[\text{NnPr}_2]_3$ y $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{NEt}_2]_2$ afectaron la actividad catalítica.

Palabras clave: Actividad catalítica; catalizadores metallocenos amido sustituidos; polimerización de etileno.

Synthesis and activity in olefin polymerization of metallocene amido substituted complexes

Abstract

The aim of this work was to study the effect of amido ligands on the catalytic properties of metallocene amide substituted complexes. Were synthesized and characterized by NMR spectroscopy three complexes: $\text{CpTi}[\text{NEt}_2]_3$ (1), $\text{CpTi}[\text{NPr}_2]_3$ (2) and $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{NEt}_2]_2$ (3). The complexes (1) and (2) were obtained by the reaction of the Cp_2TiCl_2 with the lithium diethylamide and lithium dipropylamide, respectively, while the complex (3) was obtained by the direct reaction of the Cp_2TiCl_2 (4) with the diethylamine. The ^1H and ^{13}C NMR data are consistent with the proposal

* Autor para la correspondencia. E-mail: mailto:morilloa@hotmail.com, morilloa@hotmail.com.

structures. All complexes were active in ethene polymerization using methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst. The activities of the systems (1)/MAO and (2)/MAO were found to be dependent of the Al/Ti molar ratio. The activity of the system (3)/MAO was higher than those of the systems (1)/MAO and (2)/MAO for a relation Al/Ti = 4000. Thermal properties of polymers are coincident with high density polyethylene (HDPE). The results confirm that the changes in electronic density to the metallic center affect the catalytic activity.

Key words: Catalytic activity; catalysts metallocene amide substituted complexes; ethene polymerization.

Introducción

Desde su descubrimiento en la década de los 50, el Cp_2TiCl_2 ha sido objeto de muchos estudios a través de las modificaciones de los sustituyentes situados sobre los ligandos aromáticos a objeto de mejorar sus propiedades catalíticas (1-8). Sin embargo, en la mayoría de los casos el efecto de estas sustituciones sobre la actividad ha sido negativo. Así, en un estudio detallado realizado por Mohring y col. (7) sobre el complejo $\text{CpR}'\text{Cp}''\text{RTiCl}_2$, donde R' y R'' = Me, Et, Pr, Bu y SiMe_3 , se encontró que la actividad depende del tamaño del grupo sustituyente y el número de sustituciones sobre los anillos. A medida que se aumentaba el impedimento estérico del grupo sustituyente en uno de los anillos, disminuía la actividad, y cuando la sustitución se hizo en los ambos anillos simultáneamente el efecto fue aún mayor (1-8). La modificación sobre los ligandos situados directamente sobre el centro metálico representa otra alternativa de interés en el desarrollo de nuevos catalizadores capaces de producir polímeros con diferentes microestructuras (7, 9-11). Okuda reportó la síntesis y caracterización espectroscópica de complejos semi metallocenos con ligandos amido tipo $\text{Ti}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{NR}')\text{NR}_2''$, donde los átomos de cloro han sido sustituidos por grupos amido (11). Chirinos y col. (9) reportaron la síntesis, caracterización y prueba catalítica hacia la polimerización de etileno de complejos tipo $\text{Ti}(\text{CpNET})(\text{NET}_2)_2$, encontrando que los complejos amido sustituidos presentaron mayor actividad que su análogo clorado (9, 10). La naturaleza de los ligandos puede influir en la formación de la

especie activa, bien sea aumentando o reduciendo su estabilidad térmica y, en consecuencia, afectar la actividad, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la polidispersidad de los polímeros (6-7, 10, 12). La utilización de ligandos amido con grupos alquilo, donde el nitrógeno es un fuerte electrodonador (M-NR_2), se plantea como un método alternativo para la estabilización del precursor catalítico (8, 10, 13-15). En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los complejos amido titanocenos $\text{CpTi}(\text{NET}_2)_3$, $\text{CpTi}(\text{N}''\text{Pr}_2)_3$ y $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NET}_2)_2$, así mismo se discute la influencia del grupo alquilo sobre la actividad catalítica en la polimerización de etileno.

Materiales y Métodos

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de N_2 o Ar utilizando la técnica estándar del "schlenk". Los solventes tolueno y hexano (Fisher) se sometieron a reflujo sobre amalgama de Na/K y benzofenona y se destilaron en atmósfera de nitrógeno. La dietilamina y dipropilamina (Riedel-de Haën, 99,8 %) se secaron con Na y se destilaron antes de su uso. El MAO, donado por Albemarle Corporation (10% p/p en tolueno), se utilizó sin tratamiento previo. El nitrógeno (Praxair, 99,99 %) se purificó haciéndolo pasar a través de columnas con tamiz molecular de 4 Å, CaCl_2 , NaOH y P_2O_5 anhidro. El etileno (Matheson, 99,7%) se purificó haciéndolo pasar a través de columnas empacadas con catalizador BASF R3-11 y tamiz molecular de 4 Å. Los espectros de RMN ^1H (400MHz) y ^{13}C (100 MHz) en CD_3Cl se obtuvieron en un espectrómetro Bruker

400. Todos los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón, ppm, con respecto a la señal de TMS. El contenido de titanio se determinó en un espectrofotómetro UV-Visible Lambda 2S de Perkin-Elmer (16).

Síntesis del complejo ciclopentadienil dietilamido de titanio IV

Para la síntesis de este complejo se probaron diferentes relaciones molares (1:1; 1:2 y 1:3) entre la amida de litio y el Cp_2TiCl_2 . Sin embargo, para todas las relaciones se obtuvo el mismo complejo.

La síntesis de la dietilamida de litio se llevó a cabo por la reacción de una solución de n-butillitio (2,4 mL, 6 mmol) con dietilamina (0,62 mL, 6 mmol) a -10°C con agitación constante, por 30 min. Posteriormente, la mezcla de reacción se llevó a 25°C . Una vez obtenida, la dietilamida de litio se hizo reaccionar con una solución del complejo de partida (Cp_2TiCl_2) en hexano. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante por 70 horas. El producto de la reacción se filtró en una columna de celite en atmósfera de nitrógeno y se recogió en un schlenk, donde se le evaporó el solvente a presión reducida, obteniéndose un aceite de color naranja con un rendimiento del 88% (0,581 g).

^1H RMN (CDCl_3): δ 1,02 ppm (t, 18H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -), 3,6 y 3,9 ppm (dq 6H x 2, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -), 6,2 ppm (s, 5H, $\text{CH}_{\text{aromático}}$ de C_5H_5).

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 13,6 ppm ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -), 47,79 ppm ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -), 112,8 ppm ($\text{CH}_{\text{aromático}}$ de C_5H_5).

Síntesis del complejo ciclopentadienil dipropilamido de titanio IV

Para la síntesis de este complejo también se probaron diferentes relaciones molares (1:1; 1:2 y 1:3) entre la amida de litio y el Cp_2TiCl_2 . La síntesis de la dipropilamida de litio se realizó por la reacción de una solución de n-butillitio (2,8 mL, 6,9 mmol) y dipropilamina (0,94 mL, 6,9 mmol) a -10°C , con agita-

ción constante, por 30 min. Posteriormente, la mezcla de reacción se llevó a 25°C . Una vez obtenida la dipropilamida de litio, ésta se hizo reaccionar con el Cp_2TiCl_2 por 72 horas bajo agitación constante. La solución se filtró en una columna de celite en atmósfera de nitrógeno y se recogió en un schlenk, donde se le evaporó el solvente a presión reducida, dando un aceite de color naranja, con un rendimiento del 87% (0,706 g).

^1H RMN (CDCl_3): δ = 0,85 ppm (t, 18H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ -); δ = 1,4 ppm (m 12H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ -); δ = 3,3 ppm (m 12H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ -), δ = 6,1 ppm (s, 5 H, $\text{CH}_{\text{aromático}}$ de C_5H_5).

^{13}C RMN (CDCl_3): δ = 13,6 ppm ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -); δ = 60 ppm ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -); δ = 110 ppm ($\text{CH}_{\text{aromático}}$ de C_5H_5).

Síntesis del complejo bisciclopentadienil bisdietilamido titanio IV, $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$

La síntesis de este complejo se logró por la reacción directa de la amina con el Cp_2TiCl_2 en hexano a -20°C y bajo agitación constante por 48 horas. Posteriormente, los volátiles se removieron bajo presión reducida y el producto se obtuvo como un sólido de color ladrillo. Este compuesto se almacenó a -4°C bajo atmósfera de N_2 .

^1H RMN (CDCl_3): δ 1,5 ppm (t, 12H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -), 3,1 ppm (q, 8H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -), 6,2 ppm (s, 10H, $\text{CH}_{\text{aromático}}$ de C_5H_5).

^{13}C RMN (CDCl_3): δ 13 ppm ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -), 43 ppm ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}$ -), 120,8 ppm ($\text{CH}_{\text{aromático}}$ de C_5H_5).

Polimerización y caracterización de los polímeros

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 100 mL tipo "schlenk" a 25°C bajo agitación magnética. Se inyectaron 40 mL de tolueno, la cantidad necesaria de MAO (10% p/p tolueno) para obtener relaciones molares Al/Ti de 2000, 4000 y 6000 y 2,0 m del precursor ca-

talítico disuelto en tolueno. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 5 minutos, luego se suministró etileno a la presión de 1 atmósfera, manteniendo la temperatura constante durante la reacción.

El estudio de las propiedades térmicas de los polietilenos obtenidos se realizó en un calorímetro diferencial de barrido, (DSC), de Rheometric Scientific modelo QC & Plus, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La viscosidad intrínseca de los polímeros, $[\eta]$, en decalina a 135°C ± 0,01°C, se midió en un PVS1 de Lauda. El peso molecular viscosimétrico para PE se calculó empleando la ecuación de Mark-Houwink.

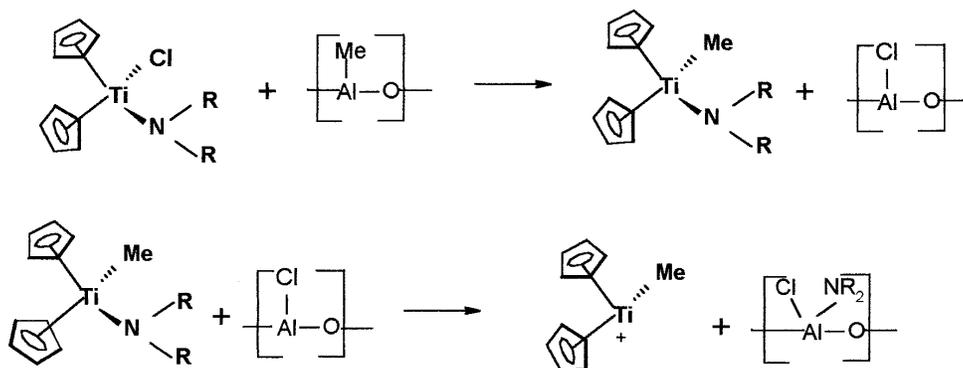
Resultados y Discusión

El objetivo de este trabajo era obtener complejos metallocenos amido mono y disustituidos, que sirvieran como precursores catalíticos en la polimerización de olefinas. En la formación de la especie activa en los complejos amido monosustituidos, el átomo de Cl pudiera ser fácilmente reemplazado por el grupo metilo del cocatalizador, por ser éste más pequeño y altamente nucleofílico, al tiempo que el par de electrones del nitrógeno estabilizarían al metal y facilitarían la sustitución de acuerdo al mecanismo propuesto en el esquema 1. En el caso de los complejos amido disustituidos, la inclusión de grupos nitrogenados, como se muestra en el esquema 2, favorece la formación de

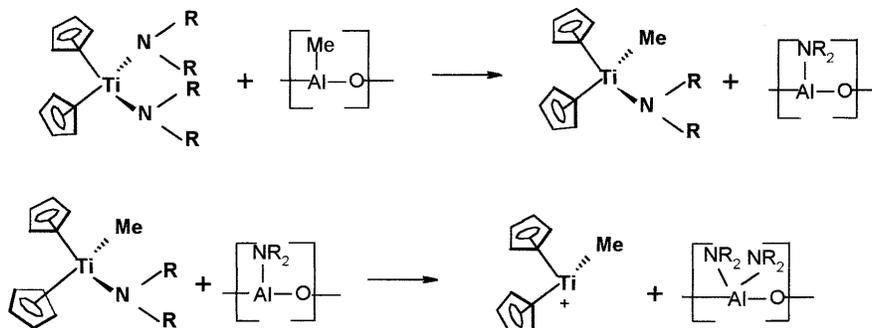
una especie termodinámicamente más estable (3, 17).

Chandra y col. (13) reportaron la síntesis de un complejo disustituido de dimetilamido de titanio, $(Cp_2Ti[NMe_2]_2)$, por la reacción entre el Cp_2TiCl_2 y la amida de litio correspondiente. Con el fin de obtener complejos disustituidos con grupos alquilo mayores (etilo, propilo) se empleó esa misma ruta, como se muestra en el esquema 3. Para obtener complejos mono sustituidos se variaron las relaciones estequiométricas. Sin embargo, al efectuar la síntesis, independientemente de las diferentes relaciones, el análisis espectroscópico siempre indicaba trisustitución.

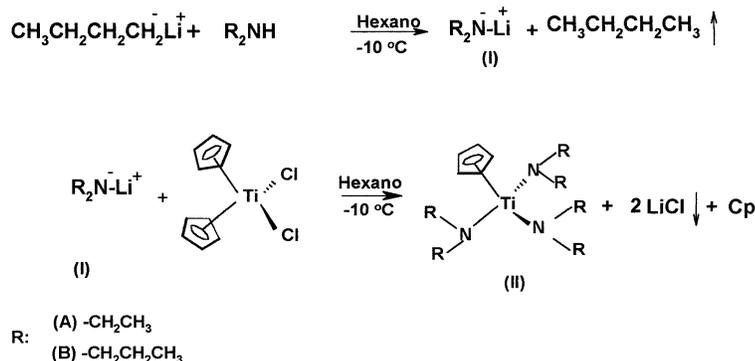
En la Figura 1 se muestra el espectro de RMN de 1H del complejo obtenido por la reacción de la dietilamida de litio y el Cp_2TiCl_2 , que presenta cuatro señales: un singlete a 6,2 ppm, que integra para 5H y se atribuye a los protones aromáticos del ligando ciclopentadienilo coordinado al centro metálico; dos dobletes de cuartetos solapados a 3,6 y 3,9 ppm, que integran para 6H cada uno y un triplete a 1,02 ppm característico de los protones de los grupos metílicos. Aun cuando se esperaba una señal cuarteto para los protones metilénicos, estos presentaron dos señales. A fin de comprobar si los carbonos metilénicos de la amina secundaria eran equivalentes, se realizó un espectro de transferencia de polarización



Esquema 1. Formación de la especie activa para complejos amido monosustituidos.

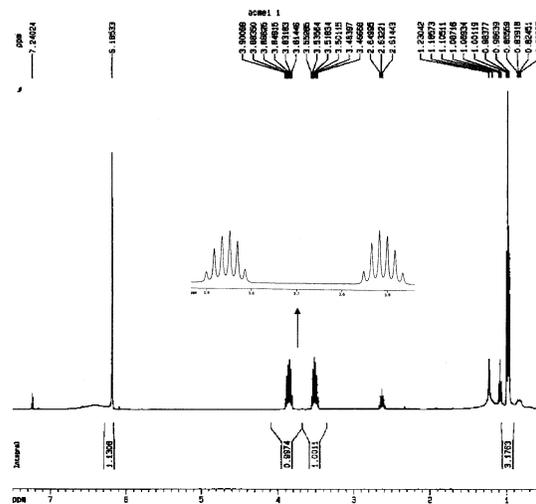


Esquema 2. Formación de la especie activa para complejos amido disustituidos.

Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de los complejos organometálicos tipo $\text{CpTi}[\text{NR}_2]_3$.

(DEPT-135), que se muestra en la Figura 2. El espectro presenta dos señales: una a 13,64 ppm con fase positiva de los carbonos metílicos y la otra a 47,79 ppm con fase negativa de los carbonos metilénicos, que demuestran la equivalencia de los carbonos metilénicos. A fin de corroborar las interacciones de los protones de los carbonos metilénicos, se realizó un espectro RMN de dos dimensiones HMBC mostrado en la Figura 3. Este espectro confirma que los protones metilénicos interaccionan entre ellos mismos y con sus vecinos para desdoblar la señal de los protones metilénicos en dobletes de cuartetos solapados. De acuerdo a este análisis, la estructura del complejo sintetizado es $\text{CpTi}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$.

El espectro de RMN de ^1H del complejo obtenido por la reacción entre la dipropila-

Figura 1. El espectro de RMN de ^1H del complejo $\text{CpTi}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$.

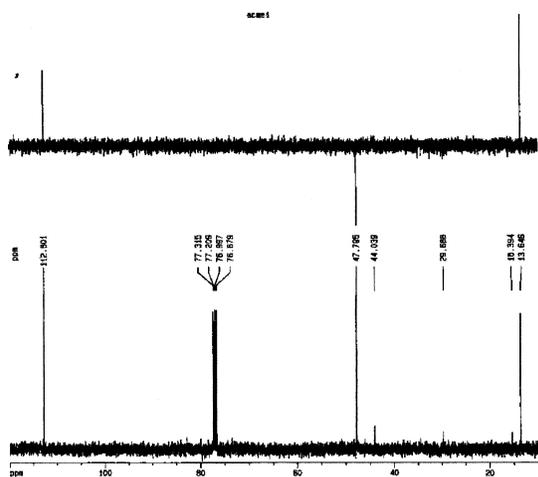


Figura 2. El espectro DEPT-135 de RMN de ^{13}C del complejo $\text{CpTi}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$.

mida de litio y el Cp_2TiCl_2 , presentó cuatro señales: un triplete a 0,85 ppm, que integra para 18H de los protones metílicos, un multiplete a 1,4 ppm, que integra para 12 H de los protones metilénicos unidos a los protones metílicos, un triplete a 3,3 ppm, que integra para 12H, correspondiente a los protones metilénicos unidos al nitrógeno y un singlete a 6,1 ppm, atribuido a los protones del ligando ciclopentadienilo, que integra para 5 protones. En el espectro de RMN de ^{13}C se observaron cuatro señales: una señal en 12 ppm atribuida a los metilos ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -), a 22 ppm correspondiente a los carbonos metilénicos unido al metilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -), a 60 ppm desplazada a campo más bajo para los carbonos metilénicos ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -) unidos al átomo de nitrógeno y a 110 ppm atribuida a los carbonos del anillo ciclopentadienilo. De acuerdo a la información obtenida de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , el complejo corresponde a la estructura $\text{CpTi}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_3$.

Dado que por la reacción de la amida de litio con el Cp_2TiCl_2 , los complejos obtenidos eran del tipo amido trisustituidos se procedió a cambiar la ruta de síntesis, a fin de obtener los complejos mono o disustituidos. A

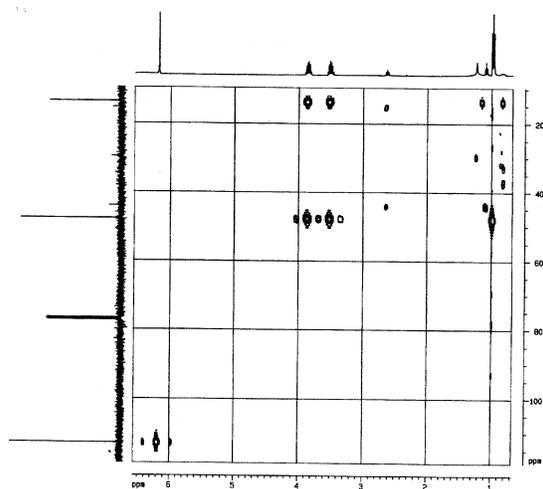
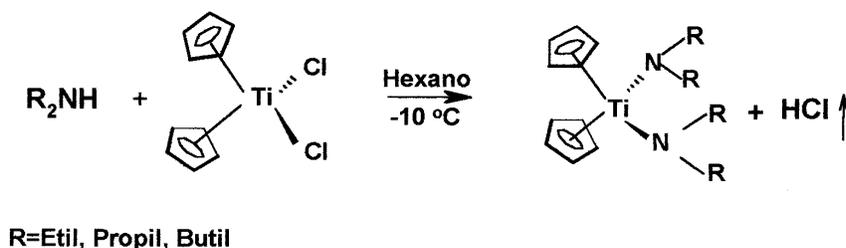


Figura 3. El espectro HMBC del complejo $\text{CpTi}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$.

tal efecto, se hizo reaccionar el complejo de partida (Cp_2TiCl_2) y la amina correspondiente directamente, como se muestra en el esquema 4. Cuando se hizo reaccionar la dietilamida de litio con el catalizador de partida se obtuvo un compuesto sólido de color ladrillo, altamente sensible a la humedad. El espectro RMN de ^1H de este complejo, que se muestra en la Figura 4, presentó un triplete a 1,5 ppm que corresponde a los protones del grupo metilo acoplado con los protones del metileno, ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ -), un cuarteto a 3,1 ppm del grupo metileno ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ -) y un singlete a 6,2 ppm atribuido a los protones aromáticos de los ligandos ciclopentadienilos coordinados al centro metálico. El espectro de RMN de ^{13}C de este complejo presentó tres señales: a 13 ppm de los carbonos metílicos, a 43 ppm de los carbonos metilénicos y a 120,8 ppm de los carbonos del ciclopentadienilo. La información de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C indica la disustitución del grupo amido al centro metálico. En el caso de la reacción con la dipropilamina y dibutilamina, los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C no mostraron señales de formación de compuesto amido sustituidos, indicando que no hubo sustitución de los átomos de Cl por los ligandos amidos. Esto pudiera atribuirse al



Esquema 4. Ruta sintética para la obtención del complejo organometálico $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$.

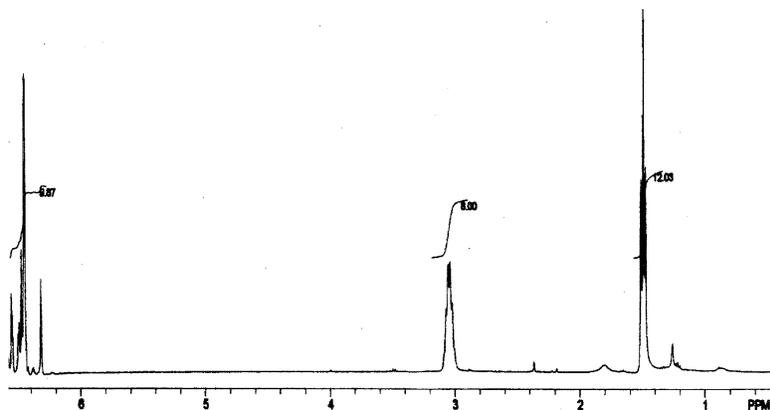


Figura 4. El espectro de RMN 1H del complejo $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$.

mayor impedimento estérico de los grupos aminas.

Polimerización de etileno

Los complejos $\text{CpTi}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$ (1), $\text{CpTi}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$ (2) y $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$ (3) fueron activos para la polimerización de etileno a 25°C y una atmósfera de presión, utilizando MAO como cocatalizador.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades de los polietilenos obtenidos a diferentes relaciones Al/Ti con los sistemas catalíticos (1)/MAO y (2)/MAO. La actividad de estos catalizadores fue afectada por la relación Al/Ti, presentando un máximo a una relación Al/Ti=4000. Relaciones Al/Ti mayores o menores a 4000 condujeron a un descenso considerable en la actividad catalítica. El decaimiento en la actividad a mayor relación puede ser ocasionado por una desactivación reversible del centro activo mediante la coordinación de los átomos de oxígeno del MAO al catión titanoceno (9). De otra parte, una elevada concentración de MAO conduce a una alta concentración de

Tabla 1
Efecto de la relación molar Al/Ti sobre la actividad de los sistemas catalíticos $\text{CpTi}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3/\text{MAO}$ (1) $\text{CpTi}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3/\text{MAO}$ (2) en la polimerización de etileno

Catalizadore	Ti/Al	Actividad gPE/gTi*h*atm	Tr (°C)
1	2000	572	137
	4000	1522	136
	6000	1161	135
2	2000	243	136
	4000	1259	134
	6000	1111	134

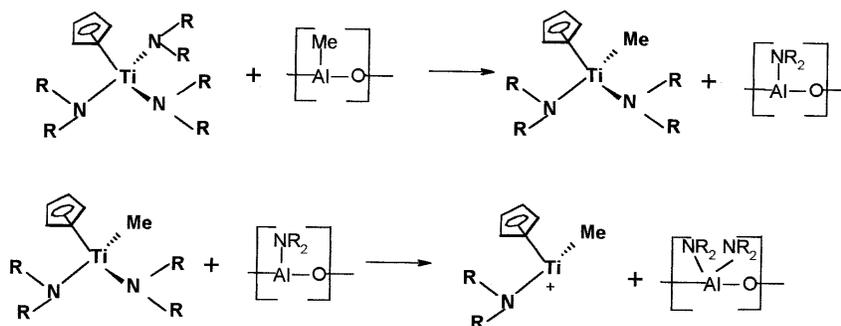
T de polimerización=25°C; 2 μmoles de Ti.

trimetilaluminio asociado a los oligómeros, que puede competir con la olefina por los sitios de coordinación vacantes del titanoceno catiónico y, por consiguiente, reduce la actividad del catalizador. Las bajas relaciones Al/Ti pueden ser insuficientes para convertir todo el metaloceno a la especie catiónica catalíticamente activa y/o para contrarrestar las impurezas del medio, que actúan como veneno catalítico, provocando una disminución del número de sitios activos y, por consiguiente, bajas actividades (9, 10, 18). Es posible que la inclusión de grupos nitrogenados provee una especie catalítica termodinámicamente más estable, que la obtenida con el análogo clorado, ya que la capacidad electrodonadora de los grupos sustituyentes nitrogenados estabilizarían la especie catiónica en la polimerización. Así mismo, la naturaleza de los ligandos y la influencia de su densidad electrónica e impedimento estérico en el centro metálico pueden influir en los procesos de coordinación e inserción de los monómeros y, en consecuencia, en la actividad del catalizador (17).

La reacción del $\text{CpTi}(\text{NR}_2)_3$ con el MAO envuelve, probablemente, un ataque nucleofílico del metilo del MAO, seguido de la abstracción de los ligandos nitrogenados para formar, posiblemente, la especie activa $\text{CpTi}^+(\text{NR}_2)\text{R}$, de acuerdo con el esquema 5.

Por otra parte, a medida que aumenta la longitud de la cadena de los grupos alquilo unidos al nitrógeno, disminuye la actividad del catalizador. Esta disminución se debe, probablemente, a la mayor estabilidad que adquiere el centro activo mediante la donación electrónica al centro metálico. Otro factor importante es la interacción agóstica del C-H terminal, la cual se ve más favorecida en la cadena C3 que en C2. La temperatura de fusión de los polímeros obtenidos se encuentra entre 134 y 137°C, que corresponde a polietileno de alta densidad (19, 20).

En la Tabla 2 se muestra la comparación de la actividad de los diferentes sistemas a una relación Al/Ti de 4000. Se puede observar que la introducción de dos ligandos



Esquema 5. Formación de la especie activa complejos amido trisustituidos.

Tabla 2

Propiedades de los polietilenos obtenidos con los sistemas catalíticos $\text{CpTi}[\text{n}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_3/\text{MAO}$ (1). $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]_2/\text{MAO}$ (3) y $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ (4)

Catalizador	Actividad (gPE/gTi*h*atm)	T _f (°C)	X (%)	Mv*10 ⁻⁵ (g/mol)
1	1522	135	39	6,02
3	27041	138	50	10,8
4	53191	138	62	2,34

Relación Al/Ti= 4000.

dos amido en el complejo de partida Cp_2TiCl_2 produce un efecto negativo en la actividad con una disminución de 1,97 y 35 veces al introducir tres ligandos amido. La caída brusca de la actividad, por la inclusión de ligandos nitrogenados, posiblemente, pueda ser atribuida a la gran estabilidad de los ligandos nitrogenados, posiblemente, pueda ser atribuida a la gran estabilidad de los ligandos amido sustituidos que reduce la formación de la especie activa. Los pesos moleculares de los polietilenos obtenidos con los catalizadores amidosustituidos fueron más altos que los obtenidos con el catalizador Cp_2TiCl_2 , esto puede atribuirse, probablemente, a la mayor estabilidad que adquiere el centro activo mediante la donación electrónica. Las especies termodinámicamente más estables favorecen la etapa de propagación (6).

Conclusiones

Los Complejos $Cp_2Ti[N(CH_2CH_3)_2]_2$ (1) y $CpTi[CH_2CH_2CH_3]_3$ (2) fueron activos en la polimerización de etileno, siendo el orden de actividad: $3 > 1 > 2$.

La actividad de los complejos sintetizados dependió de la naturaleza del grupo alquilo unido a la amina, del número de ligandos amido unidos al centro metálico y de la relación Al/Ti.

Agradecimientos

Los autores agradecen al FONACIT Proyecto S1-99000708 y a1 CONDES de La Universidad del Zulia por soporte financiero de esta investigación, así como a ALBERMARLE CORPORATION por la donación del MAO.

Referencias Bibliográficas

- KAMINSKY W., MIRI M., SINN H., WOLD T. *Makromol Chem Rapid Commun* 4: 417-419, 1983.
- ERKER G. *Pure & Appl Chem* 61:1715-1722, 1989.
- PICCOLROVAZZI N., PING P., CONSIGLIO G., SIRONI A., MORET M. *Organometallics* 9: 3098-3105, 1990.
- MALLIN D.T., RAUSCH M.D., MINTZ E.A. RHEINGOLD J. *Organomet Chem* 381: 35-40, 1990.
- LEE I., GAUTHIER J., BALL J., IYENGAR B., COLLINS S. *Organometallics* 11: 2115-2122, 1992.
- MOHRING P., COVILLE N. *J Organomet Chem* 479:1-29, 1994.
- MOHRING P., VLACHAKIS N., GRIMMER N. AND COVILLE N. *J Organomet Chem* 483: 159-166, 1994.
- IRIGOYEN A., MARTIN A., MENA M., PALACIOS F., YÉLAMOS C. *J Organomet Chem* 494: 255-259, 1995.
- CHIRINOS J., RAJMANKINA T., PARADA A., CIARDELLI F. *Macromol Chem Phys* 201: 2581-2585, 2000.
10. CHIRINOS J., RAJMANKINA T., MORILLO A., MARRA D., ARÉVALO J., PARADA A. *Macromol Chem Phys* 203:1501-1505, 2002.
- OKUDA J. *Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization Technology and Education Publishers*, pp. 168-175, 2000.
- OKUDA J., EBERLE T., SPANIOL T., PIQUET-FAURE V. *J Organomet Chem* 591: 127-137, 1999.
- CHANDRA G., LAPPERT M. *J Chem Soc (A)*:1940-1944, 1968.
- BRADLEY D.C., THOMAS I.M. *J Chem Soc (A)*: 3857-3861, 1960.
- MARTIN A., MENA M., YELAMOS C., SERRANO R. *J Organomet Chem* 467: 79-84, 1994.
- CHIRINOS J., GUARENAS A., CHIRINOS A., RAJMANKINA T., PARADA A. *Ciencia* 6 (3):182-190,1998.
- THORN M., ETHERIDGE Z., FANWICK P., ROTHWELL I. *J Organomet Chem* 591: 148-162, 1999.

-
18. TSAI W., CHIEN J. *J of Polymer Science* 32: 149-158, 1994.
 19. EWEN J. A. *J Am Chem Soc* 106: 6355, 1984.
 20. LBARRA D. Sintesis y actividad de catalizadores tipo metalloceno amino sustituido para la polimerizacion de olefinas. (Lic. Trabajo Especial de Grado). La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 70, 2001.