

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA.

FACULTAD DE CIENCIAS.

ESCUELA DE QUÍMICA.



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO:

“INFLUENCIA DE SILANOLES, EN SOLUCIÓN, EN LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS EMPLEANDO CATALIZADORES METALOCÉNICOS ACTIVADOS CON MAO”.

Trabajo Especial de Grado,
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Carmen
Yelitza Goncalves Gil,
para optar al Título de
Licenciada en Química.

Caracas, Octubre de 2009.

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“INFLUENCIA DE SILANOLES, EN SOLUCIÓN, EN LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS EMPLEANDO CATALIZADORES METALOCÉNICOS ACTIVADOS CON MAO”** Presentado por la Br. Carmen Yelitza Goncalves Gil, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al Título de Licenciado en Química.

Dr. Guillermo Arribas.

(Director)

Dr. Carlos Chinaea.

(Jurado)

Dr. Julio Osuna.

(Jurado)

Yo Profesor Guillermo Arribas, Investigador del Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“INFLUENCIA DE SILANOLES, EN SOLUCIÓN, EN LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS EMPLEANDO CATALIZADORES METALOCÉNICOS ACTIVADOS CON MAO”.

Que presenta la Br. Carmen Yelitza Goncalves Gil, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, 27 de Octubre de 2009.

Dr. Guillermo Arribas.

AGRADECIMIENTOS.

...A Dios Todo Poderoso, por escuchar mis oraciones, por darme inteligencia, la fuerza para seguir hacia adelante en los momentos de fracaso y por permitirme alcanzar las metas propuestas durante el transcurso de mi vida. Le agradezco por darme a una familia excepcional y por poner en mi camino a personas maravillosas.

...A mis padres, Carmen Gil y Francisco Goncalves; por su confianza, apoyo incondicional, por sus palabras de aliento en los momentos difíciles, por creer en mí, por todo el cariño y amor que me han brindado, por sus sacrificios y trabajo constante para darme el apoyo económico necesario que me permitiera llevar a cabo mis estudios hasta el final de la carrera. Por esto y muchas cosas más, los amo con todo el corazón, son mi motivación para seguir adelante.

...A mi caballero, Ronald Escalante; por estar siempre conmigo, secar mis lágrimas en los momentos de tristeza, por sus consejos y por sus palabras de aliento para levantarme el ánimo, eres mi mejor amigo; por ser en ocasiones mi profesor y enseñarme lo que no lograba entender, por ser mi novio, mi compañero, por haber llegado a mi vida y llenármela de alegría, espero que siempre formes parte de mi vida, sencillamente te amo.

...A mis amigos; Maryurys la tranquila, Karely la ternurita, Mercedes la seria, Natalia la introvertida , Luis Miguel el preocupado, Manuel el despistado, Reinaldo el callado y Rafael el fastidioso. A todos, gracias por los momentos vividos en los salones de clase, en el gallinero, en las casas de cada uno de ustedes, en los momentos de estudio y en los de diversión, me alegra mucho haberlos conocido.

...A mis hermanos Juani y Jessica, por estar siempre pendientes de mi bienestar, por compartir mis alegrías y creer en mí.

...A la Sra Ana por haberme abierto las puertas de su casa y brindarme confianza, Dios me la cuide y le de mucha salud.

...A mi tía Fátima, por estar desde el inicio hasta el final de mi carrera apoyándome, por haberme ayudado económicamente y por preocuparse de mi bienestar, por siempre haber creído en mí, la quiero mucho y le estaré siempre agradecida.

...A mi prima Palmira y a su familia, por haberme abierto las puertas de su casa en varias ocasiones y por la confianza que me brindó.

...A los chicos del Laboratorio de Polímeros, Verónica, Ana y Luis por ser buenos compañeros de trabajo, por tenderme la mano cuando los necesité, formaron parte de una importante etapa de mi vida ya que fueron mis compañeros durante la realización de mi Trabajo Especial de Grado, etapa final para alcanzar nuestra más aspirada meta.

...A la Universidad Central de Venezuela por permitir formarme como profesional dentro de sus instalaciones.

...A mi tutor el Dr. Guillermo Arribas, por haber confiado en mí y haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo de investigación bajo su asesoría en el Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias, por haber estado pendiente en todo momento del trabajo realizado, por su simpatía y por su calidad humana.

...A los profesores Carlos China y Julio Osuna por haber sido jurados calificador de este trabajo, gracias por sus acotaciones y justas correcciones.

...A la profesora María Lupe Márquez, por su continua colaboración, por su simpatía y apoyo.

...A todos los profesores que contribuyeron a mi formación como profesional.

...A todas aquellas personas que contribuyeron de una u otra manera a la realización y culminación de este trabajo.

LISTA DE SIMBOLOS.

Espectroscopía IRFT:

a: ancha.

ag: aguda.

d: débil.

m: intensidad media.

IR (TFIR): Espectroscopía de Infrarrojo por transformadas de Fourier.

Espectroscopía RMN ¹H:

d/ppm: Desplazamiento en partes por millón.

RMN ¹H: Resonancia Magnética Nuclear de Protones.

m= multiplete

S: Singlete.

Reactivos y Productos.

Cp: Ciclopentadienil.

Cp*: Pentametilciclopentadienil.

Cp₂Ti(OSi(CH₃)₃)Cl: clorobis(η⁵-ciclopentadienil)trimetilsilanolatotitanio (IV).

Ti(OSi(CH₃)₃)₄: tetra(trimetilsilanolato)titanio (IV).

Cp*₂Ti(OSi(CH₃)₃)₂: bis(η⁵-pentametilciclopentadienil)bis(trimetilsilanolato)titanio (IV).

CTMS: Cloruro de trimetil-silano.

HMDS: Hexametildisiloxano.

TMS: Trimetilsilanol.

TMSNa: Trimetilsilanolato de sodio.

TMSO⁻: Ión Trimetilsilanolato.

MMAO: Metilaluminoxano modificado.

RESUMEN.

En el presente trabajo se dan a conocer los resultados obtenidos al añadir TMS en la polimerización del 1-undeceno, reacciones en las cuales, se emplearon dos tipos de catalizadores metalocénicos obtenidos comercialmente, dos complejos sintetizados y como especie activante el MMAO. Los catalizadores comerciales empleados fueron el Cp_2TiCl_2 y $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$, observándose un ligero aumento en la cantidad (gramos) del producto obtenido en una relación molar Si/Ti= 1 y Si/Ti= 2 respectivamente, las mezclas Catalizador/TMS/MMAO (Método A) y MMAO/TMS/Catalizador (Método B) arrojaron valores similares. Los complejos sintetizados fueron el $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ y $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ obteniéndose una disminución en la cantidad del producto en comparación con el valor de referencia.

El complejo $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ fue sintetizado al hacer reaccionar el $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ con la sal TMSNa en una relación 1:2 (Ti: Si) empleando diclorometano como solvente, la reacción fue realizada a temperatura ambiente (24°C), bajo agitación constante durante un tiempo de 24 horas obteniéndose un rendimiento porcentual del 62%. La especie $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$ no se logró sintetizar, debido a que la especie obtenida fue el $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ al hacer reaccionar el catalizador Cp_2TiCl_2 con la sal TMSNa en una relación 1:1 (Ti: Si) bajo agitación constante por un tiempo de 4 horas y a temperatura ambiente (24°C), el rendimiento porcentual fue del 60%. Estos productos fueron caracterizados por espectroscopía IRFT y RMN ^1H .

La solución de los catalizadores comerciales fueron puesta en contacto con el TMS (diferentes relaciones Si/Ti) por 10 min, consecutivamente fue adicionado el MMAO, (Método A) ó, el TMS fue agregado al cocatalizador y culminado un tiempo de 10 min fue adicionado el catalizador (Método B); en el caso de los complejos sintetizados fueron agregados en solución y activados con MMAO. Las mezclas de reacción fueron envejecidas por 10 min y posteriormente fue adicionado el 1-undeceno,

las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte a una temperatura de 80°C por un tiempo de 24 horas, empleando tolueno como solvente. Transcurrido las 24 horas las reacciones fueron detenidas añadiendo HCl al 5%, la fase orgánica fue extraída y secada con sulfato de sodio anhidro, los productos eran líquidos solubles en tolueno, por lo que fueron obtenidos al evaporar el solvente a presión reducida y caracterizados mediante las técnicas de IRFT y RMN¹H.

La síntesis del TMS fue realizada bajo el método de hidrólisis en dos fases, utilizando como compuesto de partida el CTMS. La fase acuosa estuvo constituida por agua saturada con NaCl y (NH₄)₂CO₃ como aceptor ácido y la fase orgánica por dietiléter. La reacción fue llevada a cabo bajo agitación constante y a una temperatura por debajo de los 0°C (en baño de hielo) por un tiempo de 30 minutos. Finalizado el tiempo de reacción, la fase orgánica fue lavada con dietiléter y secada con sulfato de sodio anhidro, finalmente el producto fue obtenido por destilación fraccionada y caracterizado mediante la técnica IRTF.

La síntesis de TMSNa fue llevada a cabo al hacer reaccionar HMDS y NaOH en tolueno como solvente, la mezcla de reacción fue agitada vigorosamente en reflujo durante 72 horas. El producto fue obtenido al evaporar el tolueno a presión reducida, lavado varias veces con CH₂Cl₂ y caracterizado mediante las técnicas de IRTF y RMN¹H.

La influencia del TMS en las reacciones de polimerización del 1-undeceno empleando los sistemas catalíticos metalloceno/ MMAO no se logró determinar debido a que el monómero empleado no era el adecuado para los sistemas catalíticos descritos, no se obtuvo un polímero como producto, posiblemente ocurrió la metilación del monómero, para dar lugar al dodecano. El catalizador y el TMS parecen no intervenir en la reacción, la posible metilación sería realizada por el MMAO.

ÍNDICE GENERAL.

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
II.1. RESEÑA HISTÓRICA.....	3
II.2. POLIOLEFINAS.....	5
II.3. SISTEMA CATALÍTICO.....	9
II.3.1. Catalizadores Metalocénicos.....	9
II.3.2. Cocatalizador. (MAO).....	18
II.4. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN.....	23
II.4.1. Proceso de iniciación.....	24
II.4.2. Proceso de inserción y/o propagación.....	25
II.4.3. Proceso de descarga de la cadena polimérica.....	28
II.4.3.1. Reacción de transferencia β - Hidruro.....	29
II.4.3.2. Reacción de transferencia β - Metil.....	29
II.4.3.3. Reacción de transferencia β - Hidruro al monómero.....	30
II.4.3.4. Reacción de transferencia de cadena al contra-ión.....	31
II.5. VARIABLES DE OPERACIÓN EN EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN.....	31

II.5.1. Temperatura de polimerización (Tp).....	32
II.5.2. Concentración del metal de transición.....	33
II.5.3. Concentración de MAO.....	33
II.5.4. Concentración de monómero.....	33
II.6. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	34
II.7. EL SILICIO.....	37
II.7.1. Organosilanoles.....	38
II.7.2. Acidez y basicidad de los silanoles.....	39
II.7.3. Método sintético para la obtención de silanoles.....	43
II.8. ANTECEDENTE.....	44
III. OBJETIVOS.....	49
III.1. Objetivo General.....	49
III.2. Objetivos Específicos.....	49
IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	51
IV.1. Materiales y Reactivos.....	51
IV.2. Análisis realizados y equipos utilizados.....	53
IV.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo (IRFT).....	53
IV.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹ H).....	55
IV.3. Síntesis del trimetilsilanol (TMS).....	56

IV.4. Síntesis de la sal trimetilsilanolato de sodio (TMSNa).....	59
IV.5. Purificación de los catalizadores diclorobis(η^5 -ciclopentadienil)titanio (IV) (Cp_2TiCl_2) y diclorobis(η^5 -pentametilciclopentadienil)titanio (IV) ($Cp^*_2TiCl_2$).....	60
IV.6.Reacción entre el catalizador Cp_2TiCl_2 y la sal TMSNa (Relación 1:1).....	61
IV.7.Síntesis del complejo bis(η^5 -pentametilciclopentadienil)bis(trimetilsilanolato)titanio (IV) ($Cp^*_2Ti(OSi(CH_3)_3)_2$).....	64
IV.8. Preparación de las soluciones de los catalizadores y de los complejos sintetizados.....	65
IV.9. Reacciones de polimerización.....	66
IV.9.1. Reacciones de polimerización de Referencia.....	66
IV.9.2. Reacciones de polimerización empleando la mezcla Cp_2TiCl_2 /HMDS/MMAO y la mezcla Cp_2TiCl_2 /TMS/MMAO (Método A).....	67
IV.9.3 Reacciones de polimerización empleando la mezcla $Cp^*_2TiCl_2$ /TMS/MMAO (Método A).....	69
IV.9.4. Reacciones de polimerización empleando la mezcla MMAO/TMS/ Cp_2TiCl_2 y MMAO/TMS/ $Cp^*_2TiCl_2$ (Método B).....	70
IV.9.5. Reacciones de polimerización empleando los complejos $Ti(OSi(CH_3)_3)_4$ y $Cp^*_2Ti(OSi(CH_3)_3)_2$	71

V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	73
V.1. Análisis de la síntesis del trimetilsilanol.....	73
V.2. Análisis de la síntesis de la sal trimetilsilanolato de sodio.....	79
V.3. Análisis de la reacción entre el catalizador Cp_2TiCl_2 y la sal TMSNa (Relación 1:1).....	82
V.4. Análisis de la síntesis del complejo bis(η^5 - pentametilciclopentadienil)bis(trimetilsilanolato)titanio (IV) ($\text{C}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$).....	84
V.5. Análisis de las reacciones de polimerización.....	88
V.5.1. Análisis de los productos obtenidos en las reacciones de polimerización.....	95
VI. CONCLUSIONES.....	99
VII. RECOMENDACIONES.....	100
VIII. ANEXOS.....	101
IX. BIBLIOGRAFÍAS.....	109
X. APÉNDICE.....	116
X.1. Cálculo del rendimiento porcentual.....	116
X.2. Cálculo de la relación molar Si/Ti.....	116
X.3. Cálculo del MMAO en tolueno (ó heptano) empleado en la polimerización del 1- undeceno.....	117

X.4. Cálculos para la preparación de las soluciones de los catalizadores.....	117
X.5. Cálculo del porcentaje de conversión.....	118
X.6. Cálculo de la relación CH ₂ /CH ₃ en el producto de la polimerización mediante el espectro RMN ¹ H.....	118

INDICE DE ESQUEMAS.

Esquema 1. Posibles reacciones para la funcionalización del polímero con terminación insaturada.....	11
Esquema 2. Reacción de la hidrólisis del AlMe ₃ para la obtención de MAO, también conocida como “ <i>efecto agua</i> ”.....	18
Esquema 3. Modelo propuesto por Kaminsky para la formación del centro activo.....	20
Esquema 4. Proceso de desactivación del sistema catalítico activado.....	21
Esquema 5. Proceso de reactivación del sistema catalítico desactivado.....	21
Esquema 6. Mecanismo Cossee- Arlman modificado por Green, Rooney y Brookhart, para el etileno.....	24
Esquema 7. Coordinación de la olefina al centro metálico. M= Ti, Zr, Hf.....	25

Esquema 8. Inserción de la olefina al centro metálico y propagación de la cadena. M= Zr, Ti, Hf y R= Alquil.....	27-28
Esquema 9. Transferencia β - Hidruro. M= Ti, Zr, Hf, R=H o grupo alquil, P= cadena polimérica.....	29
Esquema 10. Transferencia β - Metil. M= Ti, Zr, Hf, P= cadena polimérica.....	30
Esquema 11. Transferencia β - Hidruro al monómero. R= R' = H o grupo alquil, P= cadena polimérica.....	30
Esquema 12. Transferencia de cadena al contra-ión. M= Ti, Zr, Hf, R= H o grupo alquil, P= cadena polimérica.....	31
Esquema 13. Efecto deletéreo de los grupos Si- OH.....	37
Esquema 14. Reacción de condensación del trimetilsilanol (HMDS1) a hexametildisiloxano (HMDS2).....	45
Esquema 15. Reacción de formación del trimetilsilanol.....	58
Esquema 16. Reacción de neutralización del ácido formado en la síntesis del TMS...	58
Esquema 17. Reacción de formación de la sal TMSNa.....	60
Esquema 18. Reacción propuesta para la formación del complejo $Cp_2Ti(OSi(CH_3)_3Cl)$	62
Esquema 19. Reacción de formación del cloruro de plata; prueba positiva de iones cloruro.....	63
Esquema 20. Reacción de formación del complejo $Cp^*_2Ti(OSi(CH_3)_3)_2$	64
Esquema 21. Posibles reacciones para la formación del HMDS.....	75

Esquema 22. Reacción propuesta entre el catalizador L_2TiCl_2 y el TMS. $L= Cp, Cp^*$	91
--	----

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Estructura del compuesto $C_{10}H_{10}Fe$ propuesta por Pauson y Miller.....	3
Figura 2. Estructura del ferroceno.....	4
Figura 3. Estructura del 1- Hexeno, α - olefina común.....	5
Figura 4. Unidad estructural de las poli- α - olefinas.....	5
Figura 5. Estructura básica de los primeros catalizadores Metalocénicos. $M=Ti, Zr, Hf$; $X= Halúro$	9
Figura 6. Estructura general de diferentes catalizadores con el anillo ciclopentadienilo.....	12
Figura 7. Clasificación de la simetría general, basada en la geometría de ligandos, de los catalizadores y sus estereoselectividades para la síntesis de poliolefinas.....	14
Figura 8. Tácticidades comunes de los polímeros, en orden decreciente de estereoregularidad.....	14
Figura 9. Selectividad de enantiofase, Control del Sitio vs. Control de la cadena Terminal.....	15

Figura 10. Posibles formas de inserción de una olefina proquiral, tal como propeno, en el enlace Metal- cadena en crecimiento, (a) Inserción Primaria, (b) Inserción Secundaria.....	16- 17
Figura 11. Posibles estructuras del MAO.....	19
Figura 12. Catalizador activado, iniciador.....	25
Figura 13. Representación del enlace sinérgico metal- olefina.....	26
Figura 14. Estructuras posibles de los grupos Si- OH presentes en la superficie de la sílice.....	36
Figura 15. Geometrías calculadas para las interacciones enlace de hidrógeno de Ph ₃ SiOH con (a) cetonas, (b) éteres.....	40
Figura 16. Montaje realizado para la destilación de los solventes bajo atmósfera inerte.....	53
Figura 17. Equipo IRFT Nexus 470 Thermo Nicolet (Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo).....	54
Figura 18. Equipo JEOL superconducting magnet 270MHz. (Análisis RMN).....	55
Figura 19. Montaje realizado para la síntesis del TMS.....	57
Figura 20. Montaje realizado para la síntesis del complejo Cp ₂ Ti(OSi(CH ₃) ₃)Cl.....	61
Figura 21. Montaje realizado para la filtración del producto empleando el embudo de placa porosa.....	63
Figura 22. Espectro IRFT del trimetilsilanol.....	76

Figura 23. Espectro IRFT de la sal trimetilsilanolato de sodio.....	80
Figura 24. Espectros IRFT de las especies Cp_2TiCl_2 y $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$	83
Figura 25. Espectros IRFT de la especies $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ y $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$	85
Figura 26. Espectros IRFT del monómero 1- undeceno y del producto de las polimerizaciones.....	96
Figura 27. Espectro IRFT del HMDS.....	101
Figura 28. Espectro RMN ^1H de la sal TMSNa.....	102
Figura 29. Espectro RMN ^1H del complejo $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$	103
Figura 30. Espectro RMN ^1H del catalizador Cp_2TiCl_2	104
Figura 31. Espectro RMN ^1H del complejo $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$	105
Figura 32. Espectro RMN ^1H del catalizador $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$	106
Figura 33. Espectro RMN ^1H del producto de las polimerizaciones.....	107
Figura 34. Espectro RMN ^1H del 1- undeceno.....	108

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Temperaturas de fusión del etileno y de polímeros isotácticos de α -olefinas... 6	6
--	---

Tabla 2. Resultados de la Espectroscopia Infrarrojo de algunos silanoles y sus complejos con bases.....	41
Tabla 3. Resultados de la Espectroscopia Infrarrojo para silanoles y sus complejos con fenol.....	42
Tabla 4. Polimerización de etileno con el catalizador $Cp_2ZrCl_2/$ MAO modificado por diferentes muestras de HMDS.....	46
Tabla 5. Polimerización de etileno en la presencia de $Cp_2ZrMe_2/$ HMDS1/ MAO.....	46
Tabla 6. Polimerización de etileno en la presencia de $Cp_2TiMe_2/$ HMDS1/ MAO.....	47
Tabla 7. Actividad de diferentes complejos Cp_2ZrX_2 en la polimerización de etileno en la presencia de silanoles y MAO.....	48
Tabla 8. Agentes desecantes empleados en el tratamiento de solventes y/o reactivos.....	52
Tabla 9. Gramos y su equivalencia en moles de $(NH_4)_2CO_3$ y gramos de NaCl agregados en las síntesis realizadas del TMS.....	56
Tabla 10. Soluciones de TMS en Tolueno.....	58
Tabla 11. Gramos de los reactivos empleados en la síntesis del TMSNa y su equivalencia en moles.....	59
Tabla 12. Masa de los catalizadores y complejos en solución.....	66
Tabla 13. Condiciones empleadas en la polimerización del 1-undeceno en la mezcla $Cp_2TiCl_2/HMDS/MMAO$ y $Cp_2TiCl_2/TMS/MMAO$ (Método A).....	68
Tabla 14. Condiciones empleadas en la polimerización del 1-undeceno en la mezcla $Cp^*_2TiCl_2/TMS/MMAO$ (Método A).....	69

Tabla 15. Condiciones empleadas en la polimerización del 1-undeceno en la mezcla MMAO/TMS/Cp ₂ TiCl ₂ y MMAO/TMS/Cp* ₂ TiCl ₂ (Método B).....	70
Tabla 16. Condiciones empleadas en la polimerización del 1- undeceno empleando los complejos Ti(OSi(CH ₃) ₃) ₄ y Cp* ₂ Ti(OSi(CH ₃) ₃) ₂	71
Tabla 17. Propiedades físicas del producto TMS obtenido.....	73
Tabla 18. Gramos de los reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la síntesis del TMS.....	74
Tabla 19. Asignación de las señales para los grupos funcionales presentes en el TMS.....	77
Tabla 20. Rendimientos obtenidos en la síntesis de la sal TMSNa.....	79
Tabla 21. Asignación de la señal observada en el espectro de RMN ¹ H de la sal TMSNa.....	81
Tabla 22. Asignación de las señales observadas en el espectro RMN ¹ H para el complejo Cp* ₂ Ti(OSi(CH ₃) ₃) ₂	86
Tabla 23. Observaciones realizadas durante el transcurso de las reacciones de polimerización.....	88
Tabla 24. Polimerización del 1-undeceno en la presencia de HMDS y TMS empleando el catalizador Cp ₂ TiCl ₂ activado con MMAO (Método A).....	89
Tabla 25. Polimerización del 1-undeceno en la presencia de TMS empleando el catalizador Cp* ₂ TiCl ₂ activado con MMAO (Método A).....	90
Tabla 26. Polimerización del 1- undeceno empleando el catalizador Cp ₂ TiCl ₂ y el complejo Ti(OSi(CH ₃) ₃) ₄	92

Tabla 27. Polimerización del 1- undeceno empleando el catalizador $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ y el complejo $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ activados con MMAO.....	93
Tabla 28. Comparación entre las características de los productos obtenidos en las reacciones de polimerización y el monómero 1- undeceno.....	95
Tabla 29. Asignación de las señales de los grupos funcionales presentes en el producto de las reacciones de polimerización.....	97
Tabla 30. Asignación de las señales observadas en el espectro RMN ^1H del producto obtenido en las reacciones de polimerización.....	98

I. INTRODUCCION.

En la actualidad, la catálisis impulsa el desarrollo de la industria química, debido a que un gran porcentaje de productos químicos manufacturados, se obtienen mediante procesos en los cuales, se requieren catalizadores en al menos una de las etapas del proceso que conlleva a la obtención del producto, entre ellos la industria de poliolefinas, la cual se encuentra en continuo crecimiento, siendo una de las industrias que requiere de estos sistemas ya que producen materiales (como es el caso de los plásticos y de los aceites sintéticos) indispensables en la sociedad moderna.

A mediados de 1950 se inició el desarrollo de los sistemas catalíticos cuando K. Ziegler y G. Natta descubrieron que el sistema $\text{TiCl}_4\text{- AlClEt}_2$ actuaba como catalizador en la polimerización de etileno y de propileno de manera estereoselectiva. A pocos años de este hecho fue sintetizado el primer catalizador metallocénico del grupo 4, el Cp_2TiCl_2 , por G. Wilkinson y colaboradores, este catalizador arrojó una pobre actividad en la polimerización de olefinas cuando se empleó AlClEt_2 como cocatalizador. Sin embargo, estos tipos de catalizadores comenzaron a ser de gran interés para estas reacciones, cuando Kaminsky (1977) descubrió que la adición de pequeñas cantidades de agua al cocatalizador (AlMe_3) generaba una alta actividad catalítica.

Descubrimiento a partir del cual, se han venido realizando una serie de investigaciones basadas en la modificación tanto de: los ligandos, del metal de transición, de cambios en el sistema catalítico de homogéneo a heterogéneo soportándolos en la superficie de diferentes materiales y de estudiar nuevos

cocatalizadores, entre otros. La gran mayoría de estos estudios se enfocan en crear nuevos sistemas catalíticos que proporcionen alta actividad en la producción del polímero, incremento en el peso molecular y en el caso particular de polimerizar α -olefinas obtener tacticidades específicas.

Particularmente, el objetivo de esta investigación, se basa en estudiar la influencia de silanoles, en la actividad hacia la polimerización del 1-undeceno, empleando catalizadores metallocénicos activados con MMAO, ya que investigaciones previas han demostrado que la presencia de silanoles en estos sistemas catalíticos generan un aumento en la actividad, comparados con el sistema $\text{Cp}_2\text{TiX}_2/\text{MAO}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o Me). Es por ello, que se pretende estudiar con mayor profundidad de qué manera influyen los silanoles para provocar un incremento en la actividad catalítica.

II. REVISION BIBLIOGRAFICA.

II.1. RESEÑA HISTORICA.



Peter Pauson.

En el año 1951 dos grupos de investigadores reportaron paralelamente la síntesis de un compuesto organometálico de fórmula $C_{10}H_{10}Fe$ ^[1]. Tom Kealy y Peter Pauson publicaron su contribución el 15 de Diciembre del año 1951 en una edición de la revista “*Nature*” titulada “***A new type of Organo-Iron Compound***” ^[2]. En Febrero del año 1952 la síntesis del mismo compuesto por un método diferente, fue reportado por Miller, Tebboth y Tremaine en la revista “*Journal of the Chemical Society*” con una publicación titulada “***Dicyclopentadienyliron***” ^[3]. Ambos grupos propusieron la siguiente estructura (figura 1), la cual mostraba algunas incongruencias a la vista de otros investigadores:

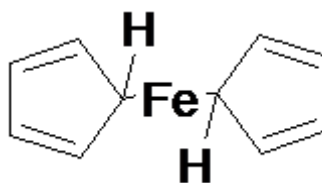


Figura 1. Estructura del compuesto $C_{10}H_{10}Fe$ propuesta por Pauson y Miller ^[4]

La estructura correcta del dicyclopentadienil hierro fue reportada en dos publicaciones independientes: una publicación por E. O. Fischer y W. Pfab, el otro por G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. Whiting, y R. Woodward, ^[4].

Fischer confió en los datos preliminares del patrón de difracción de Rayos X que indicaron que las moléculas son centrosimétricas, mientras que el grupo de Harvard encabezado por Wilkinson citó la frecuencia sencilla del enlace C-H en el espectro infrarrojo (IR) y en el diamagnetismo, apoyando ambos grupos a una estructura ($C_{10}H_{10}Fe$) tipo “sándwich” (figura 2). Trabajo que les valió a Fischer y a Wilkinson el premio Nobel de Química en 1973.

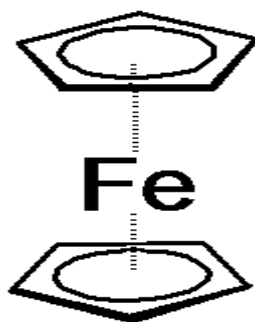


Figura 2. Estructura del ferroceno. ^[5]

Woodward sugirió que el compuesto podría ser aromático, Whiting y Rosenblum quisieron demostrar que sufría acilación Friedel- Crafts, y en base a estos estudios, se le denominó ``**ferroceno**`` implicándole la terminación “eno” a la aromaticidad ^[4].

Fischer y Wilkinson comenzaron la adición de bispentadienilos de otros metales de transición, siendo el grupo de Wilkinson ^[6] quienes reportaron la síntesis de los compuestos ciclopentadienilos del grupo 4 y 5 en enero del año 1953, entre ellos los catalizadores del tipo $(C_5H_5)_2TiX_2$ donde $X = F, Cl, Br$ y I .

II. 2. POLIOLEFINAS.

Las poliolefinas son macromoléculas obtenidas mediante la polimerización de olefinas. Entre las poliolefinas se incluyen:

Las poli- α -olefinas, son polímeros obtenidos a partir de α -olefinas, las cuales están constituidas por hidrocarburos lineales con un doble enlace en uno de sus extremos, como por ejemplo el 1-hexeno (figura 3). [7]

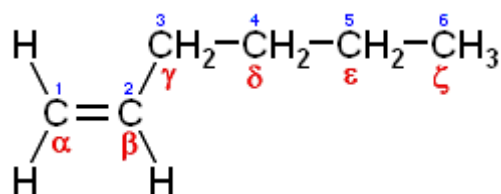


Figura 3. Estructura del 1-Hexeno, α -olefina común. [7]

Las polí- α -olefinas que poseen la unidad estructural mostrada en la figura 4:

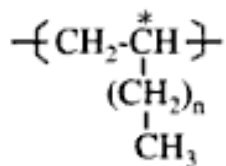


Figura 4. Unidad estructural de las poli- α -olefinas. [8]

Los cuales contienen un átomo de carbón asimétrico en cada unidad repetitiva, muestran una disminución en la temperatura de fusión cristalina a medida en que n (el número de unidades de CH₂ en el sustituyente de la cadena) aumenta; de 165°C (n=0) a 125°C para n=1, de 70°C para n=2 y -55°C para n=3 (tabla 1).^[8]

Tabla 1. Temperaturas de fusión del etileno y de polímeros isotácticos de α -olefinas.^[8]

<i>Polímeros.</i>	<i>Temperatura de Fusión. (°C)</i>
Polietileno.	135
Polipropileno.	165
1-Polibutano.	128
1-Polipentano.	70
1-Polihexano.	-55
1-Poliheptano.	-40
1- Polioctano.	-38
1- Polidodecano.	45
1- Polioctadecano.	70

El término poli- α -olefina o PAO es comúnmente empleado para designar a los fluidos o aceites sintéticos que resultan de la oligomerización catalítica (polimerización de productos de bajo peso molecular) de olefinas lineales teniendo seis o más átomos de carbonos. Estos oligómeros de olefinas saturadas son una clase de fluidos sintéticos que exhiben un alto desempeño funcional en el área automotriz, por lo que han sido desarrollados y mejorados para incrementar las demandas de estos productos. ^[9]

Las poliolefinas son los polímeros más usados comercialmente, el volumen total de plásticos, elastómeros, y gomas, entre otros, exceden a millones de toneladas métricas producidas anualmente, ya que estos polímeros representan los artículos plásticos así como los productos químicos más usados en el mundo en la actualidad, éstos productos pueden ser presentados en diferentes formas tales como, las películas, las fibras, las ceras y líquidos viscosos como los aceites sintéticos ^[10].

Uno de los factores que impulsó el desarrollo de esta industria fue el descubrimiento de los catalizadores Ziegler-Natta a mediados de los años 50, estos catalizadores están basados en sales de metales de transición (TiCl_4 , VCl_4) que en presencia de un cocatalizador de alquil aluminio permiten las síntesis de poliolefinas en condiciones moderadas de presión y temperatura, también logran tener un control sobre las propiedades del material obtenido (control morfológico y gran estereoselectividad para α -olefinas), junto a un considerable aumento de las actividades ^[11].

En el año 1957 Giulio Natta ^[12] y Davids Breslow ^[13] reportaron que el metalloceno Cp_2TiCl_2 (Cp = ciclopentadienil) podría ser activado para la polimerización de olefinas con AlEt_3 o Et_2AlCl , este catalizador soluble polimerizó etileno exhibiendo

una actividad menor al de los sistemas heterogéneos, pero fue inactivo para el propileno ^[11]. Estos resultados cambiaron dramáticamente en 1977 cuando Kaminsky y Sinn ^[14] descubrieron que la hidrólisis controlada de trimetilaluminio produce un ácido Lewis, el Metilaluminoxano, que activa a los metallocenos del grupo IV para la polimerización tanto de etileno como de α -olefinas. ^[15]

A partir de este descubrimiento, los catalizadores metallocénicos se consideraron más atractivos para la polimerización de olefinas que los catalizadores Ziegler- Natta, debido a que: ^[16]

1) La naturaleza homogénea de estos catalizadores proveen varios sitios activos para varias moléculas en solución lo que explica su enorme actividad. Pueden ser unas 100 veces más activos que los catalizadores Ziegler- Natta convencionales bajo condiciones específicas (90°C, Al/Ti= 1200).

2) Su potencial para polimerizar α olefinas, tales como propileno, para generar polímeros estereoespecíficos (polipropileno isotácticos, sindiotácticos, hemi-isotácticos). Esta variedad abre las puertas a elastómeros poliolefínicos.

3) Producen poliolefinas con distribuciones de pesos moleculares estrechos ($M_w/M_n \approx 2$).

4) Su potencial para producir poliolefinas con distribución regular de cadenas cortas y largas ramificadas en la cadena polimérica. Estos parámetros determinan las propiedades del nuevo material y sus aplicaciones.

II.3. SISTEMA CATALÍTICO.

II.3.1 Catalizadores Metalocénicos.

Los Metalocenos son catalizadores que consisten en metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr y Hf), generalmente, enlazados a anillos aromáticos del tipo ciclopentadienilos, Indenilos, o fluorenilos mediante enlaces π y otros dos ligandos tales como cloruros o metilos mediante enlaces σ (figura 5).^[15]

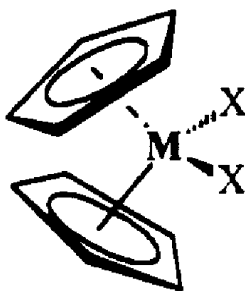


Figura 5. Estructura básica de los primeros catalizadores metalocénicos. **M**= Ti, Zr, Hf; **X**= Haluro.^[17]

Los dos ligandos ciclopentadienilos permanecen enlazados al metal durante la polimerización (por lo que también se conocen como ligandos “auxiliares” o “espectadores”) y realmente definen la actividad y estereoselectividad catalítica. Mientras que uno o los dos ligandos σ son eliminados cuando el catalizador es activado.^[18]

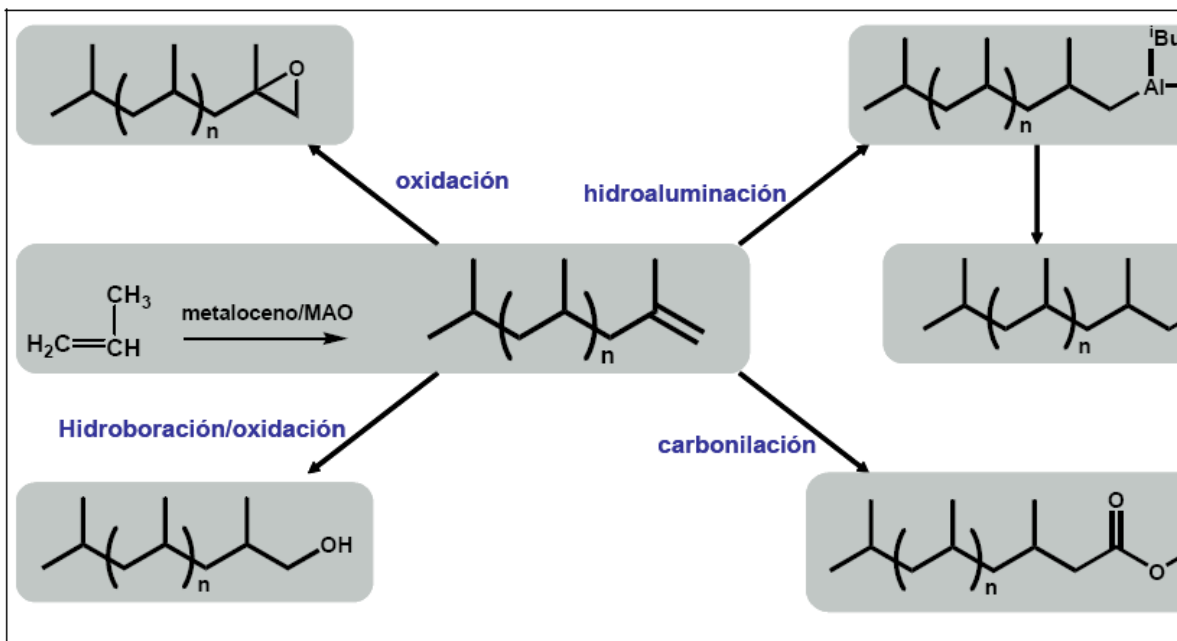
Los catalizadores metallocénicos permiten reaccionar olefinas sólo en un sitio de la molécula del catalizador con un gran control sobre la reactividad y están siendo empleados para producir poliolefinas con un alto desempeño ^[11]. Este tipo de catalizadores no se limitan a la polimerización de las olefinas convencionales (polietileno y polipropileno) sino que permiten la polimerización de olefinas en general, independientemente del impedimento estérico que posean, además permiten la obtención de polímeros con una distribución de pesos moleculares estrechos y con alta estereoregularidad. ^[19]

Otra aplicación importante es la síntesis de poliolefinas funcionalizadas, ya que es posible obtener polímeros insaturados que posteriormente pueden ser funcionalizados ^[20]. Existen tres principales técnicas para la preparación de poliolefinas estereoregulares funcionalizadas usando este tipo de catalizador:

- 1) La post-polimerización que se basa en la modificación de polímeros finales que se obtienen de las reacciones de descarga de cadena, los cuales pueden usarse para producir polímeros funcionalizados finales (ver esquema 1).

- 2) Monómeros funcionales que son protegidos con grupos protectores (para evitar la desactivación del catalizador) pueden ser polimerizados.

- 3) Monómeros con grupos compatibles con el catalizador pueden ser polimerizados, y pueden ser modificados después si se desea.



Esquema 1. Posibles reacciones para la funcionalización de polímeros con terminaciones insaturadas. ^[19]

Uno de los principales inconvenientes de los sistemas homogéneos es la separación y recuperación del catalizador para su empleo en otro ciclo catalítico, así como su baja estabilidad térmica y dificultad en el control morfológico del polímero. Sin embargo, en la catálisis homogénea las propiedades tanto electrónicas como estéricas pueden modificarse a nivel molecular mediante la variación del centro metálico y/o los ligandos ^[21]. Es por ello, que varias modificaciones estructurales de los complejos dicitlopentadienilos se han realizado con el objetivo de obtener sistemas homogéneos con alta actividad y muy buena estereoselectividad ^[17]. Un cambio significativo en la estructura de estos complejos lo introdujo Brintzinger, al unir los anillos ciclopentadienilo (complejos ansa- metalocenos) con unos o más grupos de átomos para impedir la rotación libre de los anillos y darle mayor rigidez al sistema, obteniéndose por lo tanto, un mayor control en la estereoregularidad del polímero. ^[21]

Otra modificación fue realizada al sustituir uno de los anillos ciclopentadienilo por un grupo amido dador, que esté a su vez enlazado al centro metálico. Esta clase de catalizadores, denominados de “geometría forzada” poseen una menor congestión estérica en la esfera de coordinación del metal y una mayor deficiencia electrónica en el centro metálico. ^[21]

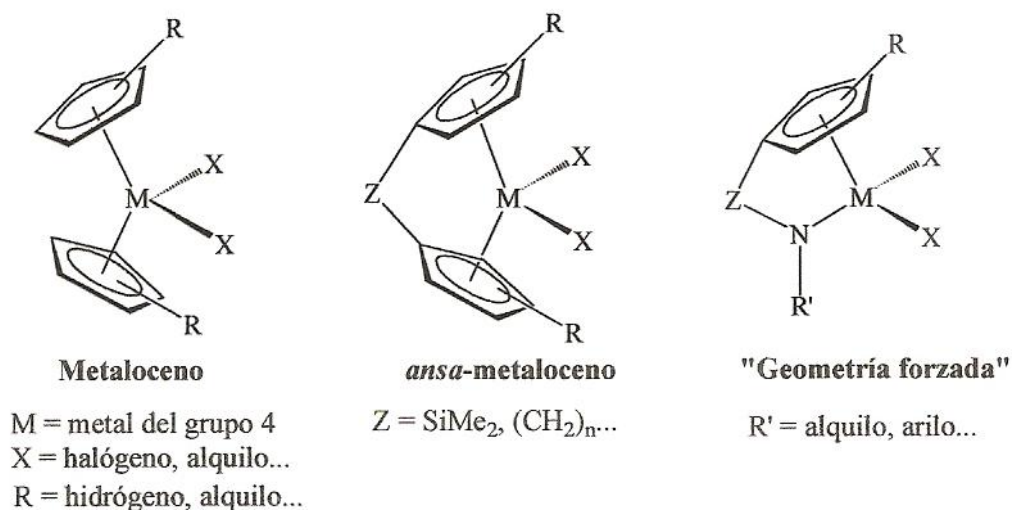


Figura 6. Estructura general de diferentes catalizadores con el anillo ciclopentadienilo. ^[21]

Los sustituyentes voluminosos en el anillo ciclopentadienilo aumentan el impedimento estérico para la coordinación del monómero, esto promueve una discriminación en la orientación favoreciendo inserciones donde la repulsión entre los sustituyentes del monómero (por ejemplo el grupo metil en el propileno) de la última unidad insertada y los ligandos sea minimizada; por otro lado, la presencia de estos grupos sustituyentes voluminosos dificulta la aproximación del monómero reduciendo la velocidad de polimerización, por lo que la actividad catalítica disminuye ^[17]. Mientras

que la presencia de sustituyentes dadores de electrones (como el grupo metil por ejemplo) sobre los anillos aromáticos promueve un aumento en la actividad catalítica, debido a que un aumento en la densidad electrónica en el metal incrementa la velocidad de polimerización y el proceso de descarga de cadena. Los efectos electrónicos son más importantes que los efectos estéricos, pero a medida en que los grupos sustituyentes se tornan más voluminosos los efectos estéricos comienzan a predominar sobre los primeros. El balance entre los efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes determina el aumento o disminución en la actividad debido a la estabilización de la especie propagante. [22], [23]

La alta estereoregularidad que un catalizador metallocénico muestra frente a olefinas pro-quirales proviene de su simetría. De acuerdo a su simetría estos pueden dividirse en cinco categorías: [20]

Simetría C_{2v} . Estos catalizadores producen típicamente polímeros atácticos o moderadamente estereoregulares por el mecanismo vía “Control de la Cadena Terminal”.

Simetría C_s , coordinación diasterotópica. Los catalizadores que tienen espejos planos que contienen dos tipos de coordinación diastereotópicas se comportan similarmente a los de simetría C_{2v} , producen polímeros atácticos o polímeros moderadamente estereoregulares por el mecanismo vía “Control de la Cadena Terminal”.

Simetría C_s , coordinación enantiotópica. Los catalizadores simétricos C_s que tienen un espejo plano reflejando dos sitios de coordinación enantiotópicas frecuentemente producen polímeros sindiotácticos por el mecanismo vía “Control del Sitio”.

Simetría C_2 . Ambas mezclas racémicas y enantióticas puras, típicamente producen polímeros isotácticos por el mecanismo vía “Control del Sitio”.

Asimetría C_1 . La estereoselectividad de los complejos C_1 son impredecibles y han sido reportados por producir estructuras de polímeros que van desfavorablemente de isotácticos a atácticos, incluyendo estereobloques y polímeros hemiisotácticos.

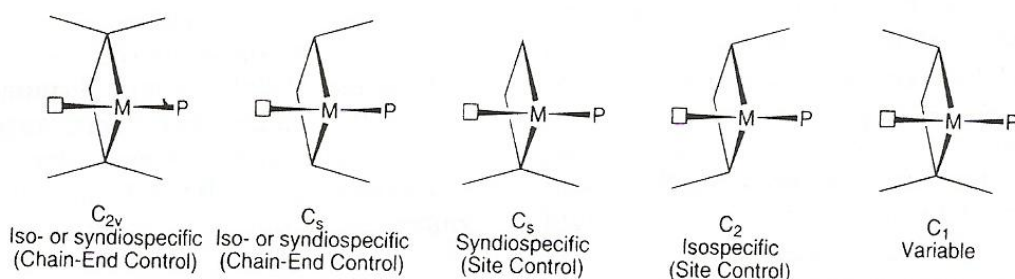


Figura 7. Clasificación de la simetría general, basada en la geometría de los ligandos de los catalizadores y sus estereoselectividades para la síntesis de poliolefinas. ^[20]

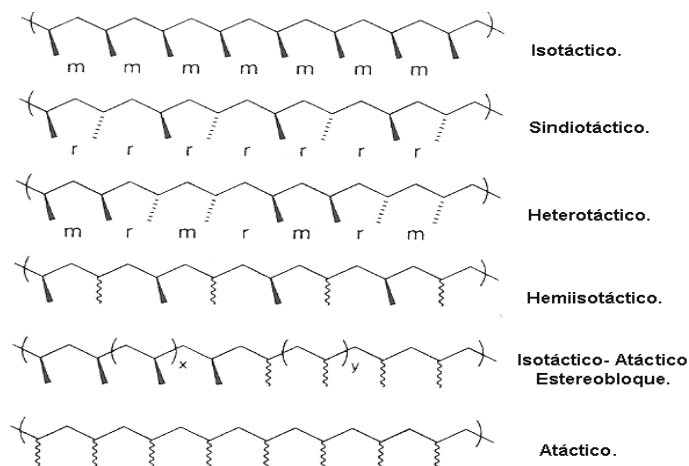


Figura 8. Tácticidades comunes de los polímeros, en orden decreciente de estereoregularidad. ^[20]

Los mecanismos denominados “Control del Sitio” y “Control de la Cadena Terminal” son dos posibles fuentes de selectividad de enantiofase en la inserción de olefinas. Uno de los más efectivos es la estereogenicidad del sitio activo (el metal), en este caso, el mecanismo de estereoselección es referida como “**Control del Sitio**” que es la inducción quiral que proviene de la asimetría del sitio de reacción. Es la relación de quiralidad de los dos sitios de coordinación del complejo catalítico la que determina la estereoquímica del polímero. También se ha visto que cada inserción del monómero genera un nuevo centro estereogénico, como una consecuencia, la inducción quiral (que es, preferencia de enantiofase) puede venir de la última unidad insertada, y este mecanismo es referido como “**Control de la Cadena Terminal**” [18].

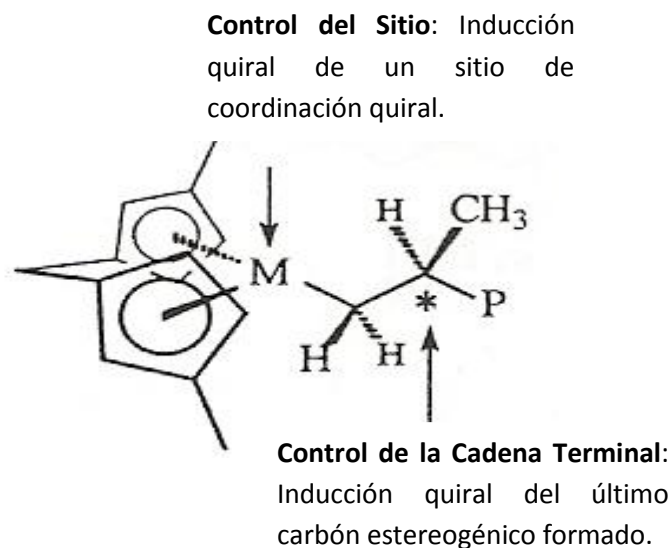
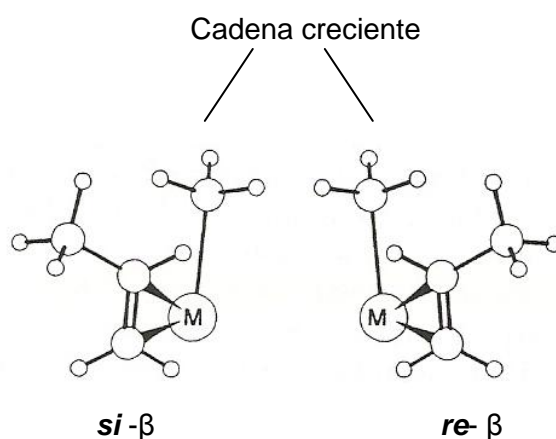


Figura 9. Selectividad de enantiofase, Sitio vs Control de la Cadena Terminal. [18]

Uno de los elementos de quiralidad más relevantes en la polimerización estereoespecífica de α -olefinas con metallocenos del grupo 4 es que, Para la coordinación de una olefina proquiral se emplea la nomenclatura *re, sí*. El uso de esta

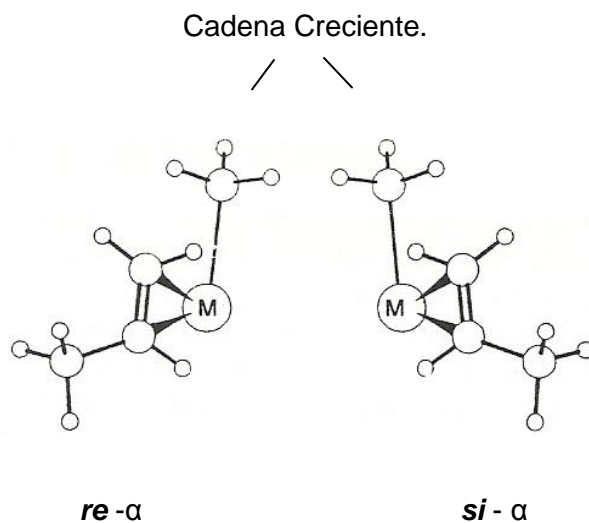
nomenclatura puede ser confusa cuando se consideran diferentes monómeros, porque el nombre de una enantiofase arreglada de una α -olefina depende del volumen del sustituyente. Sin embargo, si se considera un único monómero este problema no existe siendo posible aplicar la nomenclatura propuesta. ^[18]

Subsecuentemente, cuando una α -olefina es proquiral puede coordinarse e insertarse en el enlace Carbón-Metal en cuatro diferentes formas (Figura 10). Si la inserción olefínica es primaria o secundaria define la regioquímica de la inserción (la regioselectividad catalítica y la regioregularidad del polímero), mientras la opción de la enantiofase de la olefina (o selectividad de enantiofase) define la estereoquímica de cada inserción (la estereoselectividad del catalizador). Cada inserción de la olefina, cualquier sea su orientación, crea un nuevo centro estereogénico, la estereoselectividad del catalizador (y la estereoregularidad o tacticidad del polímero) es determinada por la estereoquímica relacionada entre el átomo del carbono estereogénico y la cadena polimérica. ^[18]



Inserción Primaria (1,2), coordinación del propeno.

Figura 10-a



Inserción Secundaria (2,1), coordinación del propeno.

Figura 10-b

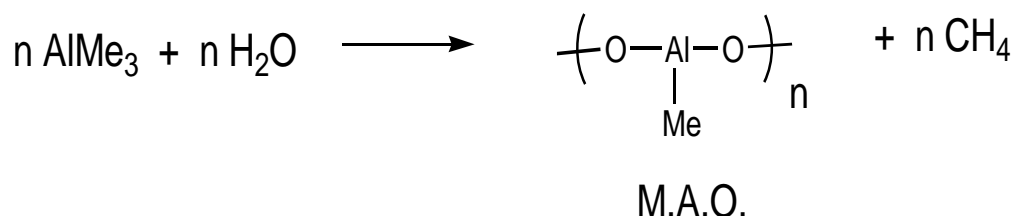
Figura 10. Posibles formas de inserción de una olefina proquiral, tal como propeno, en el enlace Metal – cadena en crecimiento, **(a)** Inserción Primaria, **(b)** Inserción Secundaria. ^[18]

Como pudo observarse, dos de los eventos de coordinación de la olefina están sustituidas β al metal en el producto, y dos posiciones sustituidas α al metal. Los primeros dos eventos de inserciones son llamadas inserciones 1,2, que corresponden con la reacción que involucra a la olefina con las fases *si* y *re*, respectivamente. Las otras dos formas son llamadas inserciones 2,1, quienes también resultan de la reacción de la olefina, alternada en las fases *si* y *re*. ^[24]

II.3.2. Cocatalizador. (MAO).

Los catalizadores metallocénicos no muestran actividad solos, necesitan de un cocatalizador para su activación. Los alquilaluminoxanos son compuestos oligoméricos que consisten de subunidades de $-Al(R)-O-$, han sido conocidos por activar la polimerización de α -olefinas, por lo que se denominan cocatalizadores. [25]

El metilaluminoxano $[-Al(Me)-O-]_n$ (MAO), es preparado por la hidrólisis controlada del $AlMe_3$ (esquema 2) y típicamente tienen un valor de n de $\approx 5-20$, poseen la capacidad de activar favorablemente a los catalizadores para la polimerización de etileno, propileno y α olefinas superiores cuando se combinan con metallocenos del grupo 4. A partir de su descubrimiento, el MAO se ha convertido en un cocatalizador muy importante para la activación de metallocenos en la polimerización de olefinas. [25]



Esquema 2. Reacción de la hidrólisis del $AlMe_3$ para la obtención de MAO, también conocida como “*efecto agua*”. [26]

La determinación de la estructura del MAO puede ser enlazada a la determinación de las estructuras de los aluminoxanos en general. Los aluminoxanos son intermediarios en la hidrólisis de los compuestos organoaluminios a hidróxidos de aluminios. Las estructuras propuestas van desde una cadena lineal (figura 11; 1.1), o

estructuras cíclicas (figura 11; 1.2a, 1.2b, 1.2c) compuestas por alternar tres aluminios y dos átomos de oxígenos coordinados, estructuras con cuatro átomos de aluminios coordinados (figura 11; 1.3) y anillos de cuatro o seis miembros, o ambos (figura 11; 1.4).^[27]

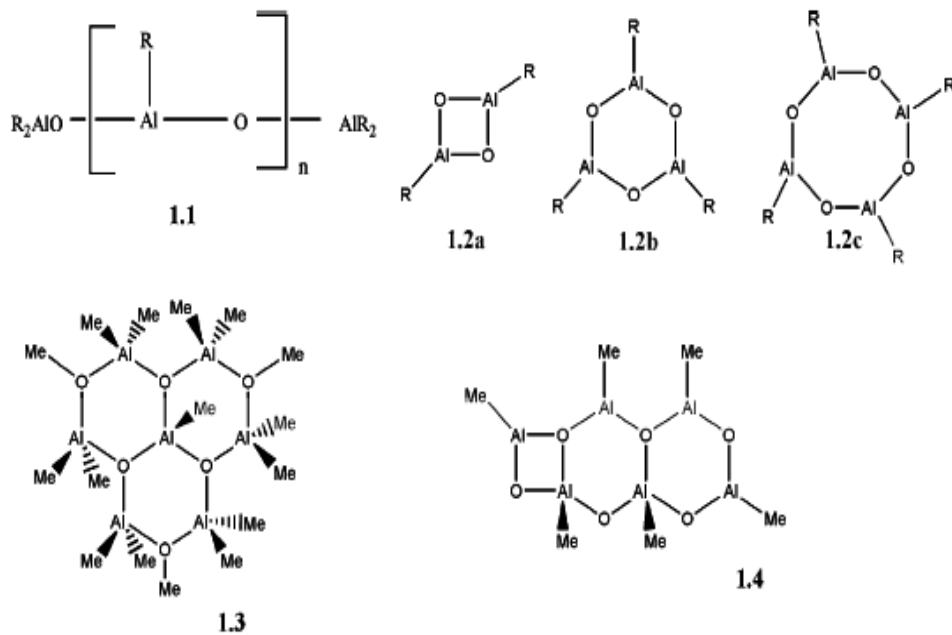
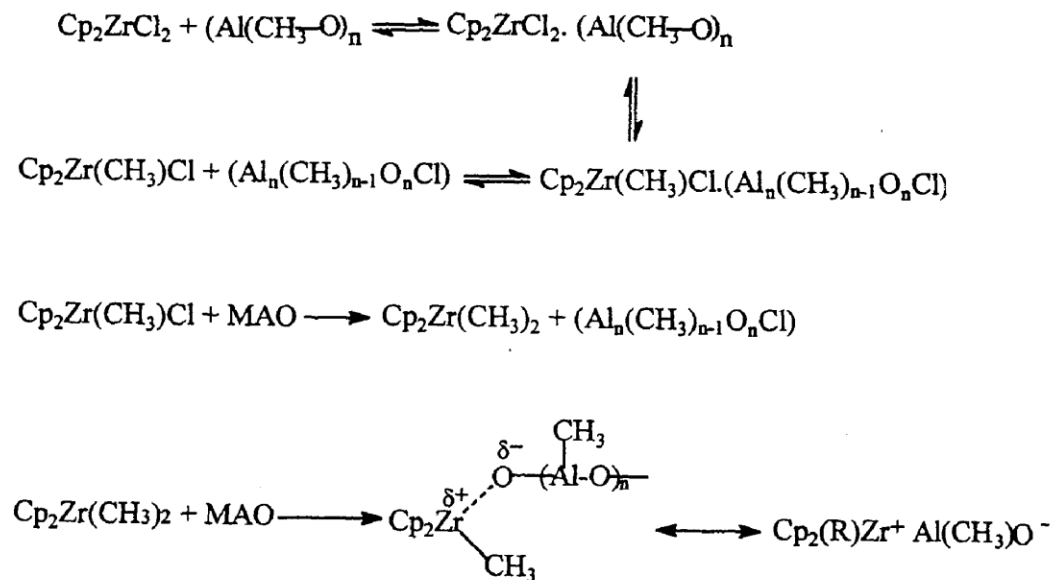


Figura 11. Posibles estructuras del MAO.^[27]

La activación del catalizador se efectúa mediante un ácido de Lewis, el metilaluminoxano, donde los centros activos de éste (los aluminios) generan un intercambio de ligandos por etapas, primeramente, un cloruro del metaloceno es abstraído y al mismo tiempo se intercambia un metilo al MAO. La presencia del cloruro hace que la acidez del MAO aumente, promoviendo la abstracción del otro ión cloruro, de esta manera se genera un par iónico, el cual se encuentra disociado debido a que el

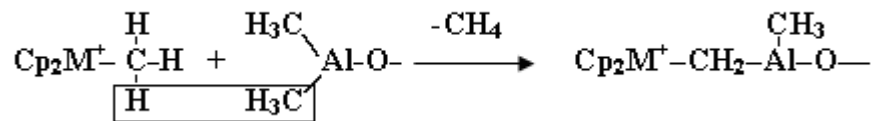
MAO por estar constituido por moléculas de elevado tamaño conduce a la formación de iones muy voluminosos que contribuyen a dispersar la carga eléctrica, disminuyendo la atracción electrostática entre los constituyentes del par iónico dando lugar a la especie catiónica activa en la polimerización, quien posee un sitio vacante o de coordinación. [26], [28]

El mecanismo para la formación del centro activo ha sido propuesto por Kaminsky para el catalizador Cp_2ZrCl_2 , por ser este catalizador el más típico de los metallocenos. [17]



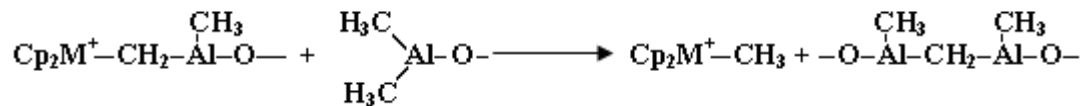
Esquema 3. Modelo propuesto por Kaminsky para la formación del centro activo. [17]

Una vez activado el catalizador, éste puede sufrir un proceso de desactivación, el cual, es provocado por una reacción de transferencia de hidruro produciendo metano (esquema 4). La reacción de condensación del metaloceno alquilado más MAO forma estructuras $M-CH_2-Al$ o $M-CH_2-M$ y éstas especies son consideradas por ser catalíticamente inactivas. ^[25]



Esquema 4. Proceso de desactivación del sistema catalítico activado. ^[25]

La proporción de condensación depende de la estructura del metal, la temperatura y la relación Al/M. Por estudios de RMN ^1H fue observado que la estructura inactiva $M-CH_2-Al$ puede ser reactivada con exceso de MAO, formando las estructuras $\text{Cp}_2\text{M}^+ (\text{CH}_3)$ y $\text{Al}-\text{CH}_2-\text{Al}$ (esquema 5). ^[25]



Esquema 5. Proceso de reactivación del sistema catalítico desactivado. ^[25]

La importancia del cocatalizador en el proceso de polimerización puede ser apreciada por lo siguiente: ^[25]

- ✓ Para formar catalizadores activos.
- ✓ Un proceso de activación exitosa requiere de cocatalizadores especiales para que se forme un precursor catalítico constante.
- ✓ El cocatalizador poco coordinante, el cual se convierte en un anión después del proceso de activación, es la parte vital del par iónico catión–anión catalíticamente activo y puede influenciar significativamente en las características y propiedades del polímero.

Sin embargo, la función de los aluminoxanos como cocatalizador no está totalmente clara, pero se sabe que aparte de las funciones antes mencionadas previene la reducción bimolecular del catalizador y actúa como agente “secuestrante” del oxígeno presente en la unidad. En resumen las principales funciones del cocatalizador en la polimerización son: ^[17]

- ✓ Alquilación del metaloceno, producción de la especie catiónica y estabilización de estas especies.
- ✓ Eliminación de impurezas del sistema de reacción.
- ✓ Reactivación de especies inactivas o durmientes del metaloceno.

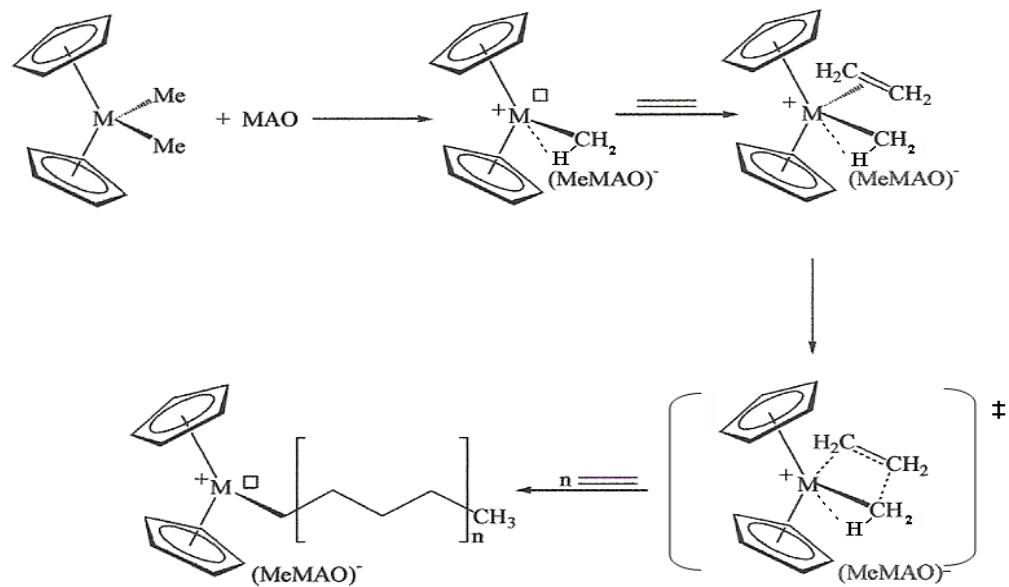
II.4. MECANISMO DE POLIMERIZACION.

El mecanismo de polimerización con catalizadores metallocénicos está constituido por los tres procesos fundamentales: ^[29]

- 1) Proceso de iniciación.
- 2) Proceso de inserción y/o propagación.
- 3) Proceso de descarga de cadena.

Las asunciones básicas acerca del mecanismo de polimerización establecidas, para todos los modelos propuestos por P. Corradini y G. Guerra ^[30], son las siguientes: i) El mecanismo es monometálico y el centro activo es un enlace de transición Metal-Carbono; ii) El mecanismo se lleva a cabo en dos estados: la coordinación de la olefina en el sitio iniciador, seguida por la inserción en el enlace Metal- Carbono a través de una apertura cis.

Actualmente, el mecanismo de polimerización más aceptado fue el descrito por Cossee- Arlman ^[31], que inicialmente fue diseñado para sistemas heterogéneos y luego se amplió a los sistemas homogéneos. Sin embargo, una versión mejorada del mecanismo propuesto por Cossee-Arlman fue realizada por Green, Rooney y Brookhart ^[32] (esquema 6), quienes describen la presencia de una interacción α - agóstica, tanto en la especie complejo-olefina como en el estado de transición de cuatro centros, que facilitan la inserción de la molécula insaturada en el enlace metal- alquilo y determinan la orientación de la cadena polimérica. ^[21]



Esquema 6. Mecanismo Cossee- Arlman modificado por Green, Rooney y Brookhart, para el etileno. ^[21]

II.4.1. Proceso de iniciación.

El proceso de iniciación ocurre una vez activado el catalizador (iniciador, ver figura 12). El par iónico formado $(Cp)_2(CH_3)M^+AlCH_3O^-$ se encuentra completamente disociado en sus componentes iónicos generándose una vacancia en el centro metálico ^[29]. El metalloceno catiónico alquilado tiene una fuerte tendencia para coordinar a las moléculas de olefinas (bases débiles) y una vez coordinada la molécula al centro activo, ésta puede ser fácilmente insertada dentro del enlace metal-alkil cuando la energía adquirida en la transformación de los enlaces $M-R$ y $M-(C=C)$ en los enlaces $M-C$ y $C-R$, provee la fuerza impulsora necesaria para que dicha inserción ocurra. ^[10]

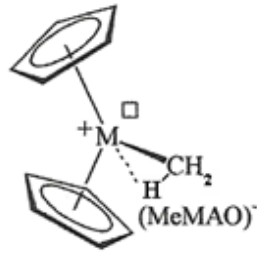
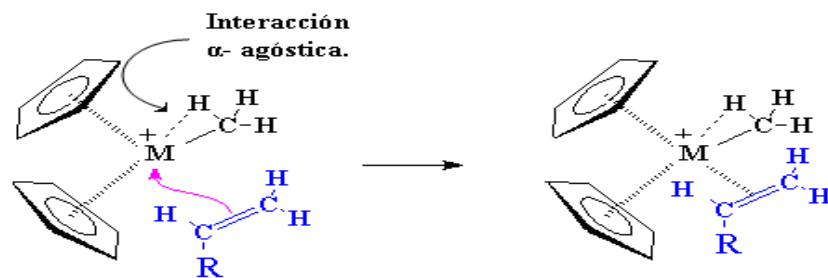


Figura 12. Catalizador activado, iniciador. ^[21]

II.4.2. Proceso de inserción y/o propagación.

Como se mencionó anteriormente, la presencia de una interacción α -agóstica estabiliza la especie complejo-olefina permitiendo la coordinación del monómero al centro metálico ^[21] (esquema 7). La interacción α -agóstica es intramolecular y en términos energéticos es un poco más fuerte que una interacción por puente de hidrógeno. En este tipo de interacción el centro metálico se comporta como un ácido Lewis y el resto C-H como una base Lewis, los elementos en los cuales se han encontrado este tipo de interacción son los metales de la primera y segunda serie de transición, deficientes en electrones y los lactánidos. ^[33]



Esquema 7. Coordinación de la olefina al centro metálico. M= Ti, Zr, Hf. ^[5]

Esta coordinación ocurre debido a que la olefina (monómero) presenta un doble enlace, un enlace π C-C y un enlace σ . El enlace π está constituido por dos orbitales, un orbital π enlazante (lóbulos de color azul), y un orbital π antienlazante (lóbulos de color rojo). El orbital π enlazante posee dos lóbulos situados entre los átomos de carbono, mientras que el orbital π antienlazante tiene cuatro lóbulos que se asoman desde los dos átomos de carbono. Por lo general, el par de electrones permanece en el orbital π enlazante, el orbital π antienlazante tiene una elevada energía, por lo que permanece vacío. El ión metálico posee orbitales d , uno de los orbitales d que se muestra en la figura 13 de color verde representa al orbital vacío y los lóbulos de color rosa a uno de los orbitales d llenos de densidad electrónica. ^[5]

Por lo que, al aproximarse la olefina al centro metálico se forma un complejo metal-olefina, en el que se unen el orbital π enlazante de la olefina con el orbital d metálico vacío (figura 13 (a)), y a su vez el orbital π antienlazante de la olefina se superpone con el orbital metálico d lleno (figura 13 (b)). ^[5]

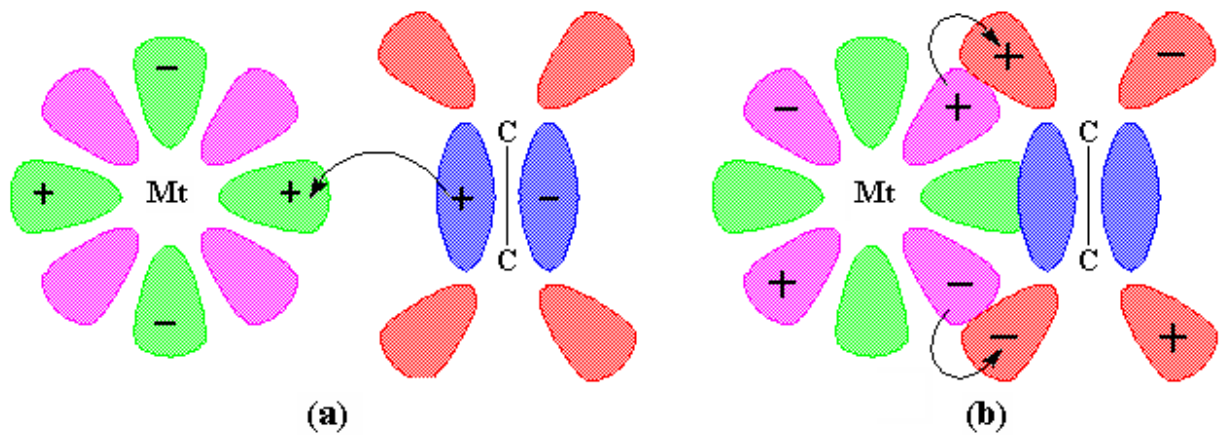
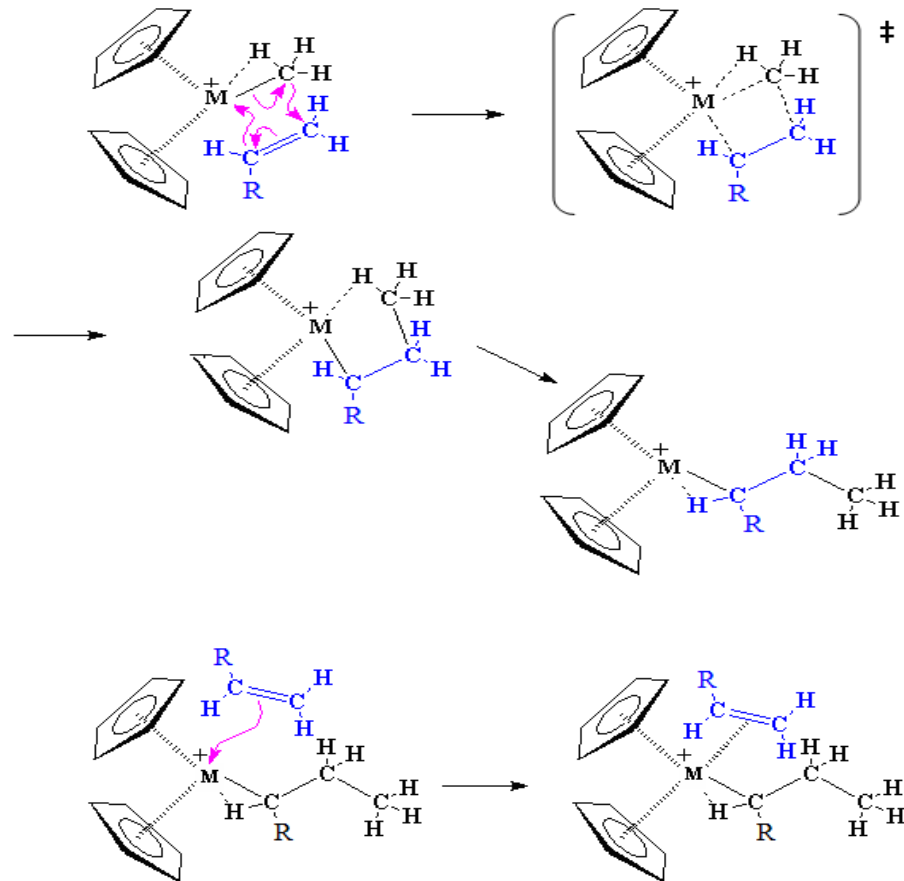
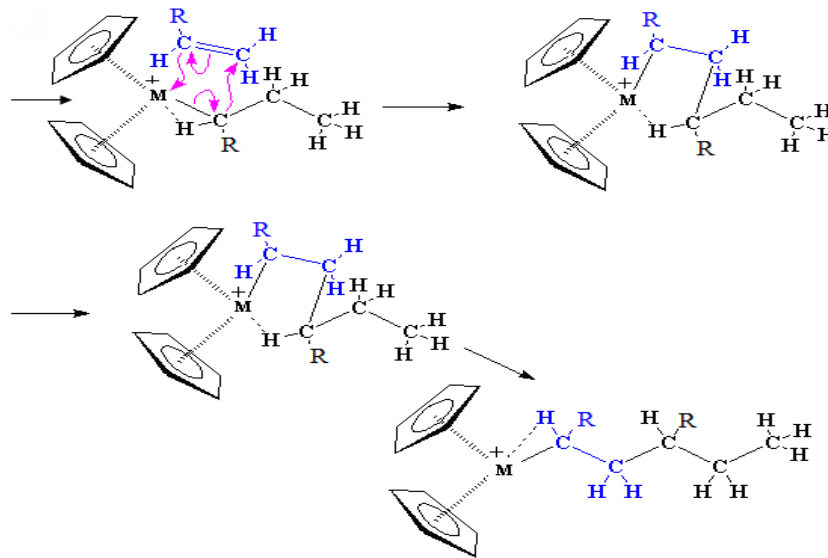


Figura 13. Representación del enlace sinérgico metal-olefina. ^[5]

La coordinación de la olefina al centro metálico (de manera constante) conlleva a la inserción de la misma y a su vez al crecimiento de la cadena alquímica (Esquema 8). La inserción ocurre vía migración de cadena al carbono de la olefina más cercano al doble enlace (en el caso de olefinas con un número de carbono mayor a 2), el cual sufre apertura cis con formación de nuevos enlaces metal- carbono y carbono-carbono: el nuevo enlace C-C se encontrará en el sitio previamente ocupado por la molécula de monómero coordinada. [18]



Esquema 8. Inserción de la olefina al centro metálico y propagación de la cadena. M= Zr, Ti, Hf y R= Alquil. [5]



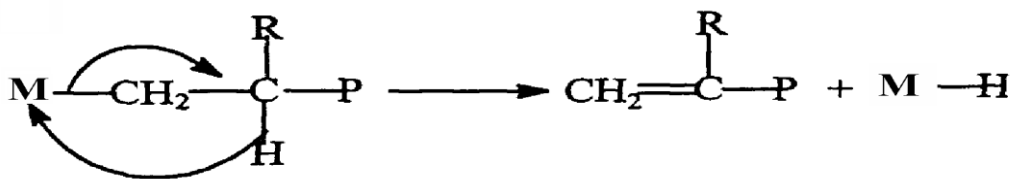
Esquema 8. Continuación, Inserción de la olefina al centro metálico y propagación de la cadena. M= Zr, Ti, Hf y R= Alquil. ^[5]

II.4.3. Proceso de descarga de la cadena polimérica.

Así como existe un mecanismo de propagación también hay diferentes reacciones que producen el término de la cadena y que condicionan el peso molecular del polímero, este tipo de reacciones se denominan reacciones de “descarga de cadena”, contrario al uso común de los términos “transferencia de cadena” o “terminación de cadena”, para evitar confusión con las reacciones de β - transferencia, las cuales normalmente pero no siempre, causan descarga de cadena y con reacciones de terminación que, por ejemplo en polimerizaciones aniónicas o radicales, el crecimiento de la cadena finaliza al terminar el catalizador. ^{[17], [18]} Algunas de estas reacciones son:

II.4.3.1 *Reacción de transferencia β- Hidruro.*

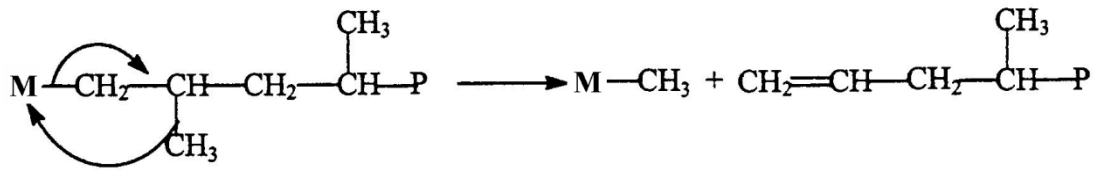
Ocurre cuando un hidrógeno enlazado al carbono β de la cadena en crecimiento es transferido al metal formando un enlace M- H y un polímero con un grupo terminal insaturado, el cual, puede participar más adelante en otros pasos de coordinación, que podrían dar lugar a reacciones de copolimerización. En todo caso, la especie M- H que se genera puede reaccionar con una molécula de monómero para formar una especie activa. ^{[16], [17]}



Esquema 9. Transferencia β- Hidruro. M= Ti, Zr, Hf, R=H o grupo alquil, P= cadena polimérica. ^[17]

II.4.3.2. *Reacción de transferencia β- Metil.*

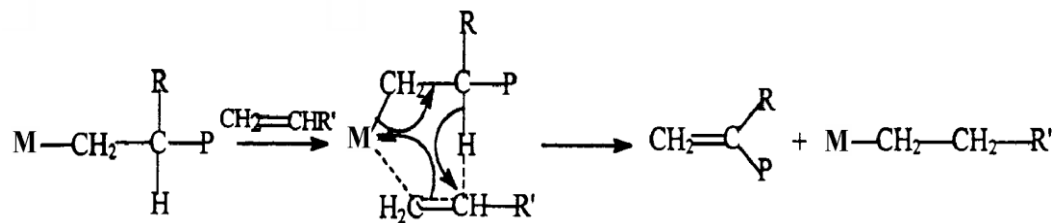
Es un nuevo tipo de transferencia descubierta en la polimerización de propeno, donde un grupo -CH₃ es transferido al centro activo, en lugar de un H de la cadena en crecimiento, dando lugar a un enlace M-CH₃ y un polímero con un grupo terminal insaturado, que posteriormente puede intervenir en reacciones de copolimerización y nuevamente la especie M- CH₃ puede dar inicio a otra cadena polimérica. ^{[11], [17]}



Esquema 10. Transferencia β - Metil. M= Ti, Zr, Hf, P= cadena polimérica. ^[17]

II.4.3.3. *Reacción de transferencia β - Hidruro al monómero.*

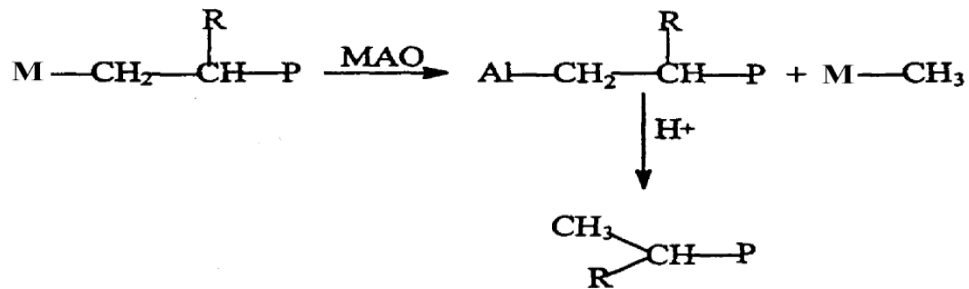
Adicionalmente a la eliminación β , Brintzinger y colaboradores sugirieron que la terminación de la cadena ocurre a través de una transferencia directa de un hidruro β de la cadena polimérica a un monómero entrante ^[24]. Este tipo de transferencia ocurre simultáneamente con la formación de un polímero con un grupo terminal insaturado y un metal- alquil. La especie metálica formada puede actuar como un centro activo de una nueva polimerización. ^{[11], [17]}



Esquema 11. Transferencia β - Hidruro al monómero. R= R' = H o grupo alquil, P= cadena polimérica. ^[17]

II.4.3.4. Reacción de transferencia de cadena al contra-ión.

La cadena polimérica puede ser transferida al contra-ión generando un polímero con un grupo funcional organometálico al final de la cadena y un nuevo catión metálico alquil ($M-CH_3$). Al final de la reacción el polímero es precipitado en una solución de alcohol ácido. ^{[11], [17]}



Esquema 12. Transferencia de cadena al contra-ión. $M= Ti, Zr, Hf$, $R= H$ o grupo alquil, $P=$ cadena polimérica. ^[15]

II.5. VARIABLES DE OPERACIÓN EN EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN.

Como en cualquier proceso o reacción química las variables de operación son muy importantes, por lo que es necesario tener una idea de cómo ellas afectan al sistema. En particular, en los procesos de polimerización, ya que éstas afectan a las propiedades del polímero (peso molecular, estereoselectividad, etc.) y limitan la actividad del catalizador. Algunas de estas variables se presentan a continuación: ^[17]

II.5.1. *Temperatura de polimerización (Tp).*

La actividad, la estereoregularidad del sistema catalítico y el peso molecular del polímero dependen de la temperatura. De manera general los catalizadores metalocénicos exhiben un rango de temperatura donde la actividad catalítica es máxima; así algunos sistemas presentan un aumento notorio de la actividad con la temperatura. Inicialmente este comportamiento fue atribuido a la alta energía requerida para la polimerización, después de saber que la especie activa debía poseer un carácter iónico, la fuerte dependencia de la actividad con la temperatura pasó a ser explicada en función de la energía de activación necesaria para la formación de la especie activa.

Un aumento de T_p promueve una distorsión en la conformación de los ligandos en los catalizadores homogéneos, lo mismo para sistemas rígidos. El resultado de esto es una menor capacidad de estereoregularidad del catalizador, reduciendo la tacticidad de los polímeros formados.

La tasa de desactivación crece con la T_p favoreciendo los procesos de descarga de cadena y la desactivación bimolecular, por lo que, el peso molecular de los polímeros disminuye.

II.5.2. Concentración del metal de transición.

Un aumento en la concentración del metal de transición implica una disminución en la actividad catalítica de los sistemas metalocénicos homogéneos. Este comportamiento ha sido atribuido a la desactivación bimolecular del catalizador.

II.5.3. Concentración de MAO.

La presencia de moléculas de MAO alrededor del sitio activo puede afectar sensiblemente la estereoregularidad del catalizador. Bajas concentraciones de MAO da lugar a polímeros con más baja isotacticidad, probablemente debido a la desestabilización del sitio activo.

La actividad catalítica de los compuestos metalocénicos es fuertemente dependiente de la cantidad de MAO puesta para la activación. La mayoría de los sistemas presentan una razón óptima entre las concentraciones de MAO y de catalizador. Mientras que algunos catalizadores exhiben una razón Al/MAO mínima, debajo del cual prácticamente no ocurre polimerización.

II.5.4. Concentración de monómero.

A pesar de ser una de las variables más importantes en la polimerización no se tiene mucha información sobre como su concentración afecta al sistema. Sin embargo, se conoce que al aumentar la cantidad de monómero mayor será la productividad del catalizador. Además, un exceso en la concentración de monómero produciría un

incremento en las reacciones de transferencia β -Hidruro al monómero, lo cual se traduce en una disminución de los pesos moleculares del polímero.

II.6. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

A pesar de las grandes ventajas que muestran los catalizadores metalocénicos, ellos presentan algunos inconvenientes, como por ejemplo, las grandes cantidades de MAO requeridas para formar la especie activa, y la falta de control morfológico debido a que estos catalizadores se emplean en sistemas homogéneos. Una posible solución a estos problemas es heterogenizar el sistema catalítico.^[17]

Las ventajas que ofrece estos sistemas soportados son: (a) reducción considerable de la relación aluminóxano/metal (Al/ M) por lo que presenta una limitada dependencia de la actividad catalítica con la cantidad de MAO o razón Al/M; y (b) provee actividad catalítica a los sistemas metalocénicos soportados con trialquialuminio en ausencia de MAO^[34]. Sin embargo, presentan ciertas dificultades siendo una de éstas, en que la mayoría de los metalocenos soportados han exhibido baja actividad catalítica, además las propiedades del polímero han mostrado diferencias de aquellos producidos con los complejos sin soportes. La reducción en la actividad catalítica ha sido atribuida a lo siguiente: (i) desactivación de los complejos metalocénicos durante la inmovilización; (ii) inaccesibilidad de los complejos metalocénicos al MAO impidiendo su activación; (iii) generación de sitios activos con bajas velocidades de propagación debido a interacciones con la superficie del soporte y (iv) restricciones del acceso al monómero a los sitios activos impidiendo la propagación de la cadena.^[35]

Los metallocenos soportados pueden ser preparados por tres métodos básicos:

[33]

- 1) **Aluminoxano soportado.** Método en el cual el aluminoxano es soportado primero, seguido por la reacción del complejo metal; fue entre los métodos el más tempranamente usado.
- 2) **Metal complejo soportado.** Inicialmente el metal es soportado, posteriormente se hace reaccionar con el aluminoxano, este método es más común para complejos químicamente enlazados al soporte y menos común para complejos Cp_nMX_{3-n} .
- 3) **Solución Metal complejo- MAO soportado.** El tercer método más común es combinar el componente metal y el aluminoxano en un solvente, usualmente tolueno, luego adicionar la solución al soporte. Las ventajas de este método es que el proceso maximiza el número de centros activos, por activación del componente metal en solución, alta actividad catalítica puede ser producida incluso a bajas relaciones Al/ Mt.

Los materiales de soporte típicos son el gel de sílice y la alúmina, pero también cloruro de magnesio, zeolitas, arcillas, micelas, líquidos o cristales orgánicos y algunos polímeros que han sido empleados como soportes catalíticos. La característica principal que deben cumplir los soportes es proporcionar la inmovilización de metallocenos sin modificar sus propiedades, tales como, su alta actividad catalítica, control estereoquímico, polímeros con distribución estadística de co-monómeros, mientras mejora la morfología del polímero. ^{[36], [37]}

El gel de sílice es el soporte más comúnmente usado, posee grupos Si- OH de diferentes estructuras dependiendo de la temperatura de deshidratación, estos grupos

Si-OH pueden ser geminal (figura 14(A)), con hidrógenos enlazados mediante puentes de hidrógeno (deshidratación a temperaturas de 600 °C) (figura 14(B)), o aislado (deshidratación antes de 600 °C) (figura 14 (C)).^[34]

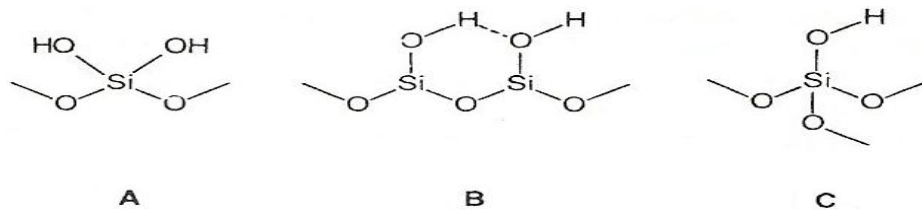
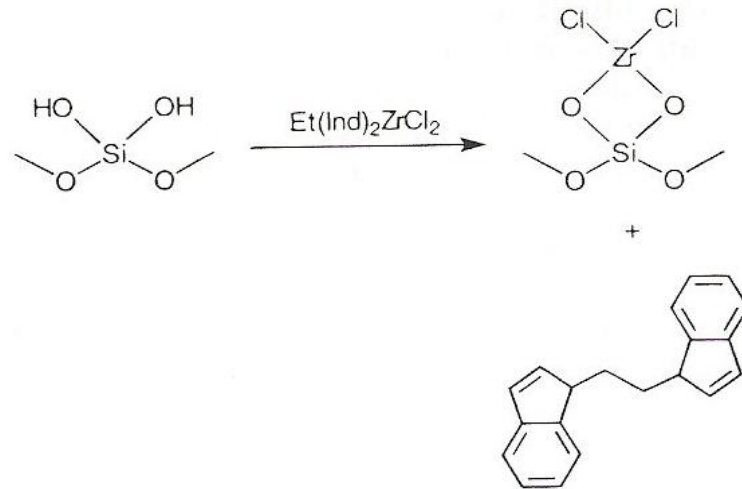


Figura 14. Estructuras posibles de los grupos Si- OH presentes en la superficie de la sílice.^[34]

Estos grupos Si-OH pueden reaccionar con el complejo dicloro metal para formar enlaces Si- O- M, donde posteriormente el metal puede ser activado al añadir un cocatalizador. En algunos casos, estos grupos pueden tener un efecto deletéreo (efecto atribuido a la descomposición del catalizador, esquema 13).^[34]



Esquema 13. Efecto deletéreo de los grupos Si- OH. ^[34]

Los soportes de sílice han sido estudio de diferentes modificaciones con la finalidad de obtener mejores actividades catalíticas. Una de estas investigaciones se basó en reacciones de sílice modificada con organosilanos. ^[38]

II.7. EL SILICIO.

El silicio es un elemento químico metaloide o semimetálico cuyo símbolo es "Si" su número atómico es 14, pertenece al grupo 14 de la tabla periódica de los elementos y forma parte de la familia de los carbonoideos. Es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno y su química está dominada por el enlace Si-O frente a la estabilidad del enlace C-C que permite la formación de largas y complejas cadenas. ^{[39], [40]}

A través de la química del silicio se pueden preparar una serie de compuestos tales como: silanos (SiH_4 , Si_2H_6 , etc); silicatos (como Na_2SiO_3 o de potasio); ácidos silícicos (como H_4SiO_4 , H_2SiO_3), alcóxidos de silicio (tales como tetraalcoxisilano que se basan en el enlace Si- OR), Siloxanos (presentan el enlace Si- O- Si), siliconas (por condensación de los siloxanos), silanoles (contienen el grupo Si- OH), siendo estos últimos los de mayor interés en este trabajo.^[39]

II.7.1. Organosilanoles.

Son análogos a los alcoholes, los más común son silanoles simples del tipo R_3SiOH , pero compuestos del tipo $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, silanodíoles; $\text{RSi}(\text{OH})_3$, silanotrioles; son también conocidos. El primer grupo que fue sintetizado conteniendo la función SiOH fue el Et_3SiOH , el cual fue hecho en 1871 por Ladenburg, quien hidrolizó Et_3SiCl con amonio acuoso. El empleó el término “silicol” para este nuevo tipo de compuesto, por analogía con el nombre orgánico “carbinol”.^[41]

Compuestos que contienen grupos Si-OH son conocidos no sólo en la naturaleza, sino también en procesos industriales en el cual materiales poliméricos tales como polidimetilsiloxano (silicona) y sol- geles son producidas por reacciones de condensación de las especies R_3SiOH , $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $\text{RSi}(\text{OH})_3$ y $\text{Si}(\text{OH})_4$. Como los silanoles son grupos funcionales, por consiguiente, pueden ser encontrados en una amplia variedad de situaciones, compuestos que contienen tales grupos son relativamente difíciles de separar como especies moleculares discretas.

Los silanoles pueden sufrir reacciones de condensación entre ellos mismos para formar siloxanos, son sensibles a las bases, a los ácidos y al calor. Por ende, los siguientes puntos deberían ser considerados cuando se planee la síntesis y separación de un silanol. ^[41]

- La reacción de condensación de un silanol es bimolecular, por lo que, el uso de soluciones diluidas será beneficiosa.
- Sistemas solvolíticos que generan un ácido o una base deberán ser evitados a menos que tales productos puedan ser neutralizados a medida en que se van produciendo, por ejemplo, adición de una amina para dar una sal de cloruro en el caso de la generación de HCl.
- Las reacciones deberán ser llevadas a cabo por debajo de la temperatura ambiente.
- La presencia de sustituyentes voluminosos tal como tBu en silicón reduce grandemente la tendencia hacia la formación de siloxano, y con dos o más tales grupos presentes las precauciones sugeridas en los puntos anteriores pueden ser evitados; por ejemplo, la hidrólisis de halosilanos con impedimentos estéricamente favorables puede requerir condiciones bastante severas.

II.7.2. Acidez y basicidad de los silanoles.

Acidez.

La alta reactividad y acidez de los silanoles fue comentada en 1946 cuando fue encontrado que Et_3SiOH reaccionó rápidamente con sodio en xileno y cuando el silanolato Me_3SiONa fue formado rápidamente cuando el correspondiente silanol fue tratado con una solución 12 N de NaOH. Varios estudios subsecuentes, principalmente empleando espectroscopia de Infrarrojo (IR) y titulación ácido- base, han confirmado la

acidez relativamente alta de silanoles comparadas con carbinoles (tabla 2). La aproximada proporcionalidad entre el cambio en la frecuencia de estiramiento ($\Delta\nu$) del enlace O-H entre un grupo SiOH libre y un grupo SiOH involucrado en interacciones por puentes de hidrógeno a una base conveniente, han sido empleados para dar un estimado de la fuerza y acidez relativa del grupo OH. Tales medidas indican que los silanoles tienen una mayor interacción por puente hidrógeno que los carbinoles, debido a que, la variación en la frecuencia de vibración ($\Delta\nu$) es a menudo casi dos veces superior para silanoles que para carbinoles; por ejemplo, el cambio en la frecuencia de estiramiento O-H entre un Ph_3SiOH libre y un Ph_3SiOH acompañado con acetona mediante puentes de hidrógeno es 226 cm^{-1} , mientras que el cambio en la frecuencia de estiramiento de un Ph_3COH libre y un Ph_3COH acompañado con acetona es 120 cm^{-1} . Una similar comparación ha sido realizada para Ph_3SiOH o Ph_3COH con éteres tales como Et_2O , Bu^n_2O , THF o anisol, y nuevamente fuertes interacciones son encontradas en el caso de los silanoles. [38]

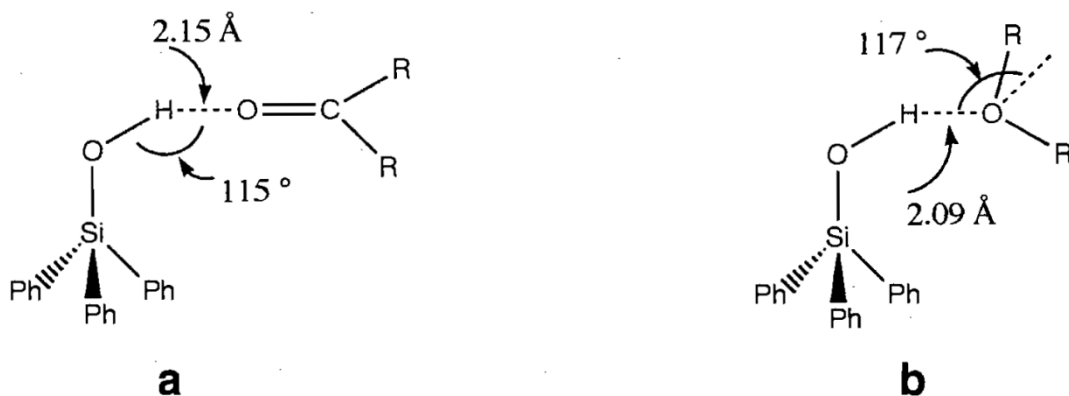


Figura 15. Geometrías calculadas para las interacciones enlace de hidrógeno de Ph_3SiOH con (a) cetonas, (b) éteres. [41]

Los estudios de espectroscopia Infrarrojo (IR) de los cambios en las bandas O-H en mezclas de silanoles con las bases dietiléter y mesitileno revela el orden de acidez relativa: arilsilanoles > alquilsilanoles > arilcarbinoles > alquilcarbinoles. Similares estudios también han sido llevados a cabo para tioles y silanotioles.

Tabla 2. Resultados de la Espectroscopia Infrarrojo de algunos silanoles y sus complejos con bases. [41]

Silanol	Base	Free O-H stretch ^a (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	
Cl ₃ SiOH Me ₃ SiOH ^c		3680 ^b			
		3688			
		3690			
		3695			
		3702			
		Me ₂ SiOH		189	
		EtOAc		146	
		MeCN		140-175 ^d	
		dioxane		220	
		Et ₂ O		238	
		THF		265	
		PhCl		29	
		C ₆ H ₆		40	
		PhMe		59	
	<i>p</i> -xylene		63		
	Me ₃ Ph		71		
Et ₂ SiOH		3685			
		3683			
		Et ₂ SiOH		185	
		dioxane		212	
	Et ₂ O		230		
	Me ₃ Ph		62		
Ph ₂ SiOH		3677			
		3681.4			
		3678			
		3686			
		Ph ₂ SiOH		206	
		Et ₂ O		311	
				319	
				317	
				316	
				308	
		Pr ⁿ ₂ O		311	
		Bu ⁿ ₂ O		319.5	
		Pr ⁿ OPr ⁱ		326.5	
		PhOMe		184.5	
		1,4-dioxane		283	
		THF		333	
				338	
		furan		67	
		MeC(O)CH ₂ Ph		185	11.3
		MeC(O)Ph		192	11.4
		MeC(O)Et		195	15.1
		MeC(O)Me		226	
		MeC(O)Bu ⁱ		237	
		MeC(O)C ₆ H ₁₁		222	20.1
		cyclopropyl ₂ O		223	17.6
		cyclohexanone		275	
		DMSO		411	
			445		
	(CH ₂) ₂ SO		440		
	Me ₃ Ph		79		

Basicidad.

Un estudio de espectroscopia Infrarrojo (IR) de silanoles en la presencia de fenoles muestra que el orden de la basicidad es: alquilarbinoles > alquilsilanoles > arilcarbinoles \approx arilsilanoles; es decir, los silanoles son casi tan básicos como los alcoholes a pesar del hecho de que ellos son mucho más ácidos. La tabla 3 muestra los resultados de los cambios en la frecuencia de estiramiento por las interacciones por puente de hidrógenos entre silanoles y fenoles. Los valores para la frecuencia de estiramiento ($\Delta\nu$) son similares en magnitud a aquellos encontrados en coordinación entre el silanol y una base (ver tabla 2). Como los silanoles tienen tales basicidades (en contraste a alcoholes, donde hay una relación inversa entre acidez y basicidad) ha sido relacionado por involucrar enlaces $p\pi$ - $d\pi$ entre el Si y O, el cual permite a la carga negativa de un ión R_3SiO^- ser deslocalizado dando así una acidez reforzada. Sin embargo, los pares de electrones del átomo de oxígeno le otorgan propiedades básicas al silanol. ^[41]

Tabla 3. Resultados de la Espectroscopia Infrarrojo para silanoles y sus complejos con fenol. ^[41]

Silanol	Acid	Free O–H stretch ^a (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ΔH ($kJmol^{-1}$)
Me_3SiOH	PhOH	3688	216	
Et_3SiOH		3685	228	
Ph_3SiOH		3677	175	
Ph_2SiHOH		3675	194	
$Bu^t_2Si(OH)_2$			208	16.72
$(PhCH_2)_2Si(OH)_2$			169	13.79
$(m\text{-tolyl})_2Si(OH)_2$			326	
$(o\text{-tolyl})_2Si(OH)_2$			296	
$(HOMe_2Si)_2O$		3686	268	20.48
$(HOMe_2SiO)_2SiMe_2$		3686	291	22.15
$(HOPh_2Si)_2O$		3674	190	15.47
$(HOPh_2SiO)_2SiPh_2$		3674	243	18.81

^a Los resultados son para soluciones de CCl_4 con el silanol conteniendo el protón aceptor.

En vista de la alta acidez y la relativa basicidad de los silanoles, se espera que formen fuertes enlaces mediante puentes de hidrógeno con ellos mismos y con otras especies convenientes.

II.7.3. Método de síntesis para la obtención de silanoles.

Los silanoles son producidos frecuentemente por hidrólisis de un compuesto que contiene un enlace entre el silicio y uno o más átomos electronegativos tales como, O, S, N, P, Cl, entre otros. Aunque los organosilanoles parezcan reaccionar lentamente con agua, en presencia de ácidos o bases (ejemplo, hidróxidos de metal alcalino), las reacciones para dar un silanol e H_2 son rápidas, siendo la especie básica un catalizador poderoso. La evolución de H_2 en este tipo de reacción puede ser usado como una prueba cualitativa y cuantitativa para enlaces Si- H, éste método hidrolítico no es muy común para la preparación de silanoles que serán separados, porque ácidos y bases catalizan la condensación de silanoles a siloxanos y por consiguiente, sólo compuestos que contienen sustituyentes de cadena larga pueden ser preparados por este método.

En la hidrólisis de halosilanos, los clorosilanos son probablemente el material más comúnmente usados para la síntesis de silanoles, debido a su alta disponibilidad y buena reactividad. Sin embargo, existen problemas asociados con su uso, por ejemplo, la hidrólisis de metilclorosilanos, la cual normalmente da siloxanos en vez de silanoles como el producto final. Sin embargo, se pueden tomar precauciones para remover o neutralizar el ácido formado; si grupos de cadenas largas o voluminosos están presentes, como por ejemplo, Ph_3SiOH o $Bu^t_2Si(OH)_2$ entonces la formación de siloxanos es menos probable y por consiguiente menos precauciones se necesitan tomar.

Aunque simple hidrólisis de Me_2SiCl_2 permite la formación de siloxanos cíclicos y lineales, si se toman precauciones para neutralizar el HCl formado entonces, silanoles de bajo peso molecular, pueden ser separados en condiciones ligeramente diferentes (temperatura, tiempo, etc) en la hidrólisis de Me_2SiCl_2 en un sistema $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ puede dar $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $(\text{HOMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ o una mezcla de oligosiloxanos $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n=3-5$), el cual puede ser separado por destilación fraccionada bajo presión reducida. Los oligosiloxanos pueden ser guardados como líquidos puros, pero es recomendado que el $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ sea guardado como una suspensión en pentano a 0°C para minimizar las reacciones de condensación.

Los silanoles son todos térmicamente inestables. Los alcoxi y siloxisilanoles también pueden ser obtenidos por la hidrólisis de los correspondientes clorosilanos en una mezcla de dos fases de Et_2O y $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ acuoso, o en el caso del menos estable el trimetilsilanol con $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ / piridina como aceptores de HCl. ^[41]

II.8. ANTECEDENTE.

En el año 2000 un grupo de investigadores constituido por Marco Michelotti, Angelina Altomare, Roberta Candian, Guillermo Arribas y Francisco Ciardelli ^[42], reportaron que los compuestos hidrosiloxanos de fórmula general $\text{R}-[\text{O}-\text{SiR}_2]_n-\text{R}$ donde un R es OH y los otros pueden ser $-\text{OH}$, alquil o aril y n puede variar de 2 a 12, actúan como activadores cuando son adicionados al Metilaluminoxano (MAO) y la mezcla resultante es usada como cocatalizador para el diclorobis(η^5 -ciclopentadienil)zirconio (Cp_2ZrCl_2) durante la polimerización de etileno. Debido a que la reacción entre el silanol y MAO puede producir productos complejos, ellos inicialmente

examinaron el efecto de los silanoles y siloxanos en los catalizadores Cp_2ZrX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ o Me) y Cp_2TiX_2 .

Para ello, emplearon dos muestras denominadas HMDS, el trimetilsilanol denominado HMDS1 y el producto de la dimerización espontánea del trimetilsilanol, disponible comercialmente, denominado HMDS2. Obtuvieron que el Hexametildisiloxano (HMDS2) actuó como espectador y su presencia produjo una reducción en la actividad catalítica para ambos catalizadores Cp_2TiX_2 y Cp_2ZrX_2 en la polimerización de etileno, con MAO como cocatalizador. Por el contrario, un incremento en la actividad fue observado en el caso del Trimetilsilanol (HMDS1), debido posiblemente a la presencia de trazas (no detectadas por los análisis de Infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del trimetilsilanol por la no completa dimerización de éste).



Esquema 14. Reacción de condensación del trimetilsilanol (HMDS1) a hexametildisiloxano (HMDS2).^[31]

La polimerización de etileno la llevaron a cabo con un catalizador obtenido por tratamiento previo del Cp_2ZrCl_2 con HMDS1 (ó HMDS2) y luego con MAO ($\text{Al}/\text{Zr} = 1000$). Con HMDS1 observaron un incremento de productividad con una relación de Si/Zr yendo de 1 a 5. Reemplazando HMDS1 por HMDS2 resultó una baja actividad catalítica, la cual, disminuyó con el incremento de la relación Si/Zr , indicando que el siloxano dimérico tiene un efecto sustancialmente inactivo (Tabla 4).

Tabla 4. Polimerización de etileno con catalizador Cp_2ZrCl_2 / MAO modificado por diferentes muestras de HMDS. (Presión de etileno 2 bar a 25 °C en tolueno con 5 μmoles de Cp_2ZrCl_2 , Al/ Zr= 1.000, tiempo de polimerización 15 min).

Corrida	HMDS	Si/ Zr	S.A (Kg PE/g.atomo Zr.h)	S.A* (Kg PE/g.atomo Al.h)
ZHC1	ninguno	0	1.310	1,3
ZCH1	HMDS1	1	2.250	2,2
ZCH2		2	2.450	2,4
ZCH3		5	1.880	1,8
ZHC3		1	1.200	1,2
ZHC6	HMDS2	2	830	0,8
ZHC7		5	700	0,7
ZHC8		10	530	0,5
ZHC9		20	430	0,4

En el caso del Cp_2ZrMe_2 (Tabla 5) con una constante relación Al/ Zr de 1.500, la actividad fue alta en la presencia de HMDS1 y mostrando un máximo a una relación Si/ Zr = 2 en cuanto a Cp_2ZrCl_2 .

Tabla 5. Polimerización de etileno en la presencia de Cp_2ZrMe_2 / HMDS1/ MAO. (Presión de etileno 2 bar a 25 °C en tolueno con 5 μmoles de Cp_2ZrMe_2 , Al/ Zr= 1.500).

Corrida	Si/ Zr	Tiempo (min)	S.A. (Kg PE/g.atomo Zr.h)	S.A.* (Kg PE/g.atomo Al.h)
ZH1	0	30	828	0,5
ZH2	1	20	2.970	2
ZH3	2	20	3.150	2,1
ZH4	3	20	1.730	1,1
ZH5	5	30	1.076	0,7
ZH6	10	30	441	0,3

El catalizador Cp_2TiMe_2 mostró productividad máxima bajo condiciones experimentales y el rango investigado, a $\text{Al/ Ti} = 1.000$ y $\text{Si/ Ti} = 11$, mientras que la actividad por átomo de Al aumentó al incrementar la relación Si/ Ti por lo menos a $\text{Si/ Ti} = 11$ (Tabla 6). El peso molecular del polímero (M_v) mostró un aumento de $1,3 \times 10^5$ (corrida 1) a $2,0 \times 10^5$ (corrida 4).

Tabla 6. Polimerización de etileno en la presencia de Cp_2TiMe_2 / HMDS1/ MAO.

(Presión de etileno 2 bar a 25 °C en tolueno con 5 μmoles de Cp_2TiMe_2).

Corrida 1	Al/ Ti	Si/ Ti	Tiempo (min)	S.A (Kg PE/g.atomo Ti.h)	S.A* (Kg PE/g.atomo Al/h)
TH1	2.000	0	30	1.260	0,6
TH2	1.000	1	30	1.065	1,1
TH3	1.000	3	30	1.260	1,3
TH4	1.000	11	15	2.492	2,5
TH5	500	11	20	1.646	3,3
TH6	500	17	12	2.210	4,4
TH7	250	22	15	1.474	5,9

El sustancial incremento en la actividad al emplear Trimetilsilanol en ambos titanocenos o zirconocenos se lo atribuyeron a los grupos silanoles libres, en lugar de la formación adicional de MAO por reacción del AlMe_3 con el agua formada por la reacción de condensación (esquema 14).

En el caso donde emplearon un silanol alifático (Et_3SiOH) y uno aromático (Ph_3SiOH), los cuales fueron adicionados a los complejos bisciclopentadienil (Método A) o al MAO con posterior adición al metaloceno (Método B) (Tabla 7), obtuvieron que el efecto de activación fue observado en el caso de Zr con un pico en la relación $\text{Si/ Zr} = 4$.

El último método manifestó una disminución de la actividad para Cp_2ZrMe_2 y un moderado efecto o no para Cp_2ZrCl_2 .

Tabla 7. Actividad de diferentes complejos Cp_2ZrX_2 en la polimerización de etileno en la presencia de silanoles y MAO. (En 80 ml de tolueno, 4 μmoles de metalloceno, presión de etileno 2 bar, duración 0.5 h, relación molar Al/ Zr= 1000, temperatura 20 °C, Productividad en Kg/ mol Zr.h, Mv en decalina 135 °C, duración 20 min).

Corrida	Complejo Zr	Silanol	Si/ Zr	Productividad		Mv X10-3	
				Método A	Método B	Método A	Método B
CM1	Cp_2ZrMe_2	x	0	2200	2200	189	189
CM2	Cp_2ZrMe_2	Ph ₃ SiOH	1	3500	310	40	150
CM3			2	3500	435	42	172
CM4			4	3500	600	55	180
CM5			8	2400	1500	70	190
CM6	Cp_2ZrMe_2	Et ₃ SiOH	1	3000	480	120	220
CM7			2	2700	940	180	163
CM8			4	3100	780	200	176
CM9			8	1600	300	230	230
ZC10	Cp_2ZrCl_2	x	0	1760	1760	310	310
ZC11	Cp_2ZrCl_2	Ph ₃ SiOH	1	1940	1650	370	133
ZC12			2	2000	1840	312	113
ZC13			4	1800	2000	321	96
ZC14			8	1900	2000	340	110
ZC15	Cp_2ZrCl_2	Et ₃ SiOH	1	3500	2700	198	132
ZC16			2	3300	2400	185	116
ZC17			4	3900	2200	164	110
ZC18			8	3900	2500	134	90

III. OBJETIVOS.

III.1. Objetivo General.

Estudiar el efecto en la actividad catalítica al emplear silanoles, en solución, en la polimerización del 1- undeceno haciendo uso de catalizadores metallocénicos activados con MMAO.

III.2. Objetivos Específicos.

- Sintetizar el trimetilsilanol a partir del cloruro de Trimetilsilano y verificar su obtención mediante la técnica de espectroscopía Infrarrojo (IRFT).
- Purificar los catalizadores metallocénicos Cp_2TiCl_2 y $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ y caracterizarlos mediante las técnicas de Infrarrojo (IRFT) y Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN_1H).
- Polimerizar 1-undeceno con los catalizadores Cp_2TiCl_2 y $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ empleando MMAO como especie activante.
- Polimerizar 1-undeceno empleando la mezcla Metalocéno/HMDS/MMAO y la mezcla Metalocéno/TMS/MMAO en diferentes relaciones molares Si/Ti (Método A).

- Polimerizar 1- undeceno empleando la mezcla MMAO/TMS/Metaloceno (Método B) en las relaciones molares Si/Ti donde la conversión sea máxima.
- Sintetizar los complejos $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$ y $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$, posteriormente caracterizarlos mediante espectroscopía IRFT y RMN¹H.
- Polimerizar 1-undeceno con los complejos $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$ y $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ empleando MMAO como cocatalizador.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

IV.1. Materiales y reactivos.

- Acido Clorhídrico (HCl). Riedel-De Haën.
- Argón (Ar) al 99,999%. AGA Gases.
- Benzofenona. Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Carbonato de Amonio ((NH₄)₂CO₃). Riedel-De Haën.
- Cloruro de Trimetil-silano (C₃H₉SiCl) al 99%. Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Cloruro de Sodio (NaCl).
- Diclorometano (CH₂Cl₂), Grado Técnico. Allied Signal.pa.
- Diclorobis(η⁵-ciclopentadienil)titanio (IV) (Cp₂TiCl₂).
- Diclorobis(η⁵-pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (Cp*₂TiCl₂).
- Hexametildisiloxano (C₆H₁₈Si₂O) al 99,5%. Aldrich Chemical Compan y Inc
- Hidróxido de Sodio (NaOH) al 99%. Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Hidruro de Calcio (CaH₂) al 94%. Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Metilaluminoxano Modificado. (MMAO). Akzo Nobel.
- Nitrógeno (N₂) al 99,999%. AGA Gases.
- Pentano (C₅H₁₂) al 98%. Fischer Scientific.
- Sodio Metálico.

- Sulfato de Sodio Anhidro (Na_2SO_4) al 99%. Riedel-De Haën.
- Tolueno ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) al 99,7%. Riedel-De Haën.
- 1-undeceno.

Los solventes fueron previamente secados, empleando para ello los agentes desecantes mostrados en la tabla 8; y posteriormente destilados bajo atmósfera inerte de Nitrógeno o Argón con el montaje mostrado en la figura 16.

Tabla 8. Agentes desecantes empleados en el tratamiento de solventes y/o reactivos.

<i>Solvente y/o reactivo.</i>	<i>Agente desecante.</i>
Tolueno	Sodio metálico y Benzofenona.
Diclorometano, Pentano, 1-undeceno*.	Hidruro de Calcio.

(*) Destilado a Presión Reducida.



Figura 16. Montaje realizado para la destilación de los solventes bajo atmósfera inerte.

Todas las reacciones excepto la síntesis del TMS, fueron realizadas bajo atmósfera inerte (nitrógeno o argón) de alta pureza. El material utilizado fue previamente “purgado” sometiéndolo por 5 minutos a presión reducida y posteriormente a una corriente de gas inerte, este procedimiento fue realizado por triplicado.

IV.2. Análisis realizados y equipos utilizados.

IV.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo (IRFT).

Análisis de película líquida. Fueron empleadas mínimas cantidades de muestra y fueron disueltas en diclorometano. Posteriormente una película líquida de la solución fue agregada en placas de KBr, una vez evaporado el diclorometano, para el caso de muestras sólidas solubles en este solvente, fue introducida la placa en un porta muestra para realizar el análisis. En el caso de muestras líquidas, se formó una película líquida

entre dos placas de KBr y se introdujo en un porta muestra para realizar el análisis en el equipo IRFT Nexus 470 Thermo Nicolet.

Análisis de sólidos. Fueron mezcladas pequeñas cantidades de muestra con KBr, (1:10). La mezcla fue pulverizada y colocada en una prensa para formar la pastilla, finalmente fueron colocadas las pastillas en un porta muestra para realizar el análisis.



Figura 17. Equipo IRFT Nexus 470 Thermo Nicolet (Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo).

IV.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN¹H).

Análisis RMN¹H. Se realizaron soluciones de los catalizadores comerciales, de los complejos sintetizados* y de polímeros en CDCl₃, y del TMSNa* en DMSO (*d*). Las soluciones fueron agregadas en un tubo de cuarzo e introducidas en el porta muestra para realizar el análisis en el equipo Jeol superconducting magnet de 270 MHz.

(*) La muestra fue preparada bajo atmósfera inerte y el análisis fue realizado en el momento.



Figura 18. Equipo JEOL superconducting magnet 270MHz. (Análisis RMN).

IV.3. Síntesis del trimetilsilanol (TMS).

El cloruro de trimetil-silano (CTMS) (5,0 mL; 0,0449 mol) fue disuelto en 5,0 mL de dietiléter y adicionado lentamente por medio de una jeringa durante 30 minutos a un balón de 100,0 mL que contenía previamente una mezcla de dos fases (ver figura 19) constituida por 20,0 mL de dietiléter, 20,0 mL de agua, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y NaCl en las cantidades mostradas en la tabla 9. Las reacciones fueron llevadas a cabo bajo agitación constante y a una temperatura por debajo de los 0°C (en baño de hielo/NaCl).

Tabla 9. Gramos y su equivalencia en moles de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y gramos de NaCl agregados en las síntesis realizadas del TMS.

<i>Síntesis.</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (g \pm 0.0001)	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (moles)	NaCl (g \pm 0,0001)
1	2,1834	0,0227	8,6614
2	4,5045	0,0469	8,0000
3	4,5037	0,0469	8,0010



Figura 19. Montaje realizado para la síntesis del TMS.

Una vez adicionado el CTMS, la capa acuosa fue extraída tres veces con dietiléter y las fracciones (de dietiléter) fueron secadas con Na_2SO_4 anhidro, posteriormente, fue filtrado y concentrado el producto evaporando a presión reducida el dietiléter. El TMS fue purificado por destilación fraccionada, destilando a una temperatura de 97°C y a la presión de 1 atmósfera, obteniéndose un líquido incoloro como producto, el cual fue caracterizado por espectroscopía de IRFT, cm^{-1} : *a* 3331, *ag* 2961, *ag* 2897, *im* 1636, *d* 1454, *d* 1419, *im*1260, *im*1078, *im* 862, *im* 745, *im* 667, *d* 607.

El producto obtenido, fue conservado en un Schlenk (bajo atmósfera inerte). Las cantidades de TMS son mostradas en la tabla 10, posteriormente fue vertido tolueno para obtener soluciones con concentraciones similares.

Tabla 10. Soluciones de TMS en Tolueno.

<i>Síntesis.</i>	<i>TMS (g ± 0.0001)</i>	<i>Tolueno (mL)</i>	<i>Concentración (mol/L)</i>
1	1,0005	50,0	0,2218
2	0,7441	40,0	0,2062
3	1,0853	54,0	0,2228

Reacciones en la síntesis del TMS, esquema 15 y 16.

**Esquema 15.** Reacción de formación del trimetilsilanol (TMS).**Esquema 16.** Reacción de neutralización del ácido formado en la síntesis del TMS.

IV.4. Síntesis de la sal trimetilsilanolato de sodio (TMSNa).

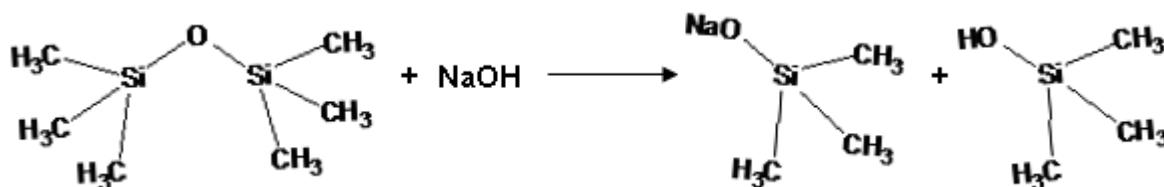
En un balón de 100,0 mL fue agregado, el HMDS (obtenido comercialmente, $d = 0,764$ g/ml) y el NaOH_(s) en las cantidades mostradas en la tabla 11 y consecutivamente 50 mL de tolueno como solvente, la mezcla de reacción fue vigorosamente agitada a la temperatura de reflujo del tolueno. Finalizado el tiempo de reacción (mostrado en la tabla 11), la mezcla fue transvasada a un Schlenk y el tolueno fue evaporado a presión reducida, obteniéndose un sólido blanco como producto. El compuesto crudo fue lavado tres veces con CH₂Cl₂ y secado a presión reducida, posteriormente fue caracterizado por espectroscopía de IRFT y RMN¹H.

IR (KBr) cm⁻¹: *a* 3535, *im* 2923, *im* 2853, *im* 1655, *aq* 1444, *aq* 1418, *aq* 1377, *d* 1251, *d* 952, *im* 640; RMN ¹H (DMSO- d₆) *d/ppm*: -0,251 (s, 9H, (CH₃)₃Si).

Tabla 11. Gramos de los reactivos empleados en la síntesis del TMSNa y su equivalencia en moles. **Síntesis 1** Reactivo Límite el HMDS y en la **síntesis 2** Reactivo Límite el NaOH.

Síntesis.	NaOH (g ± 0.0001)	NaOH (mol)	HMDS (mL)	HMDS (mol)	Tiempo de reacción (h)
1 HMDS RL.	3,7254	0,0922	10,0	0,0471	72
2 NaOH RL.	1,7844	0,0442	30,0	0,1412	264

Reacción:



Esquema 17. Reacción de formación de la sal TMSNa.

IV.5. Purificación de los catalizadores diclorobis(η^5 -ciclopentadienil)titanio (IV) (Cp_2TiCl_2) y diclorobis(η^5 -pentametilciclopentadienil)titanio (IV) ($\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$).

Los complejos Cp_2TiCl_2 y $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ obtenidos comercialmente, fueron purificados disolviéndolos en una mínima cantidad de CH_2Cl_2 , posteriormente fueron precipitados agregando pentano y las soluciones resultantes fueron extraídas con pipetas pasteur, este procedimiento fue realizado varias veces, hasta no obtener una solución de pentano coloreada. Finalmente fueron secados a presión reducida y caracterizados por espectroscopía de IRFT y RMN¹H.

IR Cp_2TiCl_2 , cm^{-1} : *im* 3103, *im* 1439, *im* 1015, *im* 872, *aq* 820; **RMN ¹H** (CDCl_3) *d/ppm*: 6,571 (s, 10 H, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$).

IR $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$, cm^{-1} : *im* 2987, *im* 2959, *im* 2892, *im* 1488, *im* 1434, *aq* 1375, *im* 1260, *im* 1092, *aq* 1017, *aq* 798, *d* 592, *d* 542; **RMN ¹H** (CDCl_3) *d/ppm*: 1,994 (s, 30 H, $((\text{CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{Ti}$).

IV.6. Reacción entre el catalizador Cp_2TiCl_2 y la sal TMSNa (Relación 1:1).

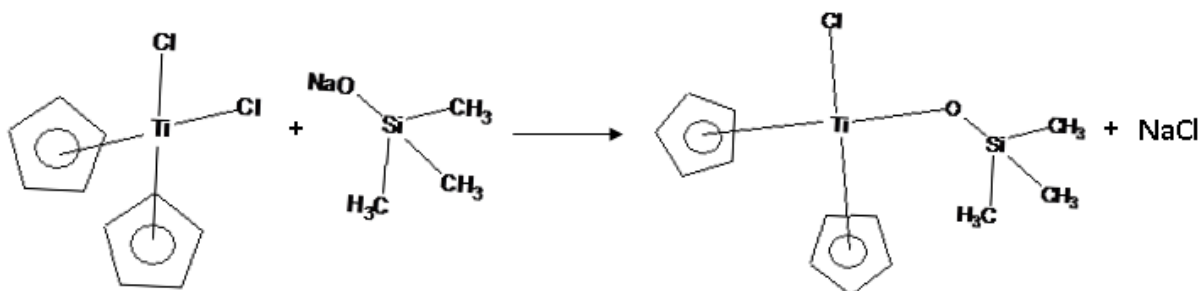
Fueron preparadas soluciones de TMSNa y Cp_2TiCl_2 empleando diclorometano como solvente, para ello, se pesaron 0,0485 g (0,433 mmol) de TMSNa y 0,1058 g (0,425 mmol) de Cp_2TiCl_2 en Schlenks y agregado 20,0 mL de CH_2Cl_2 . Las soluciones fueron vertidas en embudos de adición con entrada de gas inerte y conectados a un balón de 250,0 mL de 3 bocas (ver figura 20), el cual, contenía previamente 10,0 mL de CH_2Cl_2 . Las soluciones fueron agregadas gota a gota de manera simultánea hasta su completa adición (relación 1:1), la reacción fue llevada a cabo bajo agitación constante por un tiempo de 4 horas y a temperatura ambiente (24 °C).



Figura 20. Montaje realizado para la síntesis del complejo $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$.

El embudo de adición que contenía la solución del catalizador de partida y el balón que contenía la mezcla de reacción fueron cubiertos con papel de aluminio para evitar la descomposición del catalizador Cp_2TiCl_2 y del producto sintetizado.

Reacción:



Esquema 18. Reacción de formación del complejo $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{Cl})$.

Culminado el tiempo de reacción la mezcla fue evaporada a presión reducida hasta sequedad, posteriormente fue agregado 20,0 mL de tolueno y la solución resultante fue vertida en un embudo de placa porosa con entrada de gas inerte y conectado a un Schlenk como se muestra en la figura 21, filtrada la solución, el solvente fue evaporado a presión reducida obteniéndose un producto de color amarillo. El compuesto fue analizado por espectroscopía de IRFT y RMN ^1H .

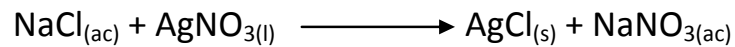
IRFT, (cm^{-1}): *aq* 2961, *im* 2905, *d* 1444, *im* 1412, *aq* 1261, *a* 1017, *aq* 792, *aq* 702.

RMN ^1H , (CDCl_3) *d/ppm*: 0,059 (s, 36H, ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) $_4$).



Figura 21. Montaje realizado para la filtración del producto empleando el embudo de placa porosa.

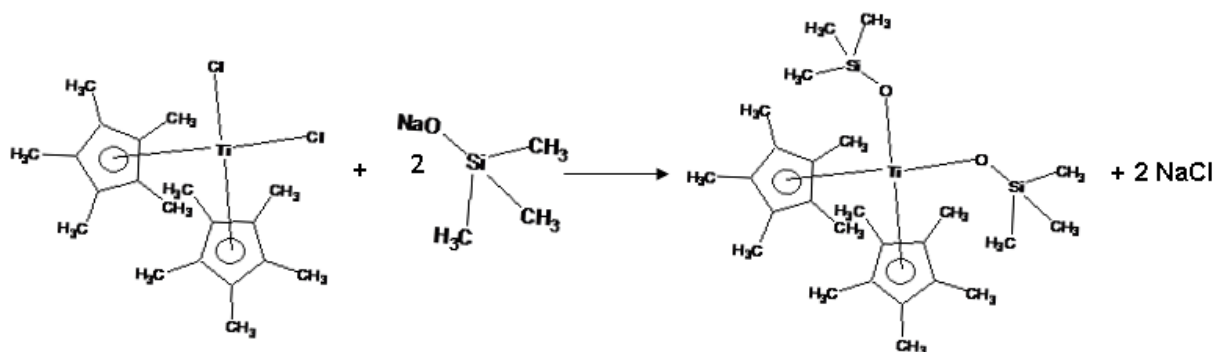
El sólido blanco insoluble en tolueno fue disuelto en agua, consecutivamente fue añadida una gota de AgNO_3 formándose un precipitado blanco, indicativo de la presencia de iones cloruros provenientes de la sal de NaCl formada en la reacción (esquema 18).



Esquema 19. Reacción de formación del cloruro de plata; prueba positiva de iones cloruro.

IV.7. Síntesis del complejo bis(η^5 -pentametilciclopentadienil)bis(trimetilsilanolato)titanio (IV) ($\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$).

En un Schlenk se colocó 0,1099 g (0,282 mmol) del complejo $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ y 25,0 mL de CH_2Cl_2 , la solución resultante fue transvasada a un balón de 100,0 mL que contenía 0,0609 g (0,543 mmol) de la sal de TMSNa, relación 1:2. La mezcla se mantuvo en agitación constante por un tiempo de 24 horas a temperatura ambiente (24 °C); el balón fue cubierto con papel aluminio para evitar la exposición de la mezcla de reacción a la luz.



Esquema 20. Reacción de formación del complejo $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$.

Culminado el tiempo de reacción el solvente fue evaporado a presión reducida obteniéndose una mezcla de dos productos sólidos, el complejo ($\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$) y la sal de NaCl formada en la reacción. El producto de interés fue separado de la sal agregando tolueno y la solución resultante fue filtrada con una placa porosa, en atmósfera inerte (figura 21), el tolueno fue evaporado a presión reducida obteniéndose

un producto sólido de color marrón, el cual fue caracterizado por espectroscopía IR y RMN ^1H .

IR, cm^{-1} : *d* 2962, *d* 2905, *d* 1486, *d* 1413, *d* 1375, *im* 1260, *a* 1018, *d* 917, *im* 862, *ag* 795, *im* 701, *im* 662, *d* 619, *d* 488; **RMN ^1H** (CDCl_3) *d/ppm*: 1,998 (s, 30H, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5)_2\text{Ti}$), 0,056 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

El sólido blanco insoluble en tolueno fue disuelto en agua, posteriormente fue agregada una gota de AgNO_3 observándose un precipitado blanco de AgCl (prueba positiva de iones cloruros, esquema 19).

IV.8. Preparación de las soluciones de los catalizadores y de los complejos sintetizados.

Fueron pesadas las siguientes cantidades de los catalizadores en un Schlenk y llevadas a solución agregando tolueno como solvente, las cantidades fueron medidas de tal manera de contener en cada 1,0 mL de las soluciones de los catalizadores Cp_2TiCl_2 y $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ 20,0 μmol del catalizador y para los complejos $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ y $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ contener los 20 μmol en 5,0 mL y 3,0 mL respectivamente.

Tabla 12. Masa de los catalizadores y complejos en solución.

Catalizador/ Complejo.	Catalizador (g ± 0.0001)	Tolueno (mL ± 0,02)
Cp ₂ TiCl ₂	0,0512	10,0
Cp* ₂ TiCl ₂	0,0785	10,0
Ti(OSi(CH ₃) ₃) ₄	0,0121	10,0
Cp* ₂ Ti(OSi(CH ₃) ₃) ₂	0,0334	10,0

IV.9. Reacciones de polimerización.

IV.9.1. Reacciones de polimerización de Referencia.

En un Schlenk se agregaron 20,0 mL de tolueno, 1,0 mL de la solución del catalizador (20,0 μmol) y 7,7 mL de la solución de MMAO/tolueno (20 mmol Al, Al/Ti=1000), la mezcla fue envejecida por 10 minutos y posteriormente fueron agregados 1,0 mL del monómero 1-undeceno (0,8883 g). La reacción fue llevada a cabo bajo agitación constante durante 24 horas y a una temperatura de 80 °C. Estas reacciones fueron realizadas empleando los catalizadores Cp₂TiCl₂ y Cp*₂TiCl₂.

IV.9.2. Reacciones de polimerización empleando la mezcla $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{HMDS}/\text{MMAO}$ y la mezcla $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TMS}/\text{MMAO}$ (Método A).

En un Schlenk fueron agregados 20,0 mL de tolueno, 1,0 mL de la solución del catalizador (20,0 μmol) y la solución del HMDS o la solución de TMS en las relaciones molares mostradas en la tabla 13, la mezcla fue agitada por un espacio de 10 minutos. Pasado el tiempo de envejecimiento fueron agregados 7,7 mL de la solución MMAO/Tolueno (20 mmol, Al/Ti=1000) y nuevamente la mezcla fue envejecida por 10 minutos para formar la especie activa del catalizador, agregando finalmente 1,0 mL del monómero 1-undeceno (0,8883 g), la mezcla se mantuvo en agitación constante.

El HMDS fue obtenido comercialmente, la solución fue preparada agregando 1,0 mL de HMDS (0,7861 g) en un Schlenk y posteriormente 50,0 mL de tolueno como solvente, la solución resultante fue de 0,1 M.

Tabla 13. Condiciones empleadas en la polimerización del 1-undeceno en la mezcla $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{HMDS}/\text{MMAO}$ y $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TMS}/\text{MMAO}$.

Catalizador (μmol)	Relación molar Al/Ti	Solución HMDS (mL)	Solución TMS (mL)	Relación molar Si/Ti	Tiempo de reacción (h)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
20	1000	0,1	0	0,5	24	80
20	1000	0,2	0	1	24	80
20	1000	0,4	0	2	24	80
20	1000	0,6	0	3	24	80
20	1000	0	0,05	0.5	24	80
20	1000	0	0,1	1	24	80
20	1000	0	0,2	2	24	80
20	1000	0	0,3	3	24	80

IV.9.3. Reacciones de polimerización empleando la mezcla $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2/\text{TMS}/\text{MMAO}$ (Método A).

En un Schlenk fueron agregados 20,0 mL de tolueno, 1,0 mL de la solución del catalizador (20,0 μmol) y la solución de TMS en las relaciones molares mostradas en la tabla 14, la mezcla fue agitada por 10 minutos, pasado el tiempo de envejecimiento fueron agregados 7,7 mL de la solución MMAO/Tolueno (20 mmol, Al/Ti=1000). Transcurrido un tiempo de 10 minutos fue adicionado 1,0 mL del monómero 1-undeceno (0,8883 g). Las mezclas de las reacciones fueron mantenidas en constante agitación.

Tabla 14. Condiciones empleadas en la polimerización del 1-undeceno en la mezcla $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2/\text{TMS}/\text{MMAO}$.

Catalizador (μmol)	Relación molar Al/Ti	Solución TMS (mL)	Relación molar Si/Ti	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)
20	1000	0,05	0,5	24	80
20	1000	0,10	1,0	24	80
20	1000	0,15	1,5	24	80
20	1000	0,20	2,0	24	80
20	1000	0,25	2,5	24	80
20	1000	0,30	3,0	24	80

IV.9.4. Reacciones de polimerización empleando la mezcla MMAO/TMS/Cp₂TiCl₂ y MMAO/TMS/Cp*₂TiCl₂ (Método B).

En un Schlenk fueron vertidos 20,0 mL de tolueno, 7,7 mL de la solución de MMAO/heptano (20 mmol, Al/Ti=1000) y la solución de TMS en la relación mostrada en la tabla 15, la mezcla fue envejecida durante 10 minutos, seguidamente fue añadido 1,0 mL de la solución del catalizador (20 µmol) dejando nuevamente la mezcla por 10 minutos para la formación de la especie activa, culminado el tiempo de envejecimiento fue añadido 1,0 mL del monómero 1-undeceno (0,8883 g). Las reacciones fueron agitadas de manera constante.

Tabla 15. Condiciones empleadas en la polimerización del 1-undeceno en la mezcla MMAO/TMS/Cp₂TiCl₂ y MMAO/TMS/Cp*₂TiCl₂.

Catalizador (20µmol)	Relación Al/Ti	Solución TMS (mL)	Relación Si/Ti	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)
Cp ₂ TiCl ₂	1000	0,1	1	24	80
Cp* ₂ TiCl ₂	1000	0,2	2	24	80

Se realizaron nuevamente las reacciones de polimerización empleando el método A bajo las mismas condiciones mostradas en la tabla 15.

IV.9.5. Reacciones de polimerización empleando los complejos $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ y $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$.

En un Schlenk fueron agregados 20,0 mL de tolueno, la solución del complejo en la cantidad mostrada en la tabla 16 (20,0 μmol) y 7,7 mL de la solución MMAO/heptano (20,0 mmol, Al/Ti=1000), la mezcla fue envejecida por 10 minutos, posteriormente fue agregado 1,0 mL del monómero 1- undeceno (0,8883 g). Las reacciones fueron agitadas constantemente durante el tiempo de reacción.

Tabla 16. Condiciones empleadas en la polimerización del 1- undeceno empleando los complejos $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ y $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$.

Complejo.	Solución Cat. (mL)	Relación Al/Ti	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)
$\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$	5,0	1000	24	80
$\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$	3,0	1000	24	80

IV.9.6. Reacción entre el MMAO y el 1- undeceno.

En un Schlenk fueron agregados 20,0 mL de tolueno, 7,7 mL de MMAO/heptano y 1,0 mL del monómero, la mezcla resultante fue agitada constantemente por un tiempo de 24 horas y a una temperatura de 80 °C.

Culminado el tiempo de polimerización la reacción fue detenida agregando la mezcla en una solución de HCl al 5% contenida en un beacker de 250,0 mL. La fase orgánica fue extraída de la fase acuosa mediante un embudo de extracción, posteriormente la fase acuosa fue lavada con tolueno por triplicado y las fracciones fueron recolectadas en un mismo recipiente y secadas con Na₂SO₄ anhidro. La fase orgánica fue filtrada y vertida en un Schlenk, seguidamente fue sometido a presión reducida hasta la completa evaporación del tolueno, este procedimiento fue realizado para todas las reacciones de polimerización descritas anteriormente.

En todas las reacciones de polimerización fueron obtenidos productos líquidos, los cuales fueron caracterizados por IRFT y RMN ¹H.

IRFT, cm⁻¹: *d* 3080, *aq* 2957, *aq* 2923, *aq* 2854, *d* 1639, *im* 1466, *d* 1378, *d* 909, *d* 721.

RMN ¹H, (CDCl₃) *d/ppm*: 1,246 (m, 20 H, -CH₂), 0,867 (t, 6 H, 6.45 J, -CH₃).

V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

V.I. Análisis de la síntesis del trimetilsilanol (TMS).

El compuesto obtenido presentó las siguientes propiedades físicas:

Tabla 17. Propiedades físicas del TMS.

<i>Propiedades Físicas.</i>		
<i>Propiedades.</i>	<i>Obtenidas.</i>	<i>Reportadas*.</i>
Estado:	Líquido incoloro.	Líquido incoloro.
Olor:	Irritante.	Irritante.
P. Ebullición:	97°C	98,6- 99 °C

* Extraída de la referencia [45].

Los rendimientos reales y porcentuales de cada síntesis realizada son mostrados en la tabla 18.

Tabla 18. Gramos de reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la síntesis del TMS.

<i>Síntesis.</i>	<i>(NH₄)₂CO₃</i> <i>(g ± 0,0001)</i>	<i>NaCl</i> <i>(g ± 0,0001)</i>	<i>TMS</i> <i>(g ± 0,0001)</i>	<i>%</i> <i>Rendimiento</i>
1	2,1834	8,9614	2,9630	83,38
2	4,5045	8,0000	0,7441	20,94
3	4,5037	8.0010	1,0850	30,54

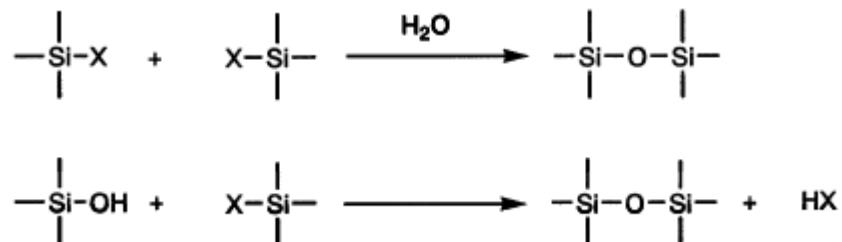
El método empleado para la síntesis del TMS fue el descrito por James Cella y Jhon Carpenter ^[43], basado en la hidrólisis del CTMS empleando Carbonato de amonio como aceptor del ácido clorhídrico formado para mantener un medio de reacción neutro y evitar la condensación del TMS a HMDS. Este método, para la obtención del TMS es el más sencillo y práctico de realizar en comparación con otros procedimientos empleados por otros investigadores como Sommer ^[44], Sauer ^[45] y Kantor ^[46], ya que requiere de condiciones de temperatura más suaves y de menos reactivos.

Como puede observarse en la tabla 18, se obtuvo un mayor rendimiento porcentual en la primera síntesis al emplearse una cantidad superior de NaCl en comparación con las otras síntesis realizadas, donde se obtuvieron rendimientos menores. El NaCl se agregó en el medio de la reacción con la finalidad de saturar la fase acuosa y de esta manera evitar la permanencia del TMS en esta fase, forzándolo a mantenerse en la fase orgánica, por lo que posiblemente en las síntesis 2 y 3 parte del TMS formado permaneció en la fase acuosa por la no completa saturación de la misma,

siendo difícil de extraer completamente en los lavados realizados por las interacciones por puentes de hidrógeno que estas moléculas pueden tener con las moléculas de agua, además de la espontánea dimerización de este compuesto a HMDS, lo que traería como consecuencia menores rendimientos.

En las síntesis 2 y 3 se añadió una cantidad mayor de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para la completa neutralización del ácido generado, debido a que fueron realizadas unos meses después de la primera síntesis, consecuentemente su porcentaje en pureza disminuyó ya que es un reactivo sensible a la humedad (se descompone en NH_3 , CO_2 y H_2O).

La solución de CTMS fue adicionada lentamente y bajo agitación constante para llevar a cabo una reacción semi-controlada entre el CTMS y las moléculas de agua y de esta manera evitar la total condensación del TMS, ya que, altas concentraciones de CTMS en el medio de la reacción aumenta la posibilidad de que las moléculas de CTMS en presencia de agua genere HMDS al igual que la reacción entre el CTMS y el TMS formado, como se muestra en el esquema 21.



Esquema 21. Posibles reacciones para la formación de HMDS. X= halógeno (Cl). ^[47]

El compuesto fue destilado a una temperatura de 97°C correspondiendo su punto de ebullición teórico a 99°C, indicando posiblemente a la obtención del producto TMS puro y no a la mezcla azeotrópica TMS-HMDS, la cual destila a una temperatura de 90°C [45] y el producto de la dimerización, el HMDS a 101 °C cuyo espectro se anexa en la figura 27. El producto obtenido fue caracterizado mediante espectroscopía de IRFT (ver espectro en la figura 22) apreciándose una banda ancha e intensa por la región de 3348 cm^{-1} y una banda de intensidad media en 1071 cm^{-1} , característica de las frecuencias de vibración de la tensión del enlace SiO-H asociado por puente de hidrógeno intermolecular y Si-O respectivamente. La frecuencia de vibración de deformación del enlace Si-CH₃ corresponde a la banda aguda en 1259 cm^{-1} .

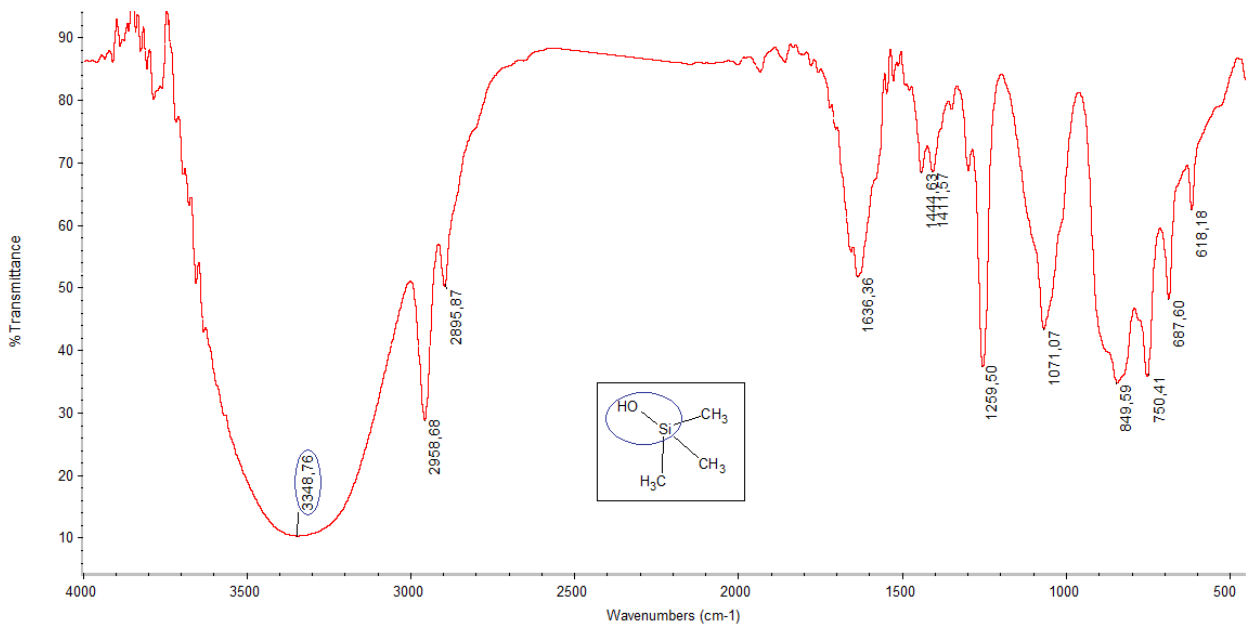


Figura 22. Espectro del trimetilsilanol.

El TMS por presentar un protón ácido, el oxígeno en la molécula del silanol tiene la capacidad de deslocalizar la carga negativa entre sus orbitales p y los orbitales d del silicio, por lo tanto la banda observada en 1636 cm^{-1} puede ser asignada a la frecuencia de vibración del enlace Si-O, en este caso la absorción sería del tipo Si=O encontrándose la banda por debajo de la frecuencia de vibración de un enlace C=O (1710 cm^{-1}) precisamente por la deslocalización de la carga entre los orbitales $p\pi-d\pi$.

Tabla 19. Asignación de las señales para los grupos funcionales presentes en el TMS.

Asignación	Intervalo λ (cm^{-1}) reportado*.	Frecuencia observada (cm^{-1}).
Tensión SiO-H	3700- 3200	3348
Tensión Si-OH	900- 800	849
Tensión Si-O	1110- 1000	1071
Deformación si. (Si-)CH ₃	1275- 1260	1259
Tensión Si-C	850-650	745- 667
Tensión si. C-H ₃ sp ³	~2872	2895
Tensión as. C-H ₃ sp ³	~2962	2958

* Intervalos extraídos de la referencia [49].

Debido a la alta inestabilidad que presenta el TMS no se encuentran espectros reportados para este compuesto, debido a su espontánea dimerización a HMDS. Por esta razón sólo se encuentran reportadas las asignaciones de las bandas SiOH de los grupos silanoles mediante modelajes moleculares y detalles computacionales ^[48]. Las asignaciones de las señales para los grupos funcionales presentes en el TMS se muestran en la tabla 19.

El producto no fue analizado mediante RMN ¹H ya que en este caso no era una herramienta útil para la caracterización del TMS, el producto por ser un compuesto anfótero y por lo tanto inestable, el hidrógeno enlazado al oxígeno (SiO-H) es muy lábil, por lo que no aparecería la señal de este protón característico en el espectro. Las únicas señales emitidas en el espectro serían las correspondientes a los protones de los grupos -CH₃, así lo demuestra Cella y Carpenter ^[43] obteniendo sólo un desplazamiento en 0,0 ppm (s, 9H, Si(CH₃)₃).

El TMS fue disuelto en tolueno con el propósito de evitar la reacción de condensación entre las moléculas del silanol, además de poder extraer alícuotas considerables donde estén contenidas las cantidades necesarias (µmol de TMS) para las reacciones de polimerización.

V.2. Análisis de la síntesis de la sal trimetilsilanolato de sodio (TMSNa).

El producto obtenido fue un sólido blanco altamente higroscópico e insoluble en tolueno, obteniéndose las cantidades mostradas en la tabla 20.

Tabla 20. Rendimientos obtenidos en las síntesis de la sal TMSNa.

Reactivo Límite.	Tiempo de reacción (h)	TMSNa (g ± 0,0001)	% Rendimiento
HMDS	72	1,4830	28,12
NaOH	264	1,4270	28,83

Al emplear como reactivo límite el HMDS se obtuvo un rendimiento porcentual ligeramente menor en comparación con el rendimiento alcanzado en la segunda síntesis. A pesar de ello, es la vía más favorable para la obtención del TMSNa debido a que se emplea menor cantidad del HMDS y un tiempo de reacción considerablemente menor, sin embargo la desventaja es el NaOH que permanece en exceso, el cual, también es insoluble en tolueno, por lo que se debe proceder a la evaporación del solvente y posteriormente a la extracción del producto de interés con CH_2Cl_2 .

El análisis espectroscópico de IRFT mostró una banda ancha en la región 3535 cm^{-1} correspondiendo a la frecuencia de vibración de la tensión del enlace O-H del agua absorbida por el TMSNa, las bandas mostradas en la región 1377 cm^{-1} y 1444 cm^{-1} se deben a la frecuencia de vibración de deformación simétrica y asimétrica de los grupos $-\text{CH}_3$ respectivamente. Nuevamente la banda apreciada en 1655 cm^{-1} puede ser asignada a la absorción del enlace $\text{Si}=\text{O}$, a pesar de que la molécula de TMSNa no presenta un enlace de este tipo se debe tomar en cuenta el enlace iónico entre los átomos O-Na, la carga negativa en el átomo de oxígeno puede deslocalizarse entre sus orbitales p y los orbitales d del silicio (orbitales $d\pi-p\pi$) dando lugar a un tipo de absorción por debajo de la frecuencia de vibración normal del enlace $\text{C}=\text{O}$.

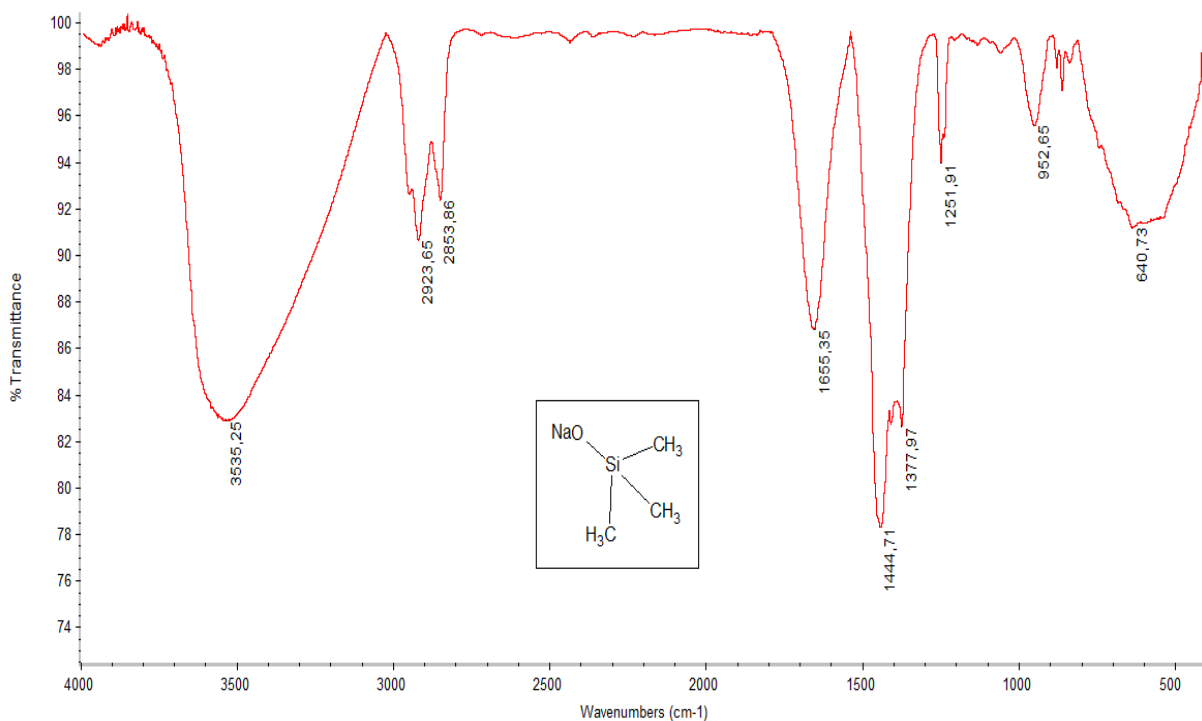
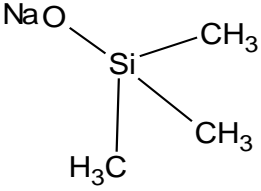


Figura 23. Espectro IRFT de la sal trimetilsilanolato de sodio.

Para este compuesto no se encontraron espectros de Infrarrojo reportados, sólo asignaciones de las bandas arrojadas por este producto en la publicación de la cual se extrajo la metodología descrita para la formación de la sal TMSNa^[50]. Algunas de estas asignaciones no correspondieron a las longitudes de ondas (cm⁻¹) obtenidas en el espectro mostrado en la figura 23, es por ello, que se recurrió a la caracterización de la sal por otro método espectroscópico.

La caracterización del compuesto por RMN ¹H (DMSO-*d*) confirmó la obtención de la sal TMSNa, los desplazamientos observados fueron los siguientes (Tabla 21):

Tabla 21. Asignación de la señal observada en el espectro de RMN ¹H de la sal TMSNa.

<i>Molécula.</i>	<i>Desplazamiento δ(ppm).</i>		<i>Asignación.</i>	<i>Integración.</i>	<i>Multiplicidad.</i>
	<i>Observado</i>	<i>Esperado*</i>			
	-0,251	-0,22	-CH ₃	9 H	S

* Resultado extraído de la referencia [50].

El espectro RMN ¹H correspondiente se encuentra como anexo en la figura 28 donde se observa la señal asignada en la tabla 20, que evidencia la formación de la sal y una señal intensa en 2,514 ppm que corresponde al solvente. La banda característica

a los protones del TMSNa no es muy intensa debido a la poca solubilidad del compuesto en el solvente, DMSO-*d*.

Debido a que el TMSNa es una molécula simétrica los grupos -CH₃ son equivalentes y presentan el mismo ambiente químico, por lo tanto los protones contenidos en los metilos aparecen en un mismo desplazamiento y a un campo más alto con respecto al desplazamiento de referencia asignado por el tetrametilsilano (Si(CH₃)₄), ya que presentan un mayor apantallamiento por parte del átomo de oxígeno.

V.3. Reacción entre el catalizador Cp₂TiCl₂ y la sal TMSNa (Relación 1:1).

Fueron obtenidos 0,0771 g de un líquido viscoso y de color amarillo como producto, correspondiendo a un del 60%. El color y el estado físico del compuesto fue diferente en comparación con el color y el estado de los reactivos empleados (catalizador: sólido color rojizo, TMSNa: sólido color blanco), dando indicio a la formación de un producto, el cual fue caracterizado por espectroscopía IRFT (figura 24.2) observándose la aparición del enlace Si-O y Si-CH₃ debido a la presencia de una banda intensa por la región 1093 cm⁻¹-1020 cm⁻¹ y una banda aguda por 1261 cm⁻¹ respectivamente, bandas correspondientes a la frecuencia de vibración de torsión de estos enlaces. Por otra parte, se visualiza la desaparición del enlace C-H sp (aromático) por encima de la región de 3000 cm⁻¹, banda que puede observarse en el espectro presentado en la figura 24.1, propio del catalizador de partida (Cp₂TiCl₂), el cual muestra una frecuencia de absorción por 3103 cm⁻¹ perteneciente a los enlaces C-H de los anillos ciclopentadienilos.

La desaparición de la banda característica de los enlaces C-H sp en el espectro del producto obtenido, hace sospechar del desplazamiento total de los ligandos del catalizador de partida (iones cloruros y ciclopentadienilos) por los iones trimetilsilanolato ((CH₃)₃SiO⁻) dando lugar a la formación del producto tetra(trimetilsilanolato)titanio (IV) Ti(OSi(CH₃)₃)₄ y no del producto que se esperaba sintetizar, el Cp₂Ti(OSi(CH₃)₃)Cl.

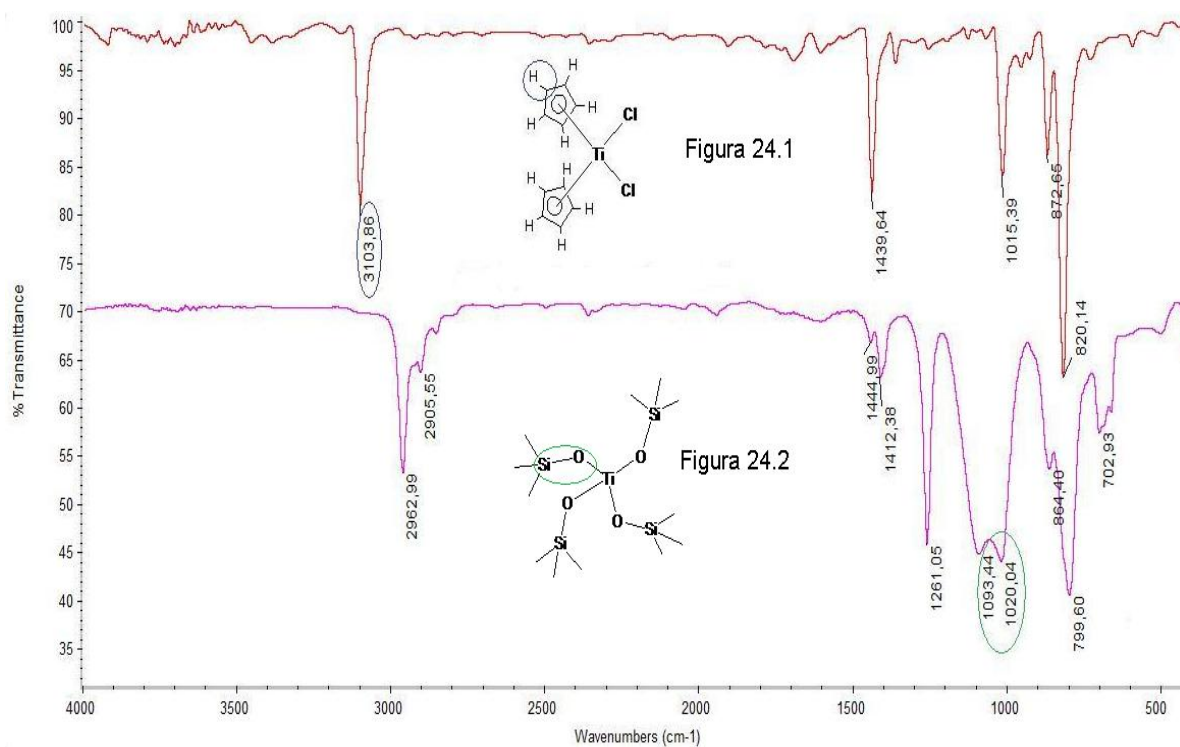


Figura 24. Espectros IRFT de las especies Cp₂TiCl₂ (Figura 24.1) y Ti(OSi(CH₃)₃)₄ (Figura 24.2).

La hipótesis fue verificada al realizarse un espectro de RMN ¹H (ver anexo, figura 29), debido a que sólo fue observado un desplazamiento por 0,0059 ppm perteneciente a los protones de los grupos -CH₃ presentes en la estructura del

$\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$, como la molécula es simétrica todos los protones son equivalente mostrando una sola señal.

Se esperaba observar en el espectro de RMN ^1H (anexado en la figura 29), además del desplazamiento mencionado, una señal aproximadamente por 6,5 ppm correspondientes a los protones de los anillos ciclopentadienilos (ver anexo figura 30); al no apreciarse la señal mencionada, se confirma que no se obtuvo el producto $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$ sino el compuesto $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$.

V.4. Análisis de la síntesis del complejo bis(η^5 -ciclopentadienil)bis(trimetilsilanolato)titanio (IV) ($\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$).

El complejo sintetizado fue un sólido amorfo de color marrón, el cual fue obtenido al hacer reaccionar el catalizador $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$, sólido en forma de agujas color vino tinto con TMSNa en la relación 1:2. El peso obtenido fue 0,1740 g del producto de interés perteneciendo a un rendimiento del 62%. El compuesto fue caracterizado por espectroscopía IRFT arrojando el espectro mostrado en la figura 25.2.

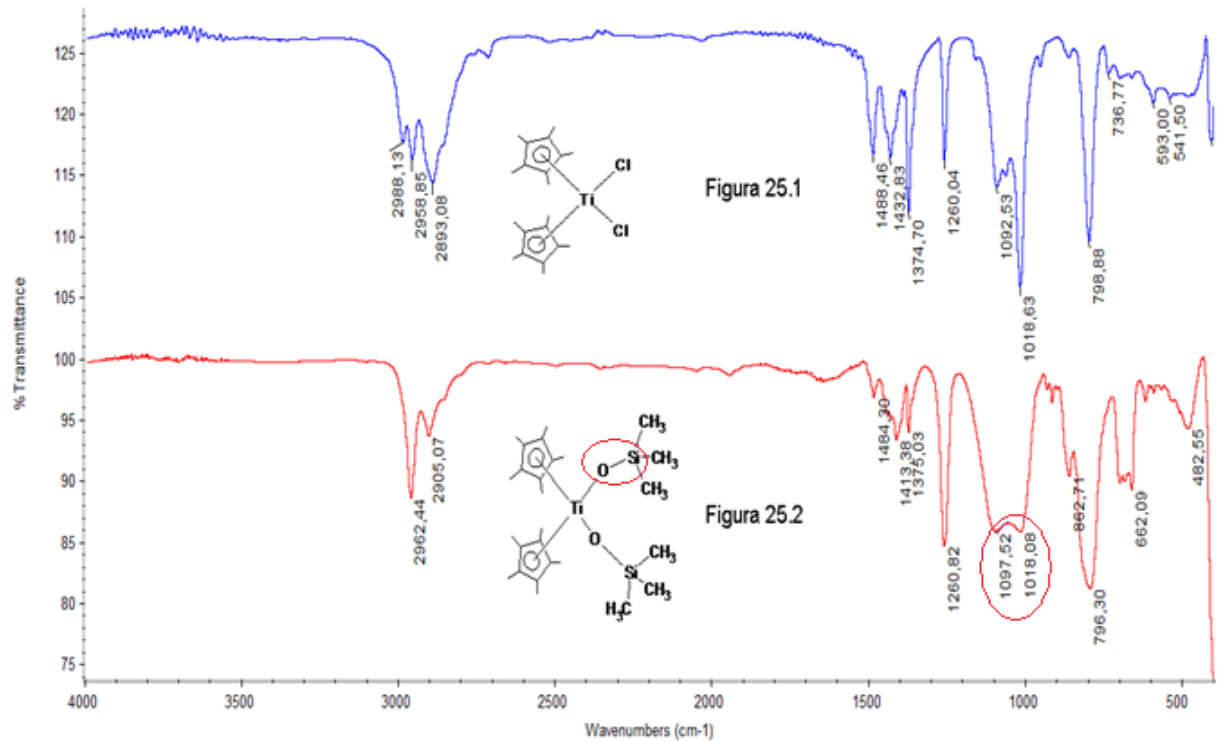


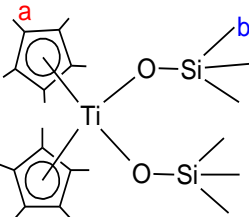
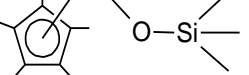
Figura 25. Espectros IRFT de las especies $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (Figura 25.1) y $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ (Figura 25.2).

En la figura 25.1 se representa el espectro correspondiente al catalizador $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$, las bandas por la región 2.988 cm^{-1} , 2.958 cm^{-1} pertenecen a la frecuencia de vibración de la tensión asimétrica de los enlaces $\text{C-H}_3 \text{ sp}^3$ y las bandas por $1.488\text{-}1.432 \text{ cm}^{-1}$ y 1.374 cm^{-1} a las frecuencias de deformación asimétrica y simétricas de los enlaces $\text{C-H}_3 \text{ sp}^3$, respectivamente. Por medio del espectro obtenido del complejo sintetizado puede apreciarse la formación del enlace Si-O por la presencia de la banda en 1.097 cm^{-1} - 1.018 cm^{-1} propia de la frecuencia de vibración de la tensión de éste enlace, además de la banda en 662 cm^{-1} de la frecuencia de vibración del enlace Si-C.

El espectro de RMN ^1H para el compuesto obtenido (anexado en la figura 31) muestra una señal por 1.998 ppm, señal asignada al desplazamiento de los protones de los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) que se encuentran como sustituyentes en los anillos ciclopentadienilos. Además de una señal en 0,056 ppm pertenecientes a los protones de los $-\text{CH}_3$ que se localizan en los silanolatos enlazados al centro metálico, es por ello que se encuentran a un campo más bajo con respecto a los protones de la sal TMSNa. Por ser la molécula simétrica los protones de los sustituyentes en los anillos al igual que los protones en los silanolatos son equivalentes entre sí, por lo que aparecen con el mismo desplazamiento.

Los resultados de las asignaciones obtenidos en el espectro RMN ^1H se presentan a continuación:

Tabla 22. Asignación de las señales observadas en el espectro RMN ^1H para el compuesto $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$.

<i>Molécula.</i>	<i>Desplazamiento δ(ppm). Observado.</i>	<i>Asignación.</i>	<i>Integración.</i>	<i>Multiplidad.</i>
	1,998	Ha	30 H	S
	0,056	Hb	18 H	S

La caracterización del producto por los métodos espectroscópicos empleados corroboran la obtención del mismo, por lo que, se obtuvo el desplazamiento de los iones cloruros por los iones Trimetilsilanolato (TMS^-) dando lugar a la formación del producto $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ (esquema 20). Caso contrario sucedió en la reacción del catalizador Cp_2TiCl_2 con la sal de TMSNa , donde no se obtuvo el producto esperado debido al desplazamiento total de los ligandos ciclopentadienilos e iones cloruros por los grupos silanolatos.

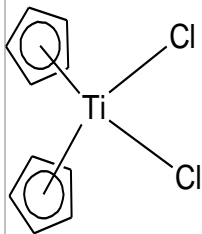
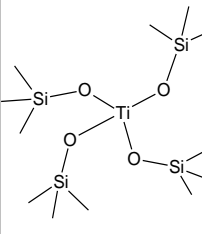
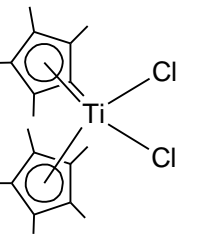
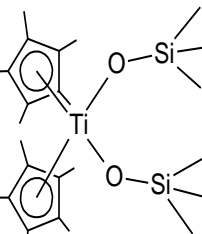
Posiblemente el efecto inductivo dador de electrones que ejercen los grupos metilos como sustituyentes en los anillos ciclopentadienilos refuerzan el enlace $\text{Cp}^*\text{-Ti}$, además del efecto estérico que ejercen estos grupos metilos al acercamiento de los iones TMSO^- al centro metálico, quienes también presentan un grupo voluminoso constituido por tres grupos $-\text{CH}_3$, tales efectos pueden ser los causantes de impedir el desplazamiento de los ligandos Cp^* . Mientras que los anillos en el catalizador Cp_2TiCl_2 al no presentar sustituyentes dadores de electrones el enlace Cp-Ti es más débil en comparación con el caso anterior, y los iones TMSO^- se encuentran menos impedidos estéricamente para poder coordinarse al metal, por lo que pueden ser desplazados por los iones Trimetilsilanolato que aparentemente son un mejor nucleófilo.

Se han reportado pocas publicaciones sobre la síntesis de complejos homogéneos dialquibis(silanolato)metal, entre ellos la síntesis de complejos alquilzirconio conteniendo dos ligandos silanolatos por Isao Shimo ^[51]. Sin embargo, no han sido reportados como catalizadores en la polimerización de olefinas.

V.5. Análisis de las reacciones de polimerización.

Las observaciones realizadas durante el transcurso de las reacciones fueron las siguientes:

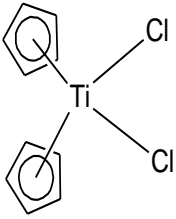
Tabla 23. Observaciones realizadas durante el transcurso de las reacciones de polimerización.

Catalizador.				
Color de la solución.	Anaranjado	Amarillo.	Vinotinto	Rojo intenso.
Solución + MMAO	Verde.	Incoloro.	Marrón.	Marrón.
Mezcla de reacción final.	Morado.	Incoloro.	Marrón.	Marrón.

Inicialmente las soluciones de los catalizadores mostraron los colores reportados en la tabla 23, al agregar el MMAO la coloración cambió debido a la reducción del centro metálico de Ti^{IV} a Ti^{III} como consecuencia de la formación de la especie activa.

Fueron empleadas las mezclas $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{HMDS}/\text{MMAO}$ y $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TMS}/\text{MMAO}$ en la polimerización del 1-undeceno con la finalidad de constatar los resultados obtenidos por Michelotti y colaboradores ^[42], obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 24. Polimerización del 1-undeceno en la presencia de HMDS y TMS empleando el catalizador Cp_2TiCl_2 activado con MMAO.

Catalizador.	Al/Ti	HMDS Si/Ti	TMS Si/Ti	Producto (g \pm 0,0001)	% de Conversión.
 20 μmol	1000	0	--	0,6143*	69,15
	1000	0,5	--	0,5124	57,68
	1000	1,0	--	0,4299	48,40
	1000	2,0	--	0,3012	33,91
	1000	3,0	--	0,1865	21,00
	1000	--	0,5	0,6293	70,84
	1000	--	1,0	0,7010	78,92
	1000	--	2,0	0,6623	74,56
	1000	--	3,0	0,6403	72,08

* Valor de referencia.

En base a estos resultados se puede observar que al agregar el HMDS en la mezcla de reacción, éste genera una disminución en la cantidad del producto formado con respecto al valor de referencia a medida en que se va aumentando la relación molar Si/Ti, lo que puede deberse a la congestión estérica que estas moléculas pueden generar en el medio de la reacción, impidiendo en algunos casos la completa reacción del monómero.

Al agregar TMS se aprecia un ligero incremento en la obtención del producto, obteniéndose un máximo en la relación molar Si/Ti =1 y Si/Ti =2 para el catalizador Cp_2TiCl_2 (tabla 24) y $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ (Tabla 25), respectivamente.

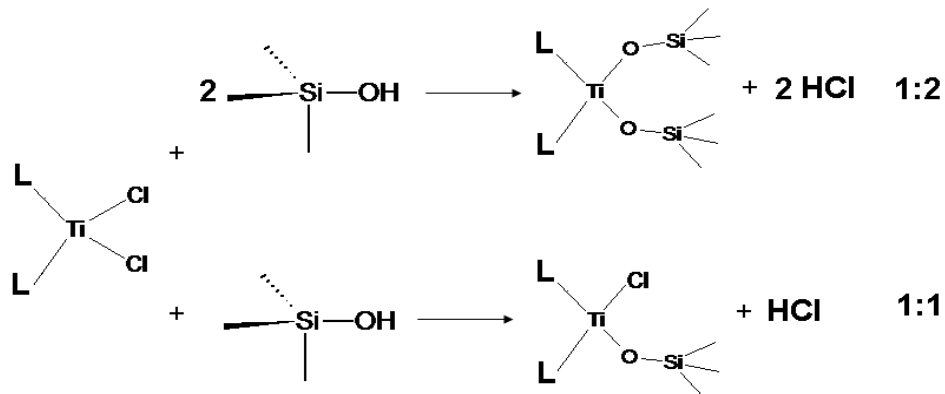
Tabla 25. Polimerización del 1-undeceno en la presencia de TMS empleando el catalizador $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ activado con MMAO.

Catalizador.	Al/Ti	Si/Ti	Tiempo (h)	Producto (g ± 0,0001)	% de Conversión.
 20 μmol.	1000	0	24	0,6694*	75,36
	1000	0,5	24	0,6745	75,93
	1000	1,0	24	0,6796	76,51
	1000	1,5	24	0,6799	76,54
	1000	2,0	24	0,6980	78,58
	1000	2,5	24	0,6843	77,04
	1000	3,0	24	0,6068	68,31

* Valor de referencia.

No se obtuvo un aumento notorio en las cantidades del producto obtenido debido posiblemente a que los catalizadores empleados contienen en su estructura ligandos aromáticos (Cp y Cp*) que poseen libre rotación, por lo tanto se puede generar un impedimento estérico entre éstos ligandos y los sustituyentes de la cadena polimérica e incluso en la inserción de la olefina al centro metálico promoviendo de esta forma una disminución en la velocidad de la reacción o inclusive puede impedir la polimerización.

Tomando en cuenta las relaciones molares Si/Ti donde se obtuvieron las cantidades máximas, se llevaron a cabo las reacciones entre los catalizadores Cp_2TiCl_2 y $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ con la sal de TMSNa con la finalidad de determinar si el TMS influye sobre la cantidad del producto mediante la formación de una nueva especie catalítica, con mejor actividad que el catalizador precursor, conteniendo en su estructura grupos silanolatos enlazados directamente al centro metálico. La posible interacción química entre el TMS y la especie catalizadora vendría dada por el desplazamiento de los iones cloruros por parte de los iones TMSO^- para generar HCl y el nuevo complejo, como se describe en el esquema 22.

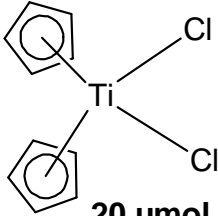
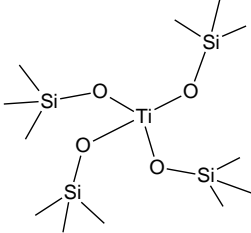


Esquema 22. Reacciones propuestas entre el catalizador L_2TiCl_2 y el TMS. Relación 1:2, y 1:1. $\text{L}=\text{Cp}$, Cp^* .

Tomando en cuenta que el ión TMSO^- actuaría como nucleófilo se prefirió preparar las reacciones con la sal TMSNa por ser un reactivo considerablemente más estable que el TMS por su tendencia a dimerizar, además de permitir llevar un seguimiento de la reacción por la formación del NaCl .

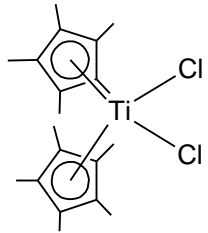
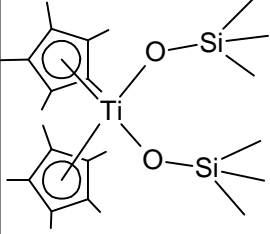
Sintetizados los catalizadores $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ correspondiente a la relación $\text{Si}/\text{Ti} = 2$ y $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ a la relación $\text{Si}/\text{Ti} = 1$ (a pesar de observarse la tendencia de una relación $\text{Si}/\text{Ti} = 4$ por el desplazamiento total de los ligandos iniciales) se prosiguió a la polimerización del monómero 1- undeceno empleando éstos catalizadores y como especie activante el MMAO obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 26 y 27.

Tabla 26. Polimerización del 1- undeceno empleando el catalizador Cp_2TiCl_2 y el complejo $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ activados con MMAO.

Catalizador/ Complejo.	Método.	Producto (g ± 0,0001)	% de Conversión.
 20 μmol	Referencia	0,6098	68,65
	A	0,6991	78,70
	B	0,6843	77,03
 20 μmol.	—	0,5790	65,21

Los resultados de las reacciones de polimerización empleando estos sistemas catalíticos fueron comparados con los valores obtenidos en las reacciones de referencia y empleando las mezclas Metaloceno/TMS/MMAO (Método A) y MMAO/TMS/Metaloceno (Método B) bajo las mismas condiciones de Al/Ti, tiempo de reacción, temperatura y en las relaciones Si/Ti donde fueron observados los valores máximos (gramos) del producto al utilizar los catalizadores Cp_2TiCl_2 y $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$.

Tabla 27. Polimerización del 1-undeceno empleando el catalizador $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ y el complejo $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ activados con MMAO.

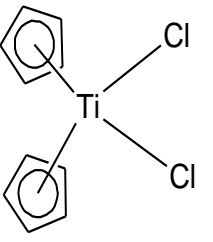
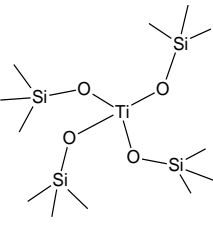
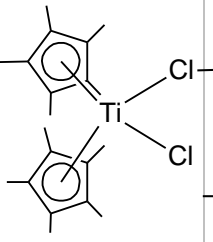
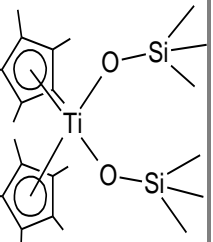
Catalizador/ Complejo.	Método.	Producto (g \pm 0,0001)	% de Conversión.
 20 μmol	Referencia	0,6590	74,19
	A	0,6962	78,34
	B	0,6990	78,69
 20 μmol.	—	0,6046	68,06

Para los dos complejos sintetizados puede apreciarse que todos los resultados difieren en el segundo decimal en comparación con el de referencia, por lo que la disminución o el incremento en los gramos del producto no son muy notorios ya que posiblemente el TMS no esté interviniendo en las reacciones y esas diferencias se deban a errores experimentales.

V.5.1. Análisis de los productos obtenidos en las reacciones de polimerización.

Los productos obtenidos en las reacciones de polimerización del 1- undeceno mostraron las siguientes características en comparación con el monómero.

Tabla 28. Características de los productos obtenidos en las reacciones de polimerización comparadas con el monómero 1-undeceno.

Producto.				
Catalizador/ Complejo.				
Estado.	Líquido	Líquido.	Líquido.	Líquido.
Color.	Incoloro.	Incoloro.	Amarillo.	Amarillo.
Observación.	Solidifica a -35°C.	Solidifica a -35°C.	Solidifica a -35°C.	Solidifica a -35°C
Monómero.				
Estado.	Líquido incoloro			
Observación.	No congela.			

Todos los productos sintetizados presentaron el mismo espectro IRFT mostrado en la figura 26.2, donde se aprecia la disminución de la banda por la región 1639 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración de la tensión del enlace C=C, indicativo de la posible polimerización del monómero.

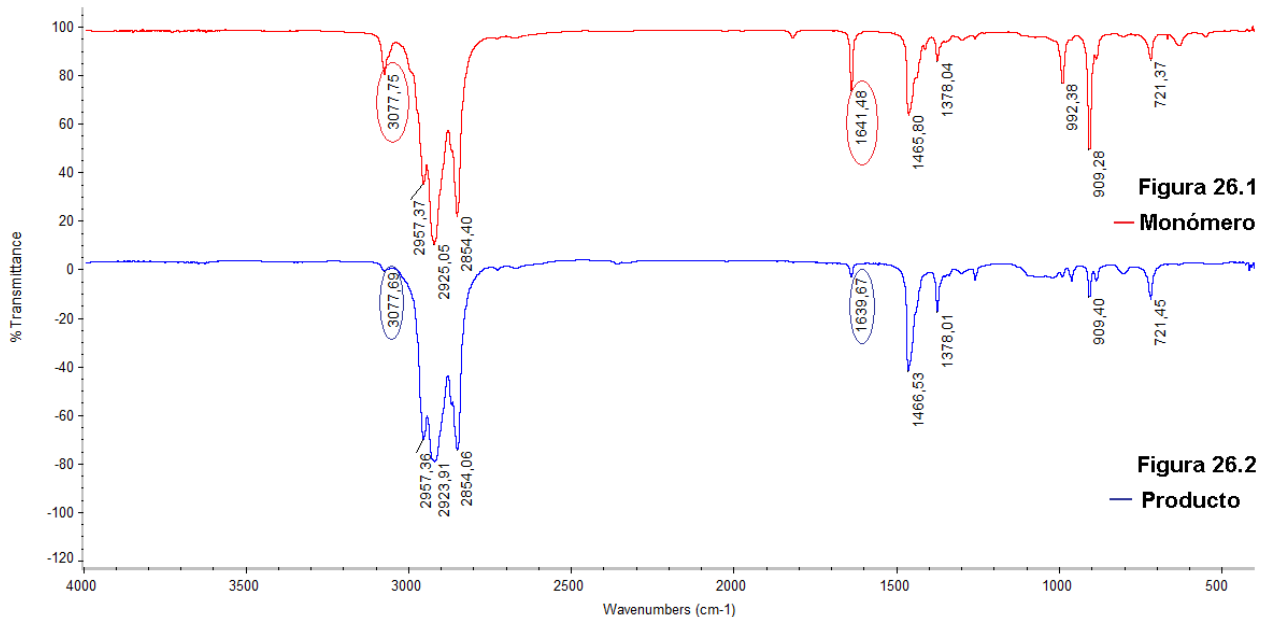


Figura 26. Espectros IRFT del monómero 1-undeceno (Figura 26.1) y del producto de la polimerización (Figura 26.2).

Las asignaciones de las señales presentes en el producto se encuentran reportadas en la tabla 29.

Tabla 29. Asignación de las señales de los grupos funcionales presentes en el producto de las reacciones de polimerización.

<i>Asignación</i>	<i>Intervalo λ (cm^{-1}) reportado*.</i>	<i>Frecuencia observada (cm^{-1}).</i>
Tensión C=C	1.690- 1.635	1.639
Tensión si. C-H ₃ sp ³	~2.872	2.854
Tensión as. C-H ₃ sp ³	~2.962	2.957- 2.923
Deformación as. CH ₃	1.470- 1.450	1.466
Deformación si. CH ₃	1.395- 1.365	1.378
Vibración esqueletal CH ₃	1.250- 800	909
Vibración esqueletal CH ₂	770- 720	721

La caracterización del producto por espectroscopía de RMN ¹H mostró los desplazamientos presentados en la tabla 30, los cuales corresponden a los protones contenidos en los grupos -CH₂- y -CH₃, mientras que no fueron observadas las señales correspondientes a los protones olefinicos (CH=CH) por lo que se descarta la obtención de un compuesto con terminación insaturada, perteneciendo posiblemente la banda de baja intensidad por la región 1.639 y 3.077 cm⁻¹ apreciada en la figura 26 (espectro 26.2) a monómero sin reaccionar.

De acuerdo a las integraciones de las señales emitidas en el espectro RMN ^1H fue calculada la relación de los protones correspondientes a los $-\text{CH}_2-$ y los protones de los $-\text{CH}_3$ (CH_2/CH_3) y se realizó un cálculo aproximado de los átomos de carbono que constituyen al producto obtenido ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$) resultando un valor de $n \sim 10$ (ver sección X.6. del apéndice), al adicionar los dos átomos de carbono de los $-\text{CH}_3$ terminales el producto estaría constituido por 12 átomos de carbono, por lo que posiblemente esté ocurriendo la metilación del monómero generándose el dodecano como producto.

Tabla 30. Asignación de las señales observadas en el espectro RMN ^1H para el producto obtenido en las reacciones de polimerización.

<i>Molécula.</i>	<i>Desplazamiento $\delta(\text{ppm})$. Observado.</i>	<i>Asignación.</i>	<i>Integración.</i>	<i>Multiplidad.</i>
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,867	$-\text{CH}_3$	6 H	T
	1,246	$-\text{CH}_2$	20 H	M

En el caso de ocurrir la metilación, ésta podría ser ocasionada por el catalizador activado o por el MMAO. Para determinar la posible especie metilante se llevó a cabo la reacción, bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo de reacción y relación molar Al/Ti, entre el monómero y el MMAO obteniéndose un espectro similar al mostrado en la figura 26.2 (disminución de la banda correspondiente a la tensión del enlace $\text{C}=\text{C}$), lo que conlleva a deducir que probablemente la metilación es causada por el MMAO y que, tanto el catalizador como el TMS no intervienen en las reacciones.

VI. CONCLUSIONES.

- En la síntesis del TMS, la saturación de la fase acuosa, conlleva a la obtención de rendimientos mayores al 50%.
- No se obtuvo el catalizador clorobis(ciclopentadienil)trimetilsilanolatotitanio IV ($\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$) por el desplazamiento total de los ligandos del catalizador precursor Cp_2TiCl_2 por los iones TMSO^- , obteniéndose el producto $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ en un rendimiento del 60%.
- Los sistemas catalíticos Cp_2TiCl_2 , $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$, $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$ y $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ activados con MMAO no son apropiados para polimerizar 1-undeceno, debido a posibles efectos estéricos por parte de los ligandos aromáticos que impiden la inserción del monómero al centro metálico.
- No se logró determinar la influencia del trimetilsilanol en la polimerización del 1-undeceno, empleando catalizadores metalocénicos activados con MMAO, debido a que, tanto el TMS como los catalizadores no intervinieron en las reacciones ya que no se obtuvo un polímero como producto, sino la posible metilación del monómero por parte del MMAO.

VII. RECOMENDACIONES.

- En la síntesis de silanoles por el método de las dos fases, es recomendable realizarla a PH neutro, de lo contrario aumenta la posibilidad de obtener el HMDS.
- Emplear sistemas catalíticos constituidos por ansa- metalocénos/TMS/MAO en la polimerización de α - olefinas constituidas por más de 6 átomos de carbonos, como el caso del 1-undeceno, con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con los valores presentados en éste trabajo de investigación.
- Emplear sistemas catalíticos conformados por catalizadores metalocénicos del tipo L_2TiCl_2 (L= Cp ó Cp*)/ TMS/ MAO en la polimerización de olefinas de bajo peso molecular, como el etileno.
- En el caso de emplear sistemas heterogéneos constituidos por catalizadores metalocénicos soportados sobre sílice, es recomendable usar catalizadores con ligandos Cp*, ya que en el caso de utilizar metalocénos con anillos Cp se obtendrían pérdidas del ligando y por lo tanto, disminución en la actividad catalítica.
- Determinar el peso molecular del producto obtenido en las reacciones de polimerización, realizadas bajo las condiciones mostradas en este trabajo de investigación, con la finalidad de sustentar la posible metilación del monómero o en tal caso la formación del dímero.

VIII. ANEXOS.

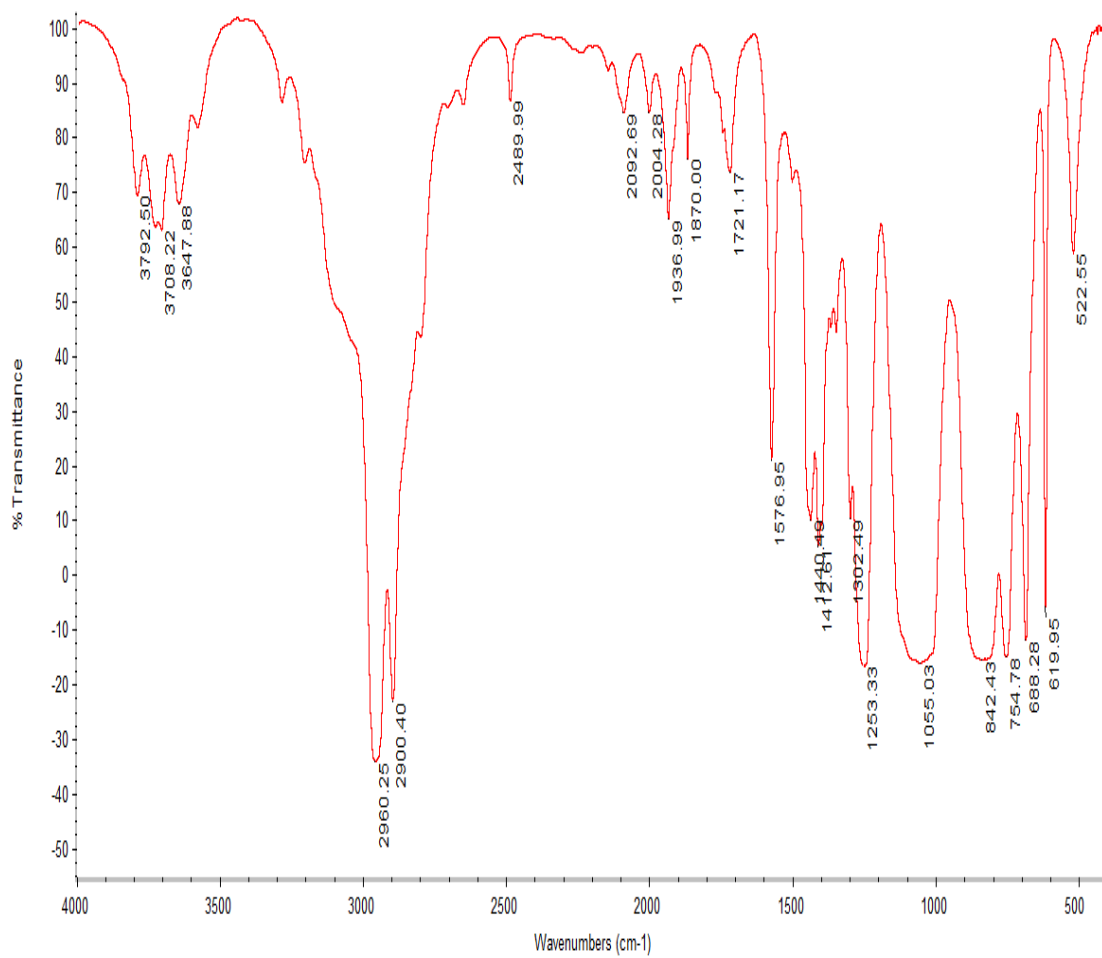


Figura 27. Espectro IRFT del HMDS.

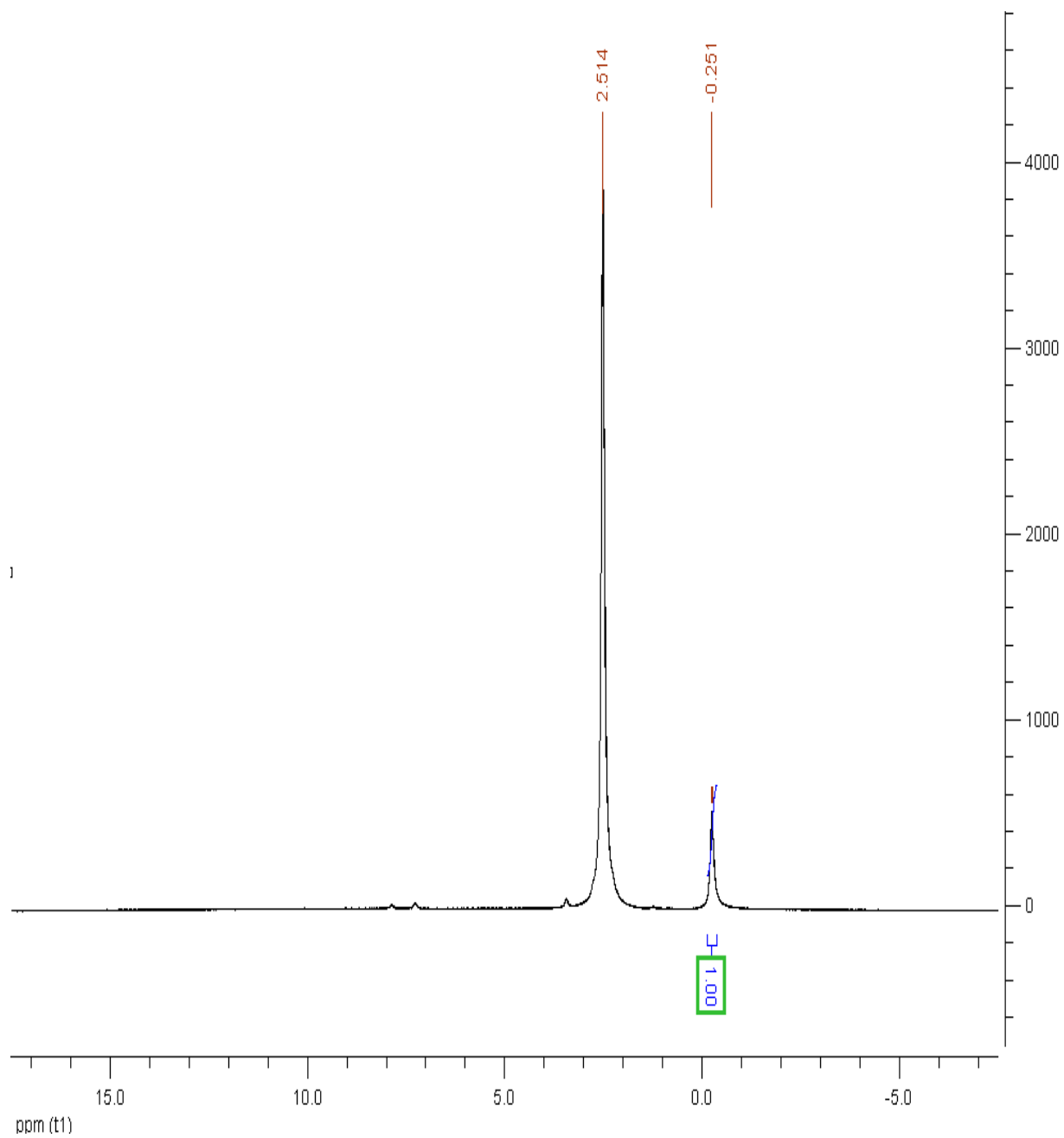


Figura 28. Espectro RMN ^1H de la sal TMSNa.

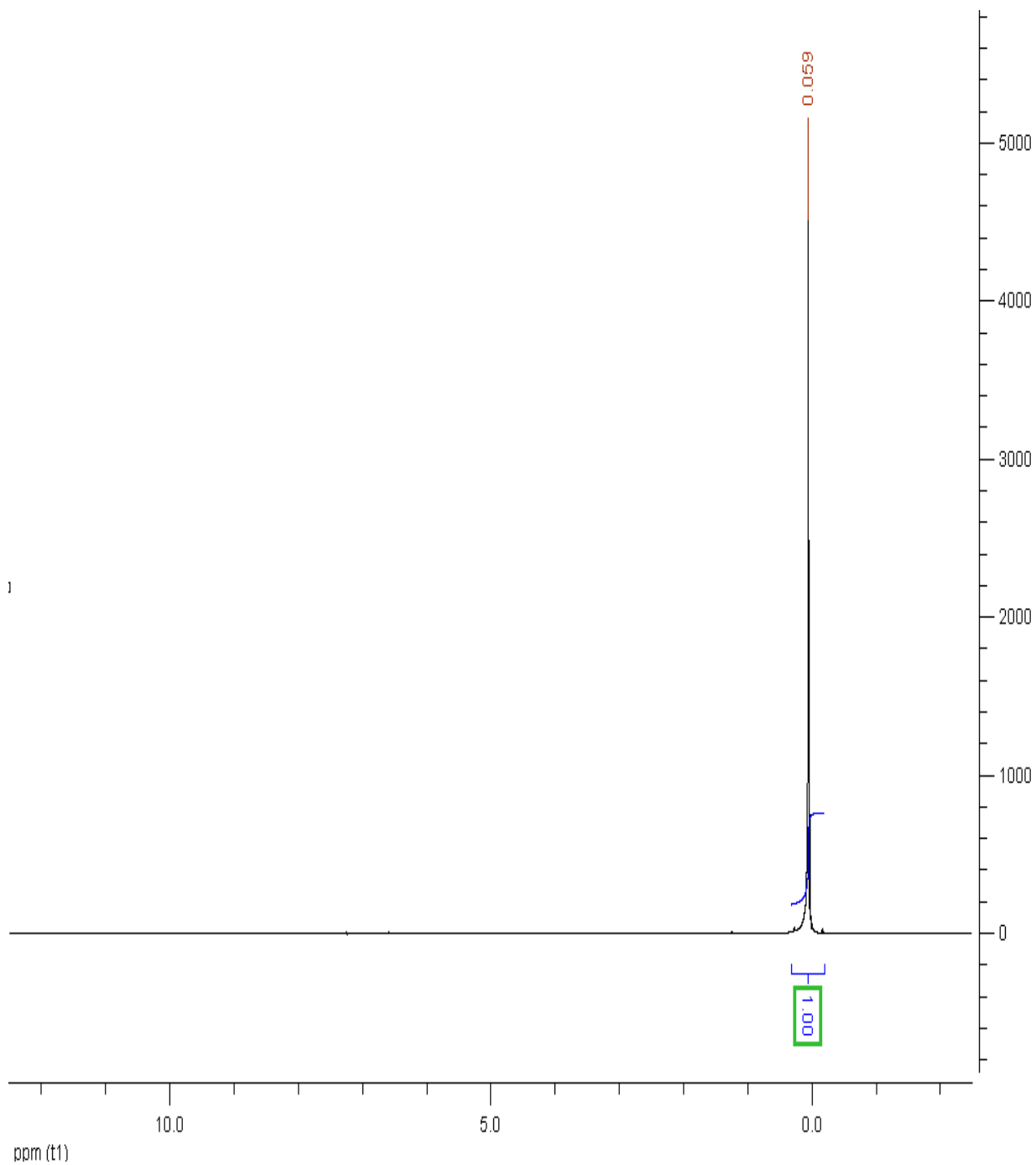


Figura 29. Espectro RMN ^1H del complejo $\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$

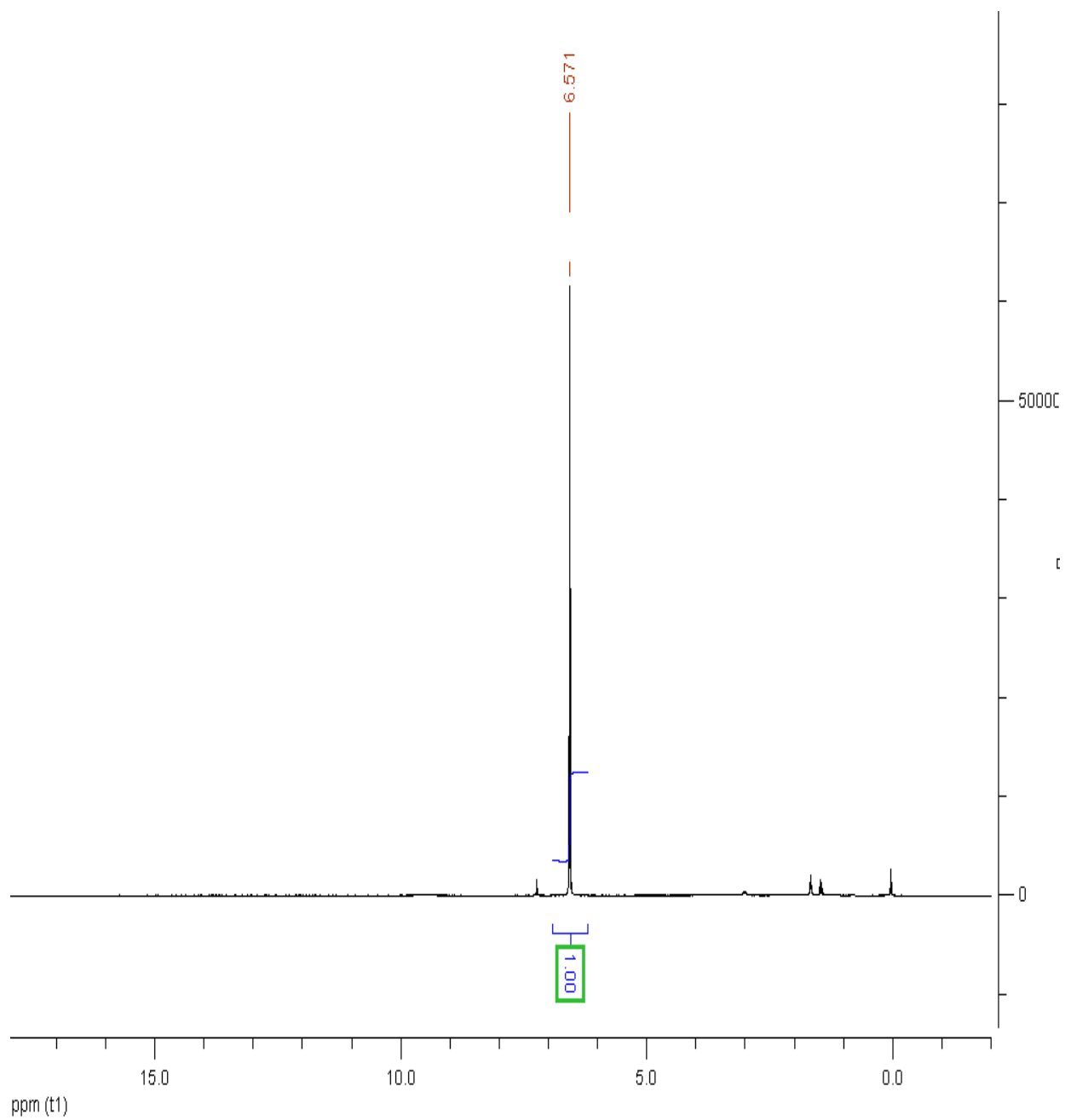


Figura 30. Espectro RMN ^1H del catalizador Cp_2TiCl_2 .

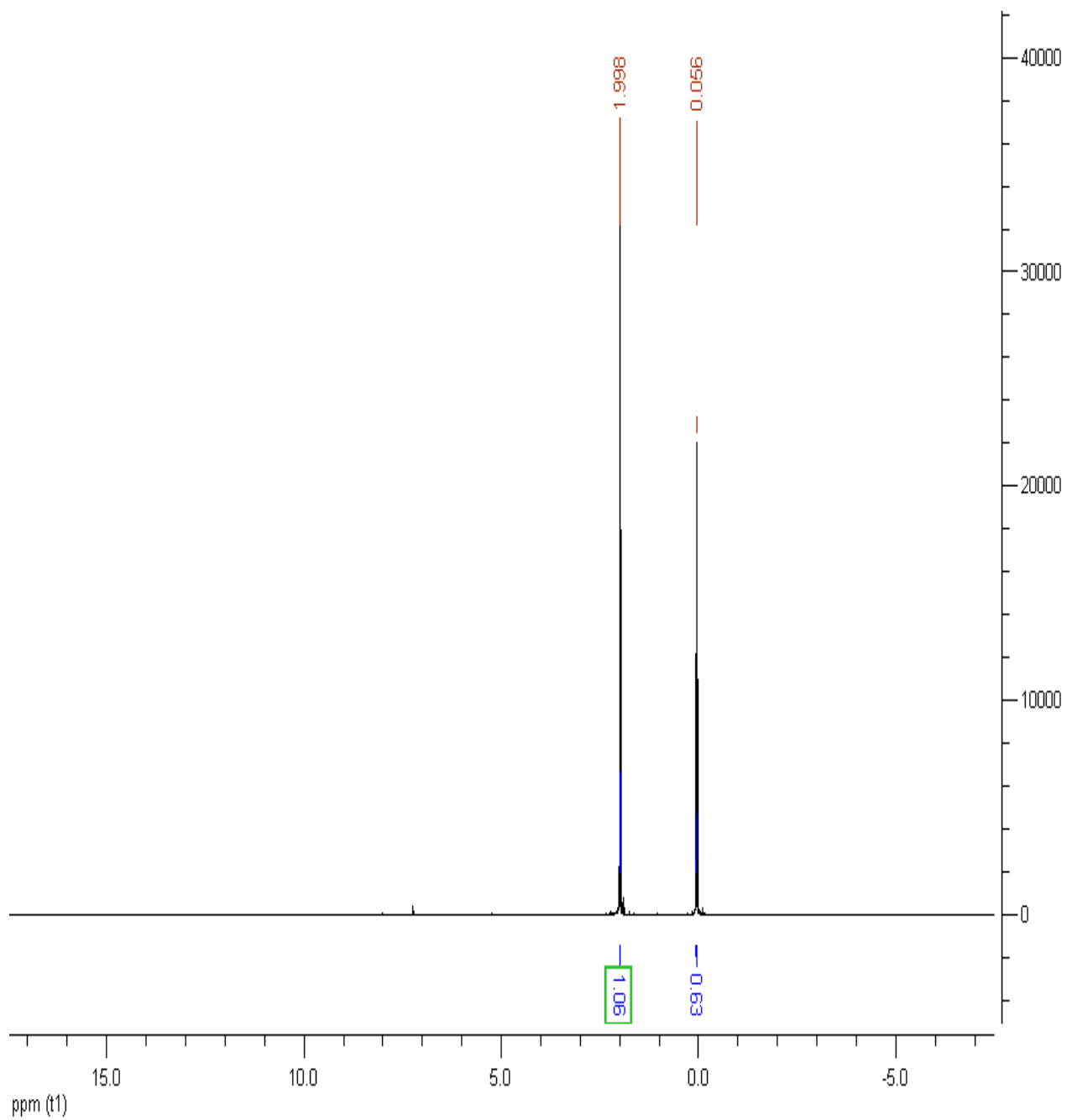


Figura 31. Espectro RMN ^1H del complejo $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$.

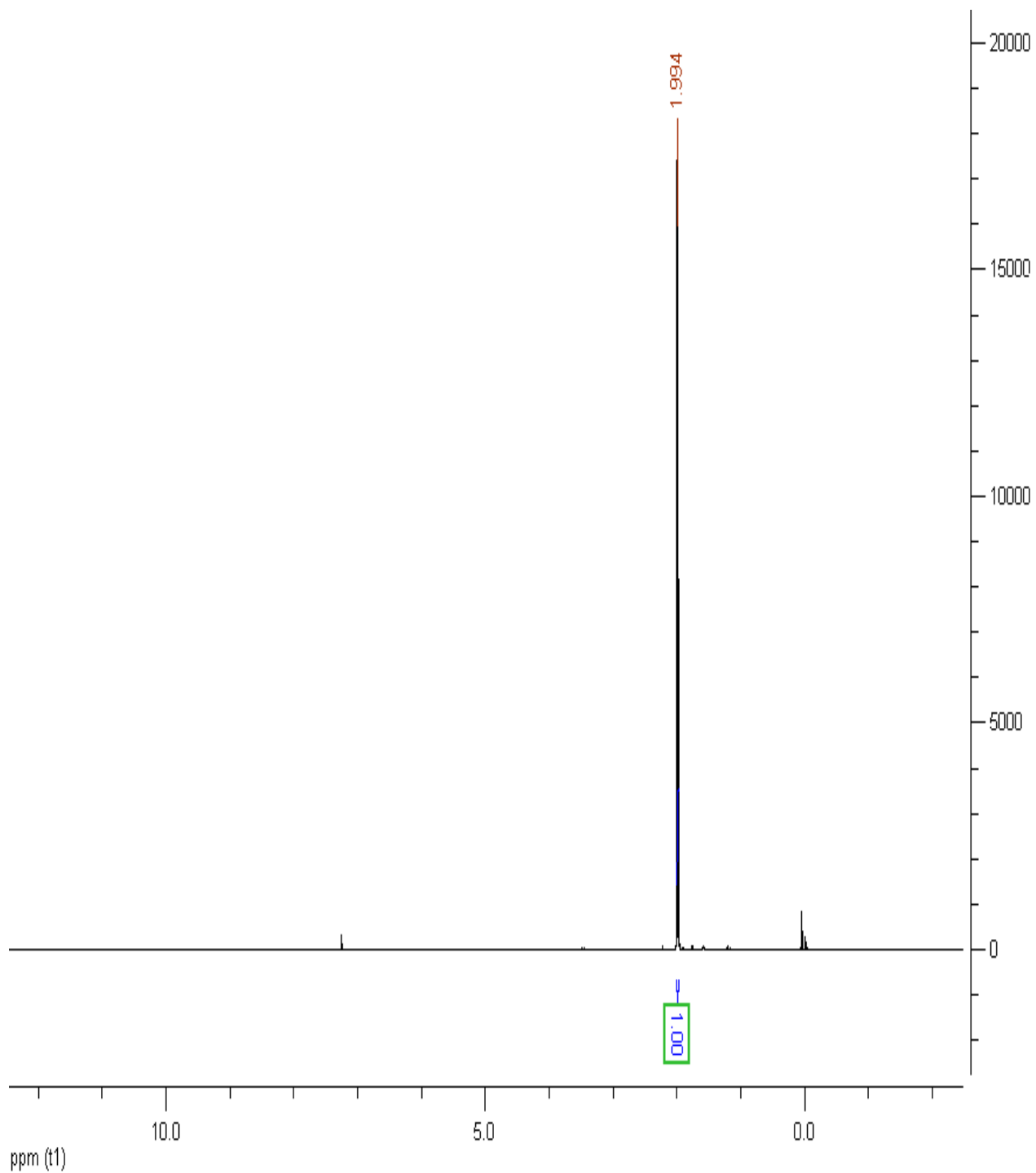


Figura 32. Espectro RMN ^1H del catalizador $\text{Cp}^*\text{}_2\text{TiCl}_2$.

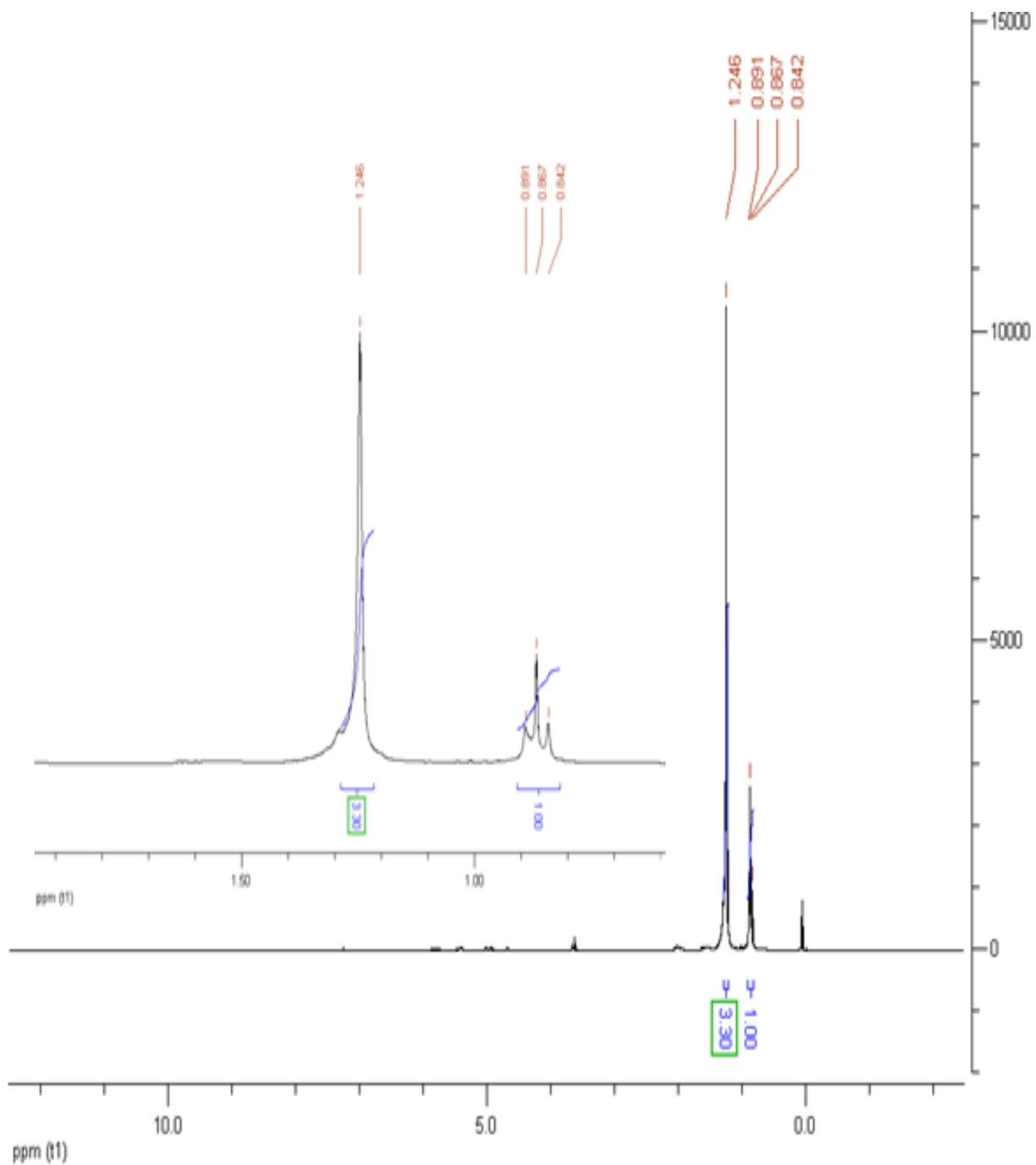


Tabla 33. Espectro RMN ^1H del producto obtenido en las reacciones de polimerización.

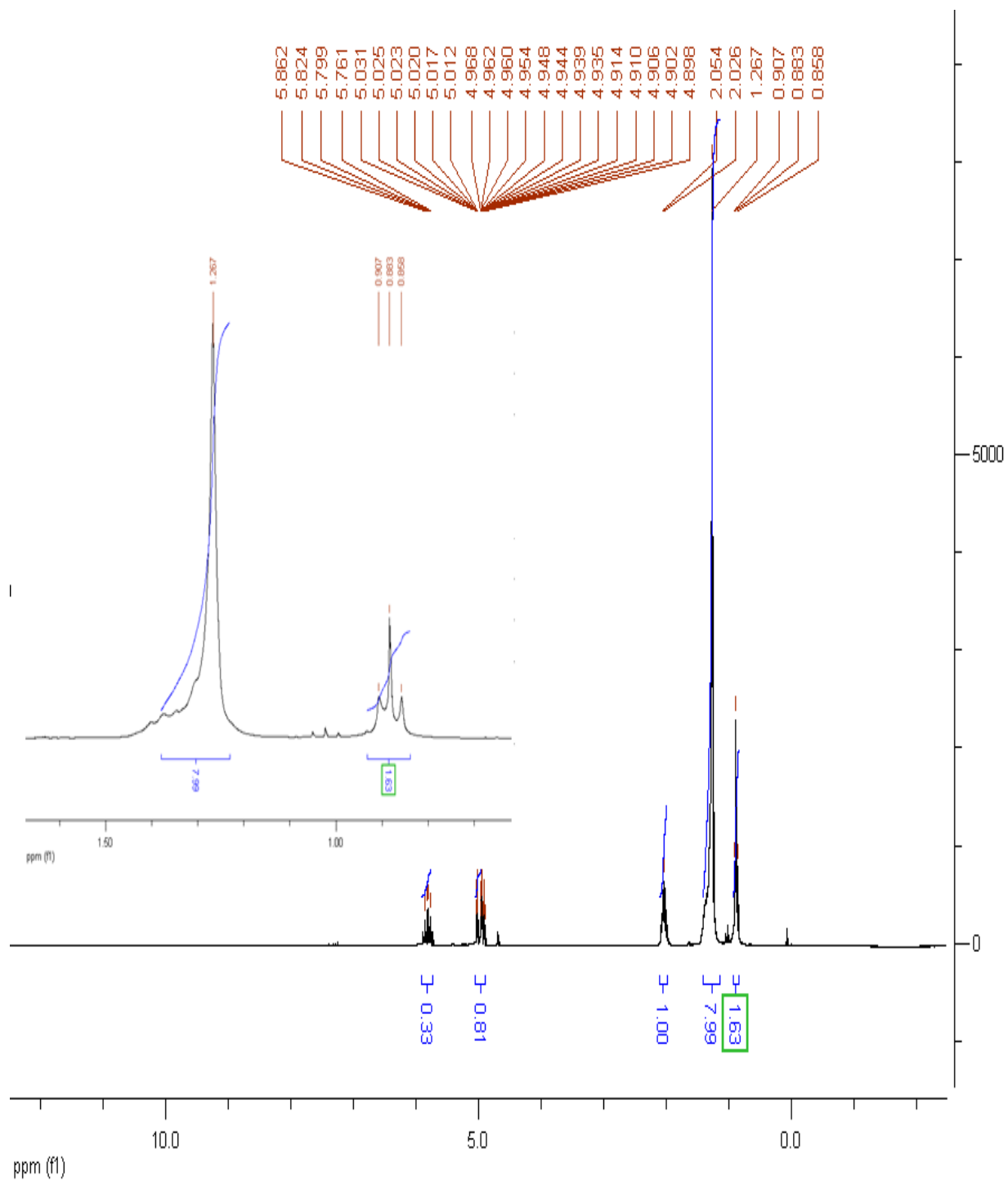


Figura 34. Espectro RMN ^1H del monómero 1- undeceno.

IX. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

- [1]. Pierre Laszlo and Roald Hoffman, "FERROCENE: IRONCLAND HISTORY OR RASHOMON TALE?", <http://www.pierrelaszlo.com/articles/8-essays-in-angewandte-chemie/5z-ferrocene>, Descargado en septiembre, (2009).
- [2]. T.J. Kealy, P.L. Pauson, "A new type of Iron-Compound", *Nature*, 168, 1039-1040, (1951).
- [3] Samuel A. Miller, Jhon A. Tebboth and Jhon F. Tremaine. "Dicyclopentadienyliron", *Journal of the American Chemical Society*, Part I, 632-635, (1952).
- [4] Peter L. Pauson, "Ferrocene- how it all began", *Journal of Organometallic Chemistry*, 3-6, (2001).
- [5] S/A, "Metallocene Catalysis Polymerization", *Organogallo*, <http://pslc.ws/spanish/mcene.htm> , Descargado en agosto, (2008).
- [6] G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham, F.A. Cotton, "Bis-cyclopentadienyl derivatives of some transition elements", *Journal of the American Chemical Society*, 75, 1011-1012, (1953).
- [7] S/A, "Poliiolefina", <http://www.poliiolefinas.com.mx>, Descargado en septiembre, 2009.
- [8] James L. White, David D. Choi, "Origins of Polyolefins", *Polyolefins, Processing Structure and Properties*, Editorial Hanser, 2005, Pag10. http://books.google.co.ve/books?id=fplijO5d7hAC&pg=PA1&lpg=PA1&dq=Polyolefins&source=bl&ots=95p0pX0rU1&sig=WCG0MXzK_JDR3fqSk08k-zorv6M&hl=es&ei=_yCpSsD9Lc_sIAfksqHABq&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=6#v=onepage&q=&f=false, Descargado en septiembre, 2009.

- [9] Leslie R. Rudnick and Ronald L. Shubkin, ("Poly(α -olefins)", Part I Synthetic High Performance Fluids: Chemistry, Technology, And Comercial Importance, *Synthetic Lubricants and High- Performance Functional Fluids*, Second Edition, Editorial Elseiver Science, 1999, Pag 3, [http://books.google.co.ve/books?id=vkYCvwxvvsIC&pg=PA21&dq=Poly\(alphaolefins\)#v=onepage&q=&f=false](http://books.google.co.ve/books?id=vkYCvwxvvsIC&pg=PA21&dq=Poly(alphaolefins)#v=onepage&q=&f=false), Descargado en septiembre, 2009.
- [10] T.C. Mike Chung, "Polyolefins Development and Prospects", *Functionalization of Polyolefins*, Editorial Elseiver Science, Part I, 2002, Pag 1. http://books.google.co.ve/books?id=uN5RZ2VFq_MC&printsec=frontcover&dq=polyolefins&source=gb_s_similarbooks_s&cad=1#v=onepage&q=&f=false. Descargado en septiembre, (2009).
- [11] Manas Chanda, "Coordination Addition Polymerization", *Introduction to Polymer Science and Chemistry*, Taylor & Francis Group, Chapter 9, 2006, Pag 577- 578. http://books.google.co.ve/books?id=lxJgEFj18YC&pg=PA577&lpq=PA577&dq=Ziegler+Natta+catalysts&source=bl&ots=xCj6c2VjUB&sig=FTN_ROs3lzLkQTnDx45nt0597c&hl=es&ei=zpmqSrDdC4zTIAfGzOnMBg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=7#v=onepage&q=Ziegler%20Natta%20catalysts&f=false. Descargado en septiembre, 2009.
- [12] Giulio Natta, Piero Pinto, Giorgio Mazzanti, Umberto Giannini, "Crystallizable Organometallic Complex Containing Titanium and Aluminium", *Journal of American Chemical Society*, 79, 2975-2976, (1957).
- [13] Davids Breslow and Norman Newburg, "Bis(cyclopentadienyl)-Titanium dichloride- Alkylaluminum Complexes as Catalysts for the Polymerization of Ethylene", *Journal of the American Chemical Society*, 79, 5072-5073, (1957).
- [14] Hansjörg Sinn and Walter Kaminsky, "Ziegler Natta-Catalysis", *Advances in Organometallic Chemistry*, 18, 99- 149, (1980).

- [15] Juan Luís Guevara, Raúl Quijada, Pilar Saavedra, Humberto Palza, Griselda B. Galland, “Estudio de la polimerización de propeno utilizando diferentes catalizadores metallocenos”, *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 47, 1-15, (2002).
- [16] Helmut G. Alt., Alexander Köppl, “Effect of the nature of metallocene complexes of group IV metals on their performance in catalytic ethylene and propylene polymerization”, *Chemical Review*, 100, 1205- 1221, (2000).
- [17] Humberto Palza Cordero, “Estudio de las variables de proceso en la polimerización de propileno con catalizadores Metalocénicos”, <http://cabierta.uchile.cl/revista/15/revisiones/1/hp3/h3.htm>, Descargado en septiembre, 2008.
- [18] Luigi Resconi, Luigi Cavallo, Anna Fait, Fabrizio Piemontesi, “Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts”, *Chemical Review*, 100, 1253- 1345, (2000).
- [19] Félix Clemente García García, “Estereoquímica de Polímeros: Polimerización de α -olefinas”, Burgos, 2004. <http://www2.ubu.es/quim/quimorg/polimeros/divulgacion/opofelix.pdf>, Descargado en agosto 16, 2008.
- [20] Geoffrey W. Coates, “Precise control of polyolefin stereochemistry using single-site metal catalysts”, *Chemical Review*, 100, 1223- 1252, (2000).
- [21] Cristina Ramos Martín, Tesis Doctoral: “Síntesis, reactividad y aplicaciones catalíticas de complejos [(1- alildimetilsilil) (3- η - amidodimetilsilil)- η^5 - ciclopentadienilo de metales del grupo 4”, Univ. de Alcalá, Pág. 1- 232, (2006). <http://dspace.uah.es/jspui/bitstream/10017/782/1/Tesis.pdf>, Descargado en septiembre, 2009.

- [22] Petra Möhring, Neil J. Coville, "Homogeneous group 4 metallocene Ziegler- Natta catalysts: The influence of cyclopentadienyl- ring substituents", *Journal of Organometallic Chemistry*, 479, 1- 29, (2000).
- [23] Brasília Carvalho de Araujo Pereira, Stanley Ivair Klein, "Factores que influenciam na atividade de titanocenos em catálise homogênea de polimerização de estireno", *Eclética Química*, 25, 1-8, (2000).
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010046702000000100016&lng=es&nrm=iso&tlng=es. Descargado en agosto, 2008.
- [24] A. K. Rappé, W. M. Skiff, C. J. Casewit, "Modeling metal- catalyzed olefin polymerization", *Chemical review*, 100, 1435- 1456, (2000).
- [25] Euejene You- Xian Chen, Tobin J. Marks, "Cocatalysts for metal- catalyzed olefin polymerization: Activators, activation processes, and structure- activity relationships", *Chemical Review*, 100, 1391- 1434, (2000).
- [26] S/A, "Síntesis de algunos catalizadores homogéneos para la polimerización y oligomerización de olefinas", <http://www-en.us.es/dinorganica/indexarchivos/pages1208.htm>, Descargado en agosto, 2008.
- [27] Eva Zurek, Tom Ziegler, "Theoretical studies of the structure and function of MAO (methylaluminoxane)", *Prog. Polymer Science*, 29, 107- 148, (2003).
- [28] Juan Luis Guevara, René Rojas G, Anna Narváez, Raúl Quijada, "Estudio del comportamiento catalítico de la homo y copolimerización de 1- octadeceno con catalizadores metallocenos racémicos rac- Et(Ind)₂ZrCl₂ y rac- Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂", *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 44, 1- 11, (1999).
http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0366-16441999000400014&script=sci_arttext, Descargado en agosto, 2008.

- [29] Mary S. W. Chan, Tom Ziegler, "A combined density functional and molecular dynamics study on ethylene insertion into the $\text{Cp}_2\text{ZrEt-MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Ion- Pair" , *Organometallics*, 19, 5182- 5189, (2000).
- [30] Paolo Corradini, Gaetano Guerra, "Models for the stereospecificity in homogeneous Ziegler- Natta polymerizations", *Prog. Polymer Science*, 16, 239- 257, (1991).
- [31] J. Arlman, P. Cosse, "Ziegler- Natta Catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $\text{TiCl}_3\text{- AlEt}_3$ ", *Journal of Catalysis*, 3, 99-104, (1964).
- [32] Maurice Brookhart, Malcolm L. H. Green and Gerard Parkin, Edited by John E. Bercaw, "Agostic interactions metal Compounds", *PNAS*, Vol. 104, no. 17, April 24, 6908- 6914, (2007). <http://www.pnas.org/content/104/17/6908.full>, Descargado en septiembre, 2009.
- [33] Mario Ceroni- Galloso y Korali Durand, "Interacciones Agósticas", *Review Sociedad Química de Perú*, 73, 104- 119, (2007).
- [34] Gregory G. Hlatky, "Heterogeneous single- site catalysts for olefin polymerization", *Chemical Review*, 100, 1347- 1376, (2000).
- [35] Adriano G. Fisch, Nilo S. M Cardozo, Argimiro R. Secchi, Fernanda C. Stedile, Nadya P. da Silveira, João H. Z. dos Santos, "Investigation of silica particle structure containing metallocene immobilized by a sol- gel method", *Journal of Non- Crystalline Solids*, 1- 7, (2008).
- [36] Jani P. J. Turunen, Tuula T. Pakkanen, "Characterization of stepwise prepared, silica supported zirconocene catalysts designed for olefin polymerization", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 263, 1- 8, (2007).
- [37] Lílían María Tosta Símplicio, Fábio Gomes Costa, Jaime Soares Boaventura, Emerson Andrade Sales, Soraia Teixeira Brandão, "Study of some parameters on the

zirconocene immobilizations over silica”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 216, 45- 50, (2004).

[38] M. L. Ferreira, P. P. Greco, J. H. Z. dos Santos, D. E. Diamiani, “A Theoretical and experimental study about the effect of different organosilanes on immobilization of $(\eta\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ on pre- treated SiO_2 ”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 172, 97- 116, (2001).

[39] S/A, Silicio, <http://www.textoscientificos.com/quimica/silicio>, Descargado en agosto 20, 2008.

[40] S/A, Química del Silicio, <http://www.mitecnologico.com/Main/QuimicaDelSilicio>, Descargado en agosto, 2008.

[41] Paul D. Lickiss, “The synthesis and structure of organosilanols”, *Advances in Inorganic Chemistry*, 42, 147- 262, (1995).

[42] Tsuneji Sano, Toshiya Uozumi, Hisayuki Nakatani, Minoru Terano, “Progress and Development of catalytic olefin polymerization”, *Technology and Education Publishers*, Tokyo, (2000), Pag. 147- 154.

[43] James A. Cella y John C. Carpenter, “Procedures for the preparation of silanols”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 480, 23- 26, (1994).

[44] L.H. Sommer, E.W. Pietrusza and F.C. Whitmore, “Properties of the Silicon-Hydroxyl Bond in Trialkylsilanols”, *Journal of American Chemical Society*, 68, 2282- 2284, (1946).

[45] Robert O. Sauer, “Derivatives of the Methylchlorosilanes. I. Trimethylsilanol and its Simple Ethers”, *Journal of American Chemical Society*, 66, 1707-1709, (1944).

[46] Simon W. Kantor, “The Hydrolysis of Methoxysilanes. Dimethylsilanediol”, *Journal of American Chemical Society*, 75, 2712- 2714, (1953).

- [47] Yoshimoto Abe, Takahiro Gunji, "Oligo- and Polysiloxanes", *Progress in Polymer Science*, 29, 149- 182, (2004).
- [48] Igor S. Ignatyev, F. Partal, J.J. López González, Tom Sundius, "Vibrational spectra of trimethylsilanol. The problem of the assignment of the SiOH group frequencies", *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 1169- 1178, (2004).
- [49] E. Pretsch, T. Clere, J. Seibl, W. Simon, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", 1ra Edición, Editorial Alhambra, 1980, Pág 227.
- [50] Marija Lovri, Ivica Capanec, Mladen Litvi, Anamarija Bartolin and Vladimir Vinkovi, "Scope and Limitations of Sodium and Potassium Trimethylsilanolate as Reagents for Conversion of Esters to Carboxylic Acids", *Croatica Chemical Acta*, 80, (1), 109- 115, (2007).
- [51] Isao Shimo, Tomoko Okumura, Kei Goto, Takayuki Kawashima, "Syntheses and characterization of alkylzirconium complexes containing two silanolato ligands with a bowl- shaped framework", *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 2115- 2119, (2007).

X. APENDICE.

X.1. Cálculo del Rendimiento.

- Ejemplo: Trimetilsilanol (TMS, PM: 90,197 g/mol)

a) Rendimiento Teórico.

* Gramos equivalentes a los 5,0 ml de CTMS empleados en la síntesis del TMS.

CTMS (PM= 108,586 g/mol, d= 0,856 g/ml): 4,2800 g= 0,0394 mol.

Relación CTMS: TMS = 1:1.

$$0,0394 \text{ mol TMS} \times \frac{90,197 \text{ g TMS}}{1 \text{ mol}} = \mathbf{3,5538 \text{ g TMS.}}$$

b) Rendimiento Porcentual. ((g Rend. Real/ g Rend. Teórico) x 100%)

*Rendimiento Real= 2,9630 g TMS

$$\frac{2,9630 \text{ g}}{3,5538 \text{ g}} \times 100\% = \mathbf{83, 38\%}$$

3,5538 g

X.2. Cálculo de la relación molar Si/Ti.

- Ejemplo: Trimetilsilanol (TMS).

*moles de Silanol correspondientes a la relación Si/Ti=1

* Para Si/Ti=1 y Ti=20,0 μmol.

$$\text{Si} = 1 \times 20,0 \mu\text{mol} = \mathbf{20,0 \times 10^{-6} \text{ mol TMS.}}$$

* Solución del Trimetilsilanol (0,2218 mol/L).

$$20,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \frac{1 \text{ L}}{0,2218 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 0,0902 \text{ ml} \sim \mathbf{0,1 \text{ ml de la solución de TMS.}}$$

X.3. Cálculo de MMAO en Tolueno (ó Heptano) empleado en la polimerización del 1- undeceno.

* Solución Tolueno/MMAO: 7,0 g de Al en 100 ml de solución Tolueno/MMAO.

* Relación molar Al/Ti= 1000.

* Ti= 20,0 μmol .

* PA= 26,98 g/mol.

$$\text{Al} = 1000 \times 20,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \frac{26,98 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \times \frac{100 \text{ ml solución}}{7,0 \text{ g Al}} = \mathbf{7,71 \text{ ml Tolueno/MMAO.}}$$

X.4. Cálculo para la preparación de las soluciones de los catalizadores.

- Ejemplo: Cp_2TiCl_2 , (PM= 248,997 g/mol).

* Preparar 10,0 ml de solución del catalizador.

* Extraer 20,0 μmol en 1,0 ml de solución.

$$20,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \frac{248,997 \text{ g Cat.}}{1 \text{ mol Cat.}} = \mathbf{4,980 \text{ mg Catalizador.}}$$

$$10,0 \text{ ml sol.} \times \frac{4,980 \times 10^{-3} \text{ g Cat}}{1,0 \text{ ml sol.}} = \mathbf{0,0498 \text{ g del Catalizador en } 10,0 \text{ ml de solución.}}$$

X.5. Cálculo del porcentaje de conversión. ((g Producto/ g Monómero) x 100%)

* 0,6143 g del producto.

* 0,8883 g del monómero (1,0 ml).

$$\frac{0,6143 \text{ g} \times 100\%}{0,8883 \text{ g}} = \mathbf{69,15\%}$$

X.6. Cálculo de la relación CH₂/CH₃ para el producto obtenido en las reacciones de polimerización por RMN ¹H.

$$\frac{J^1\text{H (CH}_2\text{)} = 3,30}{J^1\text{H (CH}_3\text{)} = 1,0} = 3,30$$

* Molécula del producto propuesta por la presencia de las señales correspondientes a los protones de grupos -CH₂ y -CH₃: **CH₃(CH₂)_nCH₃**

$$\frac{2n = 3,30}{6}$$

$$n = \frac{3,30 \times 6}{2} = 9,9 \sim \mathbf{10}$$