

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS TIPO DIIMINAS DE HIERRO EN REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS POLARES Y SU COPOLIMERIZACIÓN CON ETILENO

Milagros Palacios, Guillermo Arribas, Carlos Chinae

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Laboratorio de Polímeros, Caracas, Venezuela. Correo electrónico: milaucv@yahoo.es

1. INTRODUCCIÓN

La baja oxofilicidad y la gran tolerancia a los grupos funcionarizados de los metales de transición tardíos en comparación con los metales de transición tempranos, los hace blancos probables para el desarrollo de catalizadores que puedan copolimerizar etileno con monómeros polares [1-3]. En el presente trabajo se realiza la síntesis de complejos tipo diimina de hierro con el fin de probarlos en la reacción de polimerización de monómeros polares y su copolimerización con etileno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. Para la síntesis de los ligandos se utilizó 2,6-diacetilpiridina ($M = 163,18$ g/mol), 2,4,6-trimetilanilina ($M = 135,21$ g/mol), bencilamina ($M = 107,16$ g/mol) junto a metanol y diclorometano como disolventes. Para la síntesis de los complejos se utilizó FeCl_2 y butanol. Para la polimerización y copolimerización se utilizó MMAO (Metilaluminoxano modificado), tolueno, etanol y ácido clorhídrico. Todas las síntesis fueron realizadas en atmósfera inerte de argón ó nitrógeno.

2.2. Procedimiento. Síntesis de 2,6-diacetilpiridina-bis(2,4,6-trimetilfenilimina). Se coloca en un matraz *Schlenk* 1,7430 g de 2,6-diacetilpiridina ($M = 163,18$ g/mol) en 25 mL de metanol seguido de 1,6789 g de 2,4,6-trimetilanilina ($M = 135,21$ g/mol) y 2 gotas de ácido fórmico manteniéndose la mezcla con agitación durante una semana a temperatura ambiente. Se observa la formación de un sólido amarillo, obteniéndose un rendimiento de 60%.

Síntesis de 2,6-diacetilpiridina-bis(bencil imina). Se agrega en un matraz *Schlenk* 1,0001 g de 2,6-diacetilpiridina ($M = 163,18$ g/mol) disueltos en 6 mL de diclorometano,

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

seguidos de 1,33 mL de bencilamina ($M = 107,16 \text{ g/mol}$) dejándose en agitación por una semana a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido amarillo claro con un rendimiento de 82%.

Síntesis del complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(2,4,6-trimetil fenil imino) hierro (II) bicloruro. (Complejo 1). A una solución con 0,076 g de FeCl_2 en 3 mL de butanol seco se agrega 6 mL de una solución de 0,2081 g de 2,6-diacetilpiridina-bis (2,4,6-trimetilfenilimina) en butanol seco. Se mantiene la reacción en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido azul oscuro con un rendimiento de 72%. La reacción se representa en la Figura 1.

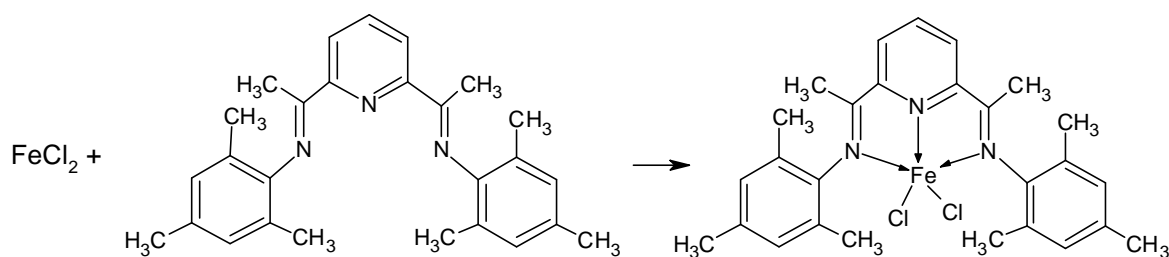


Figura 1. Reacción de formación del complejo 1.

Síntesis del complejo 2,6-diacetil piridina-bis(bencilimina) hierro (II) bicloruro (Complejo 2). A una solución con 0,1588 g de FeCl_2 en 7 mL de butanol seco se agrega 11 mL de una solución de 0,4429 g de 2,6-diacetilpiridina-bis(bencil imina) en butanol seco. Se mantiene la reacción en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido color morado oscuro con un rendimiento de 78%. La reacción de formación se representa en la Figura 2.

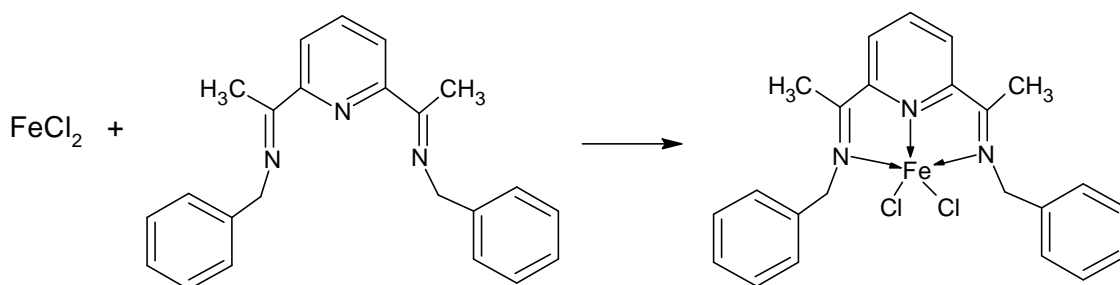


Figura 2. Reacción de formación del complejo 2.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Reacciones de polimerización de etileno. En un reactor de metal de 500 mL de capacidad, se agrega 60 mL de tolueno seco seguido de la relación de MMAO correspondiente, 20 μ moles de complejo, dejando 10 minutos para la activación de este. Luego se realiza vacío al sistema y se deja pasar etileno hasta formar una presión de 20 bar. Se mantiene esta presión hasta el tiempo determinado. Para terminar la reacción se agrega la solución anterior sobre una solución de etanol con ácido clorhídrico al 10%.

Reacciones de polimerización de monómeros polares. En cada matraz *Schlenk* se agrega 20 mL de tolueno, MMAO (MetilAluminOxano Modificado) en una relación de 50/1 Al/Fe ó 500/1 dependiendo el caso, seguido de 20 μ moles del complejo correspondiente. Se deja un intervalo de 10 minutos para la activación del complejo y luego se agrega 2 mL del monómero polar correspondiente. Para terminar la reacción se agrega la solución anterior sobre una solución de etanol con ácido clorhídrico al 10%.

Reacciones de copolimerización. En un reactor de metal de 500 mL de capacidad, se agrega 60 mL de tolueno seco seguido de la relación de MMAO correspondiente, 20 μ moles de complejo, dejando 10 minutos para la activación de este. Dejando pasar argón, se agrega 2 mL del monómero correspondiente. Luego se realiza vacío al sistema y se deja pasar etileno hasta formar una presión de 20 barr. Se mantiene esta presión hasta terminar la reacción. Para terminar la reacción se agrega la solución anterior sobre una solución de etanol con ácido clorhídrico al 10%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis del 2,6-diacetilpiridina-bis(2,4,6-trimetilfenilimina) ligando 1, se sigue mediante espectroscopia infrarroja, donde se observa como desaparece la banda correspondiente al estiramiento del enlace carbono-oxígeno de grupo carbonilo en 1706 cm^{-1} de 2,6-diacetilpiridina y aparece una banda a 1637 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del doble enlace carbono-nitrógeno imino del ligando 1. El espectro de $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) muestra las siguientes señales: 2,0 ppm (s, 12H) asignados a los protones de los grupos metilos en posición 2 y 6 de la trimetilanimilina; 2,22 ppm (s, 6H) de los grupos metilos en posición 4 de la trimetilanimilina; 2,28 ppm (s, 6H) asignados a los grupos metilos de la diacetilpiridina; 6,8 ppm (s, 4H) señal asignada a los protones en posición 3 y 5 del anillo bencénico de la anilina; 7,88

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

ppm (t, 1H) asignado al protón en posición 4 en el anillo de la piridina; 8,4 ppm (d, 2H) asignado a los protones en posición 3 y 5 en el anillo de la piridina

La síntesis de 2,6-diacetilpiridina-bis(bencilimina) ligando 2 se controla por espectroscopia infrarroja, donde se observa la desaparición de la banda correspondiente al estiramiento del enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo a 1706 cm^{-1} de 2,6-diacetilpiridina y la aparición de una banda a 1630 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del doble enlace carbono-nitrógeno de imina de 2,6-diacetilpiridina-bis(bencilimina). El espectro de $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) muestra siguientes señales: 2,53 ppm (s) asignados a los protones de los grupos metilos correspondientes a la diacetilpiridina; 3,86 ppm (s) señal asignada a los protones bencílicos correspondientes a la bencilamina; 7,37 ppm (m) asignado a los protones del anillos aromático de la bencilamina; 7,46 ppm (d) asignado a los protones en posición 3 y 5 en el anillo de la piridina y 8,24 ppm (t) asignado al protón en posición 4 en el anillo de la piridina.

La síntesis del complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(2,4,6-trimetilfenilimino) bicloruro de hierro (II) (complejo 1) fue seguida por espectroscopia de infrarrojo, donde se observa un ligero desplazamiento de la banda de estiramiento del enlace carbono-nitrógeno correspondiente al doble enlace nitrógeno carbono desde $1637,37$ hasta $1633,35\text{ cm}^{-1}$, debido al cambio en el orden de enlace del nitrógeno como producto de la coordinación con el centro metálico. El ensanchamiento de esta banda en el espectro del complejo 1 también corresponde con la formación del complejo. En el espectro de resonancia paramagnética electrónica se observa la ausencia de señal y como esta técnica se fundamenta en la resonancia de los electrones desapareados del centro metálico del complejo con el campo magnético inducido, se puede asumir que en esta estructura el centro metálico es diamagnético. Al ser un complejo pentacoordinado tiene dos formas geométricas posibles: pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal. Al ordenar los electrones para un entorno pentacoordinado para un d^6 , que es caso del Fe^{2+} , se obtiene que la única geometría que coincide con la ausencia de señal en una resonancia paramagnética es la pirámide de base cuadrada. Por esto se supone que la distribución espacial de este complejo es de una pirámide de base cuadrada.

La síntesis del complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(bencilimino) bicloruro de hierro (II). (Complejo 2) fue seguida por espectroscopia infrarroja, donde se observa un ensanchamiento de la banda de estiramiento del enlace carbono-nitrógeno correspondiente a enlace imino, debido a formación del enlace dativo hacia el centro metálico. El espectro de resonancia

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

paramagnética electrónica muestra señales centradas en $g = 2,00003$ correspondientes a la presencia de electrones desapareados que se acoplan con el campo magnético inducido, por lo que el metal en el complejo debe ser paramagnético. Al ordenar los electrones para un entorno pentacoordinado para un d^6 , que es caso del Fe^{2+} , se sugiere que este complejo tiene una configuración espacial de bipirámide trigonal.

Las reacciones de polimerización de monómeros polares se representan en la Tabla 1. Se puede observar que el complejo 1 presenta mejor actividad hacia la polimerización de MMA que para el EA a 26°C. Por otro lado, el complejo 2 no presenta actividad a 26°C y presenta actividad hacia ambos monómeros a 60°C.

Tabla 1. Reacciones de polimerización de monómeros acrílicos.

Complejo	Monómero	Al/Fe	T °C	G g polímero obtenido	Actividad $\frac{g \text{ polímero}}{mol \text{ catbar}}$
1	EA	50	26	0,0503	104
		500		0,0093	19
	MMA	500		0,3924	818
	EA	50	60	0,0208	43
		500		0,0457	95
		MMA		500	0,0691
2	EA	500	26	-	-
	MMA			-	-
	EA		60	0,1499	312
	MMA			0,0632	132

EA: acrilato de etilo, MMA: metacrilato de metilo. Todas las reacciones tienen 24 horas de duración.

En la Tabla 2 se presentan las reacciones de homopolimerización de etileno y su copolimerización con MMA. El complejo 1 presenta una actividad para la polimerización del etileno que aumenta a medida que se incrementa la reacción Al/Fe. Por otro lado se observa una disminución de la actividad al aumentar la temperatura, posiblemente debido a la descomposición del complejo catalítico. En la relación de copolimerización a 60°C, se observa que el complejo presenta una buena actividad, en comparación con las reacciones de homopolimerización bajo las mismas condiciones.

En cambio el complejo 2 presenta poca actividad para la homopolimerización de etileno, estos resultados concuerdan con lo reportado por *Icaro* [4], quien reporta que la

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

actividad del catalizador tipo diimina aumenta al incrementarse el volumen de los sustituyentes de la imina.

Tabla 2. Homopolimerización de etileno y su copolimerización con MMA.

Monómero	Complejo	Al/Fe	T/°C	gramos polímero obtenido	Actividad $\frac{g \text{ polímero}}{molcathbar}$	tiempo
Et	1	50	26	13,4470	33618	1
		500		30,9673	77418	
		50	60	3,9355	9839	
		500		3,1073	7768	
	2	1000	26	0,0077	19	
		500	60	0,0033	8	
Et-MMA	1	500	28	3,0484	318	24
			60	11,3923	1187	

En la Tabla 3 se presenta los resultados del análisis térmico. Los datos para el punto de fusión se obtienen a partir del segundo calentamiento y los del punto de cristalización se obtienen del enfriamiento. Se puede observar que los polietilenos obtenidos presentan puntos de fusión 125°C, lo que significa que se ha obtenido un polietileno ramificado en comparación con el polietileno obtenido a 26°C y una atm de presión.

Tabla 3. Análisis térmico de muestras de polietileno sintetizado con complejo 1.

Al/Fe	Temperatura °C	Actividad $\frac{kg \text{ polímero}}{molcathbar}$	Punto de cristalización(°C)	Punto de fusión (°C)	% de cristalinidad
50	26	34	107,3	125,2	67
100		8	-	132,3	55
500		78	105,6	122,7	56
50	60	10	106,8	125,2	67
500		8	106,8	94,8 y 116,0	-

Tiempo de reacción: 1 hora. Al/Fe: relación de MMAO.

Estos resultados se pueden explicar a través del mecanismo de “cadena caminante”

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

propuesto por Brookhart [5], el cual se observa al aumentar la presión de etileno, la temperatura de reacción y la relación de MMAO. Este mecanismo con sistemas de ligandos voluminosos exhibe una barrera de inserción más baja. El incremento del volumen estérico del sustituyente aril del ligando diimina conduce a un incremento en la energía del estado fundamental de la especie en estado inactivo relativo al estado de transición en la inserción migratoria en especies de metales de transición tardíos [6]. En consecuencia la baja barrera de inserción migratoria fue esperada con sustituyentes voluminosos diimínicos.

En la Figura 3 se muestra una ampliación de la zona entre 1.300 y 1.400 cm^{-1} de los espectros de FTIR realizados a los distintos polietilenos sintetizados con el complejo 1. En los espectros correspondientes a las polimerizaciones a baja relación de MMAO ($\text{Al/Fe} = 50$) se observa la ausencia de una señal al 1.370 cm^{-1} y presencia de dos señales a 1.346 y 1.349 cm^{-1} , lo que corresponde según Gulmine [7] a un polietileno lineal.

En cambio, los polietilenos sintetizados con mayor relación de MMAO tienen una banda a 1.370 cm^{-1} que corresponde a polietileno ramificado, por lo tanto el aumento de la relación de MMAO tiene como consecuencia el aumento de ramificaciones en el material sintetizado. Por otro lado, se observa que al aumentar la temperatura a 60°C y manteniendo una relación de $\text{Al/Fe} = 500$ el número de ramificaciones aumentan.

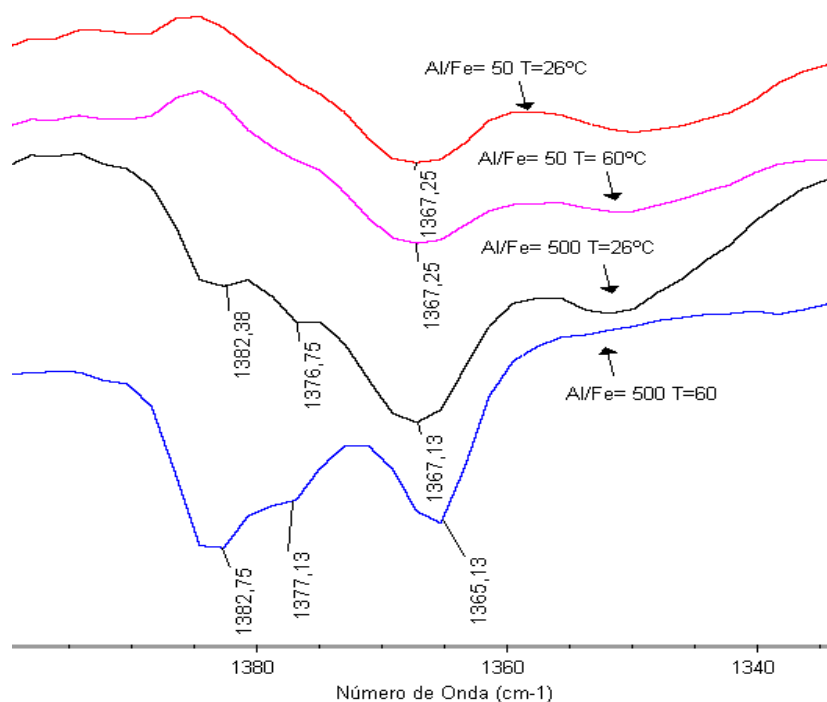


Figura 3. Ampliación de espectros de FTIR de polietileno sintetizado con el complejo 1.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Como conclusión el complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(2,4,6-trimetil fenil imino) hierro (II) bicloruro al activarse con MMAO es capaz de catalizar reacciones de homopolimerización de MMA y EA, al igual que su copolimerización con etileno. Además este complejo presenta una actividad que aumenta a medida que se incrementa la reacción Al/Fe en la homopolimerización de etileno. En cambio el complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(bencilimino) hierro (II) bicloruro, activado con altas relaciones de MMAO solo es capaz de la homopolimerización de EA y MMA resultando trazas en la homopolimerización del etileno.

Agradecimientos. Los autores de este trabajo agradecen al CDCH de la UCV por su apoyo a través del proyecto B03-00-6059-2005.

BIBLIOGRAFÍA

1. Francis C, Brookhart M, White P, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4746 (1996)
2. Abu-Surrah A, Rieger B, *Angew. Chem., Int.*, **35(21)**, 1996. Edición inglesa
3. Novak B, Boffa L, *Chem Rev.*, **100**, 1479 (2000)
4. Icaro P, Ulf S, *J. Molecular Catálisis A: Chemical*, **211**, 55 (2004)
5. Jonson L, Killian C, Brookhart M, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995)
6. Alobaidi F, Zhibin Ye, Shiping Zhu, *Polymer*, **45**, 6823 (2004)
7. Gulmine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L, *Polymer Testing*, **21**, 557 (2002)