

# CAPÍTULO 4

## Síntesis de polímeros por polimerización en cadena iónica y coordinativa

*M. Susana Cortizo*

El presente capítulo describe los conceptos más importantes de las polimerizaciones iónicas y por coordinación. Dado que ambos tipos de reacciones involucran mecanismos en cadena, cada uno de ellos con sus propias particularidades, se tratan de manera conjunta.

La polimerización iónica es un tipo de polimerización en cadena que se lleva a cabo iniciada por una especie activa iónica (catiónica o aniónica). Como se indicó en el capítulo anterior, casi todos los monómeros sufren polimerización radical, pero las polimerizaciones iónicas son altamente selectivas. La polimerización catiónica está limitada a aquellos monómeros con **sustituyentes dadores de electrones** tales como alcoxi, fenilo, vinilo y 1,1-dialquilo mientras que las polimerizaciones aniónica tienen lugar con monómeros que poseen **grupos atractores de electrones** tales como nitrilos, carboxilo, fenilo y vinilo. También ocurren sobre monómeros cíclicos que incluyen grupos polares. La selectividad de la polimerización iónica se debe a requerimientos muy estrictos necesarios para la estabilización de las especies iónicas en propagación. Por este motivo el uso comercial de polimerización iónica es limitado, en comparación con la polimerización radicalaria.

Las polimerizaciones iónicas están caracterizadas por una amplia variedad de modos de iniciación y terminación. A diferencia de la polimerización radical, la etapa de terminación en las polimerizaciones iónicas nunca involucra reacciones bimoleculares entre dos cadenas de polímero en propagación, dado que una reacción bimolecular entre dos especies de igual carga sería imposible. En su lugar la etapa de terminación es unimolecular o por transferencia al monómero o al solvente. Las reacciones que transcurren en ausencia completa de la etapa de terminación se conocen como **polimerizaciones "living"**. En estos casos las cadenas pueden extenderse por la adición de otro monómero, lo que permite la obtención de copolímeros en bloque.

También debe considerarse que en las polimerizaciones iónicas convencionales (no living) las especies iónicas iniciadoras deben estar estabilizadas por efectos de solvatación y llevarse a cabo a bajas temperaturas, para ser capaces de iniciar la polimerización a una velocidad razonable. Por ello se utilizan solventes de baja o media polaridad, donde las especies iónicas no están libres sino formando un par iónico estrechamente unido (*gegen ion*).

# Polimerización catiónica

## Mecanismo de reacción sobre alquenos

Similarmente a la polimerización radical en cadena, la polimerización catiónica ocurre a través de tres etapas de reacción: Iniciación, propagación y terminación, las cuales se describirán a continuación.

### Iniciación

La formación de la especie activa catiónica, iniciadora de la reacción puede llevarse a cabo a partir de diferentes catalizadores: ácidos póricos o ácidos de Lewis.

Cuando se utilizan **ácidos póricos**, la etapa de iniciación ocurre por protonación del alqueno:

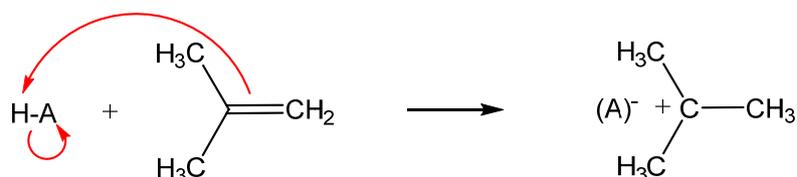


Figura 4.1: Mecanismo de iniciación catiónica mediante un catalizador ácido pórico.

Una condición importante en la selección de este tipo de iniciador es que el anión del ácido no sea un nucleófilo fuerte, porque en ese caso se produciría una reacción sobre la olefina protonada dando lugar a una reacción típica de adición al doble enlace (formación de unión covalente):

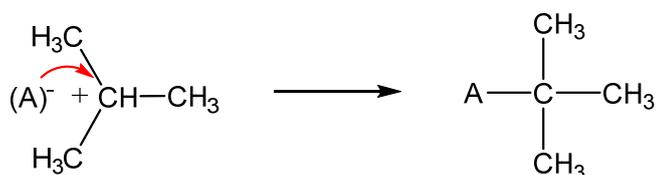
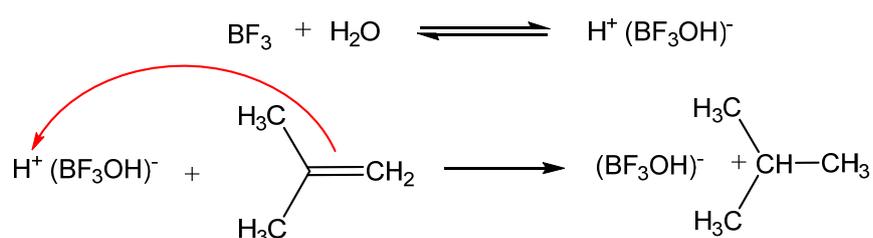


Figura 4.2: Reacción de adición de la especie nucleofílica al carbocation.

Por este motivo los hidrácidos están excluidos ya que el carácter nucleofílico del ión haluro (X<sup>-</sup>) es muy elevado, así los ácidos fuertes como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> son los más utilizados. Se acostumbra representar al anión del ácido entre paréntesis y cercano al carbocation para indicar que ellos no están en forma libre sino como par iónico estrechamente unido. Los pesos

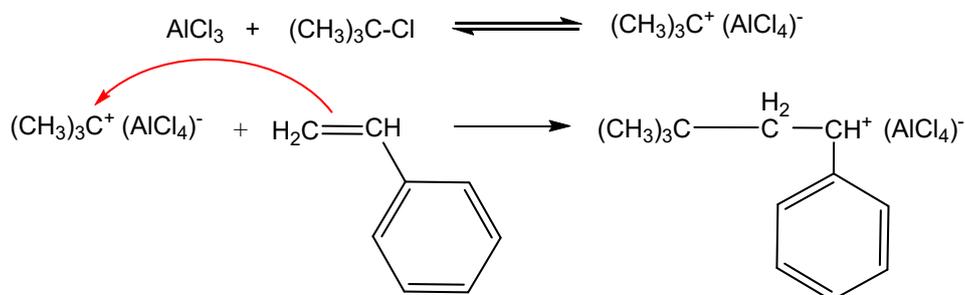
moleculares de los productos obtenidos empleando este tipo de catalizadores es más bien bajo y aquellos sintetizados a partir de hidrocarburos encuentran aplicaciones comerciales como gasolinas, combustibles diesel, lubricantes y otros productos.

El uso de ácidos de Lewis como catalizadores para la obtención de especies activas catiónicas es el más extendido y permite obtener polímeros de altos pesos moleculares. Entre los más utilizados se pueden mencionar  $\text{Cl}_3\text{Al}$ ,  $\text{F}_3\text{B}$ ,  $\text{Cl}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  y  $\text{Br}_4\text{Ti}$ , así como sus derivados organometálicos tales como  $\text{AlRCl}_2$  o  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ . Las reacciones se llevan a cabo a bajas temperaturas y empleando solventes tales como tetrahidrofurano, diclorometano, pentano, entre otros. Frecuentemente los ácidos de Lewis usados en estas polimerizaciones necesitan un **donor de protones**, tales como agua, alcoholes o ácidos carboxílicos o bien un **donante de carbocation**, tal como los haluros de alquilo. Estos donantes se designan como **iniciador**, mientras el ácido de Lewis es el **coiniciador** (o catalizador) [Kennedy, 1982]. De esta manera el **sistema iniciador** está compuesto por **iniciador-coiniciador** los cuales reaccionan entre sí para formar un **complejo iniciador-coiniciador** que se adicionan a la primera molécula de monómero para iniciar la cadena. En el caso de usar un donante de protones, la reacción de iniciación es la siguiente:



**Figura 4.3:** Mecanismo de iniciación catiónica empleando un ácido de Lewis.

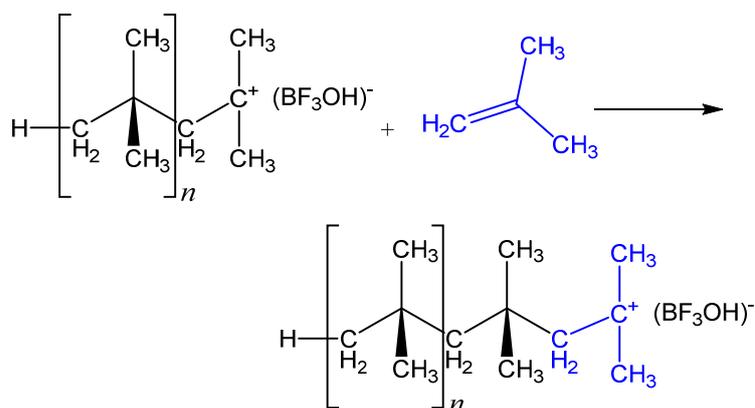
Si se utiliza un donante carbocatiónico, la iniciación se puede representar de la siguiente manera:



**Figura 4.4:** Mecanismo de iniciación catiónico empleando un agente donante de carbocation.

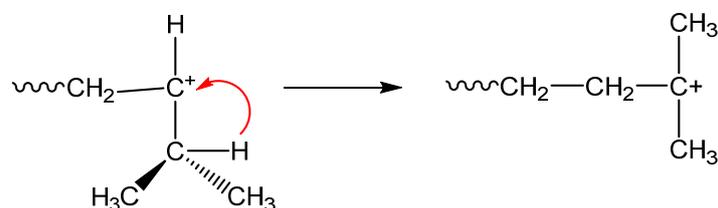
## Propagación

La etapa de propagación de la polimerización catiónica ocurre a partir del **par iónico iniciador** (ión carbonio y su contraión negativo) por adiciones sucesivas al monómero, en las cuales pueden considerarse que cada adición ocurre a través de la inserción del monómero entre el ión carbonio y su contraión negativo:



**Figura 4.5:** Mecanismo de propagación de la cadena carbocatiónica.

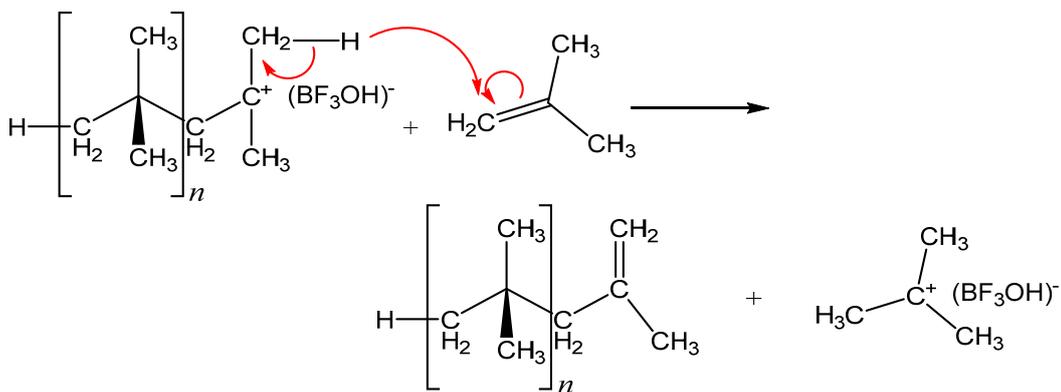
La reacción de propagación algunas veces se ve complicada por la aparición de reacciones laterales de reordenamiento intramolecular, las cuales son muy conocidas en la química orgánica. La extensión del reordenamiento durante la propagación catiónica dependerá de las estabildades relativas de los iones en propagación y del ion carbonio reordenado así como de las velocidades relativas de ambas reacciones. Tales reordenamientos se han observado en la polimerización catiónica de 3-metil-1-buteno en cuya etapa de propagación se genera un carbocation más estable, como se indica a continuación:



**Figura 4.6:** Mecanismo de reordenamiento de cadena macrocatiónica.

## Terminación y transferencia de cadena

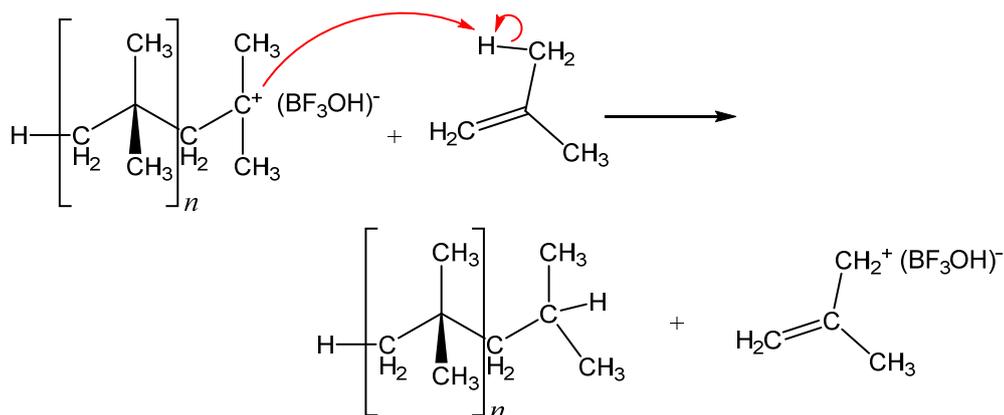
Las reacciones de **transferencia de cadena** son las más comunes que conducen al cese del crecimiento de la cadena en propagación. Una de ellas es la **transferencia al monómero**, que ocurre por transferencia de un protón  $\beta$  de la especie en propagación hacia el monómero, con la consiguiente formación de una insaturación terminal en la molécula de polímero:



**Figura 4.7:** Mecanismo de terminación por transferencia de cadena al monómero.

En esta reacción el par iónico iniciador se regenera y así podría re-iniciar la polimerización, por lo cual la cadena cinética no termina.

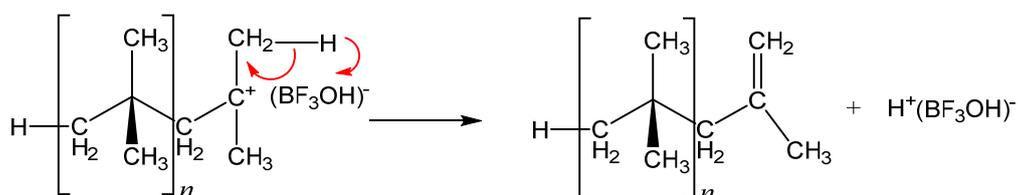
También puede ocurrir otro tipo de transferencia de cadena al monómero por abstracción de un ion hidruro por parte de la especie en propagación:



**Figura 4.8:** Mecanismo de terminación por transferencia de cadena al monómero mediante abstracción de ion hidruro.

Ambos tipos de reacciones de transferencia de cadena al monómero son cinéticamente indistinguibles pero una produce una cadena con una insaturación final mientras que la otra da lugar a un extremo del polímero, saturado.

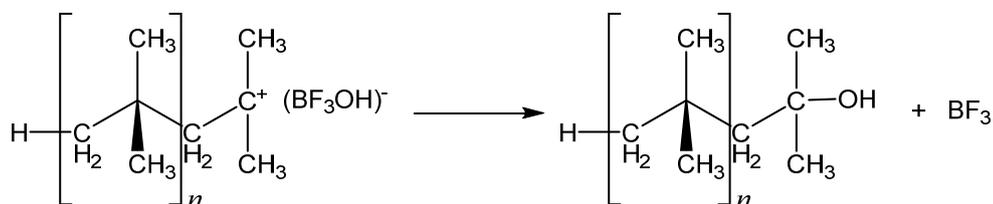
La terminación también puede tener lugar por reordenamiento del par iónico en propagación, reacción que se conoce como **terminación espontánea** o **transferencia de cadena al contraíón** y puede representarse de la siguiente manera:



**Figura 4.9:** Mecanismo de terminación por transferencia de cadena al contraíón.

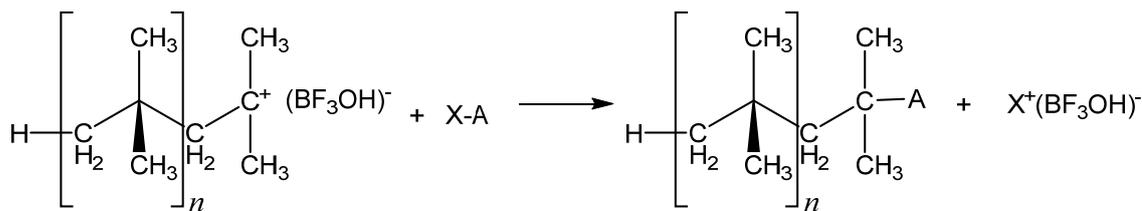
Así, el complejo original iniciador-coiniciador se regenera por expulsión del par iónico y la molécula de polímero queda con una insaturación terminal.

Otro proceso de terminación puede ocurrir mediante la **terminación por combinación** del ión carbonio en propagación con su contraíón o con algún fragmento aniónico del mismo. Estas especies son suficientemente nucleófilas como para que se forme una unión covalente:



**Figura 4.10:** Mecanismo de terminación por combinación.

Finalmente debe considerarse que muchas sustancias presentes en el medio de reacción tales como solventes, impurezas o bien sustancias agregadas expreso pueden actuar como **agentes de transferencia** y conducir a un proceso de terminación del macrocatión en propagación por formación de un enlace covalente con algún fragmento negativo:



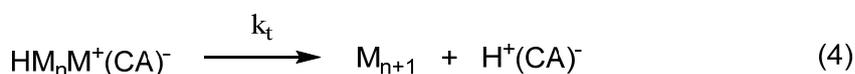
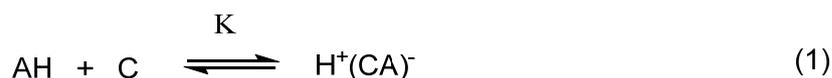
**Figura 4.11:** Mecanismo de terminación de cadena mediante un agente de transferencia (X-A).

Debido a este tipo de reacciones cuando compuestos como el agua, alcoholes, ácidos, anhídridos, ésteres, éteres y aminas (representados antes como X-A) se encuentran en suficiente concentración en la polimerización, dicha reacción puede transformarse en el modo más importante de terminación.

## Cinética de la polimerización catiónica

La cinética de este tipo de polimerizaciones puede describirse en base a los mecanismos de las reacción previamente descritas, que se plantean a continuación en forma general, en las que se debe tener en cuenta el modo particular de terminación involucrado.

En el caso de un proceso de *terminación unimolecular* ya sea por reordenamiento del par iónico en propagación o combinación del ión carbonio con su contraión, el esquema cinético para las etapas de iniciación (1 y 2), propagación (3) y terminación (4), puede representarse mediante las siguientes ecuaciones:



**Figura 4.12:** Esquema general de las etapas de la polimerización catiónica con terminación unimolecular.

Donde AH, C y M representan al iniciador, coiniador y monómero, respectivamente; mientras que K es la constante de equilibrio para la formación del complejo iniciador-coiniador y  $k_i$ ,  $k_p$  y  $k_t$  las constantes cinéticas para las etapas correspondientes.

La derivación de las expresiones de velocidad para esta polimerización se realiza de manera análoga a la vista en polimerización radical. Por lo tanto, considerando a (2) la etapa lenta de la iniciación, las velocidades de iniciación, propagación y terminación, estarán dadas por:

$$R_i = K k_i [C][AH][M] \quad (4-1)$$

$$R_p = k_p [HM^+(CA)^-][M] \quad (4-2)$$

$$R_t = k_t [HM^+(CA)^-] \quad (4-3)$$

donde  $[HM^+(CA)^-]$  es la concentración total de todos los pares iónicos en propagación.

Suponiendo un estado estacionario para las concentraciones de las especies en propagación, y teniendo en cuenta la condición de estado estacionario ( $R_i = R_t$ ), obtenemos:

$$[HM^+(CA)^-] = \frac{K k_i [C][AH][M]}{k_t} \quad (4-4)$$

La cual al ser introducida en la ecuación de velocidad de polimerización, da:

$$R_p = \frac{K k_i k_p [C][AH][M]^2}{k_t} \quad (4-5)$$

En este caso el grado de polimerización promedio en número ( $DP_n$ ) viene dado por:

$$DP_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_t} \quad (4-6)$$

Por otro lado, si la terminación ocurre mediante una **reacción bimolecular**, por transferencia de cadena al monómero, la ecuación general para la etapa de terminación se puede representar de la siguiente manera:



**Figura 4.13:** Esquema general de la etapa de terminación bimolecular.

En este caso la concentración de  $[HM^+(CA)^-]$  está dada por:

$$[HM^+(CA)^-] = \frac{K k_i [C][AH]}{k_{tM}} \quad (4-7)$$

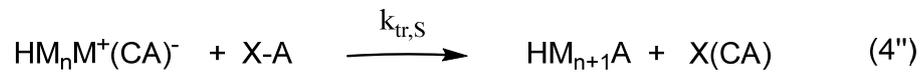
A partir de esta, es posible demostrar que la velocidad de polimerización y el grado de polimerización promedio en número quedan expresados mediante las siguientes ecuaciones:

$$R_p = \frac{K k_i k_p [C][AH][M]}{k_{tM}} \quad (4-8)$$

$$DP_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_t} = \frac{1}{T_M} \quad (4-9)$$

donde  $T_M$  es la constante de transferencia de cadena al monómero.

Cuando la etapa de terminación ocurre mediante una reacción de transferencia de cadena a algún agente de transferencia (S o X-A), entonces la reacción general será:



**Figura 4.14:** Esquema general de la etapa de terminación mediante agente de transferencia (X-A).

Y a partir de esta, la concentración del macrocación en propagación queda establecida por la siguiente ecuación:

$$[HM^+(CA)^-] = \frac{K k_i [C][AH][M]}{k_{tr,S} [S]} \quad (4-10)$$

A partir de la cual la velocidad y el grado de polimerización están dados por:

$$R_p = \frac{K k_i k_p [C][AH][M]^2}{k_{tr,S} [S]} \quad (4-11)$$

$$DP_n = \frac{k_p [M]}{k_{tr,S} [S]} = \frac{[M]}{T_S [S]} \quad (4-12)$$

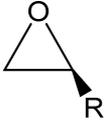
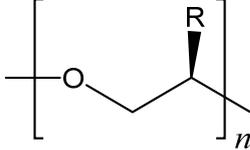
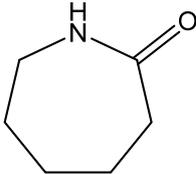
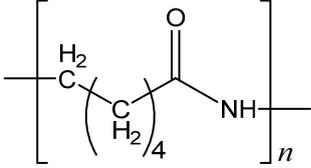
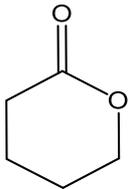
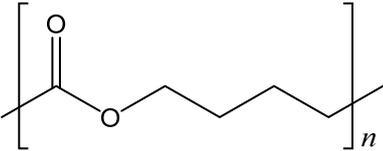
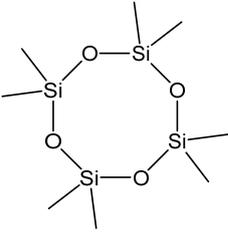
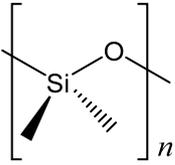
donde  $T_S$  es la constante de transferencia de cadena al agente de transferencia de cadena.

Las expresiones cinéticas para la velocidad de polimerización que acabamos de indicar, resaltan una diferencia muy significativa entre la polimerización catiónica y la radical. Las polimerizaciones mediadas por radicales exhiben una dependencia de  $\frac{1}{2}$  de  $R_p$  respecto a  $R_i$  (o  $[I]$ ), mientras que en las polimerizaciones catiónicas la dependencia de  $R_p$  con  $R_i$  es de primer orden. Esta diferencia en las cinéticas de polimerización entre los dos tipos de mecanismos es consecuencia de sus diferentes modos de terminación. Por otro lado, mientras que la terminación es de segundo orden respecto a las especies que se propagan en la polimerización radical, solo es de primer orden en la polimerización catiónica.

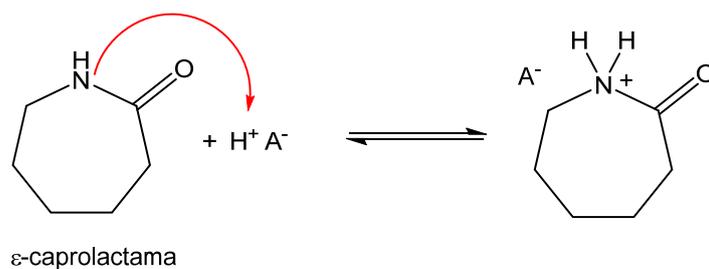
## **Mecanismo de reacción sobre monómeros cíclicos: Polimerización catiónica por apertura de anillo**

La polimerización por apertura de anillo es un método de polimerización importante que ha cobrado relevancia en el caso de algunos compuestos cíclicos de importancia comercial, tales como epóxidos y otros éteres cíclicos, amidas (lactamas), esterres (lactonas) y siloxanos entre otros. Para algunos monómeros cuyas estructuras se presentan en la Tabla 4.1, la facilidad de polimerización depende de la reactividad del grupo funcional y tamaño del anillo, así como del catalizador usado, siendo los anillos de 3,4 y 7-11 miembros los más reactivos. Las condiciones de polimerización frecuentemente son similares a las empleadas para llevar a cabo las polimerizaciones catiónicas de monómeros insaturados.

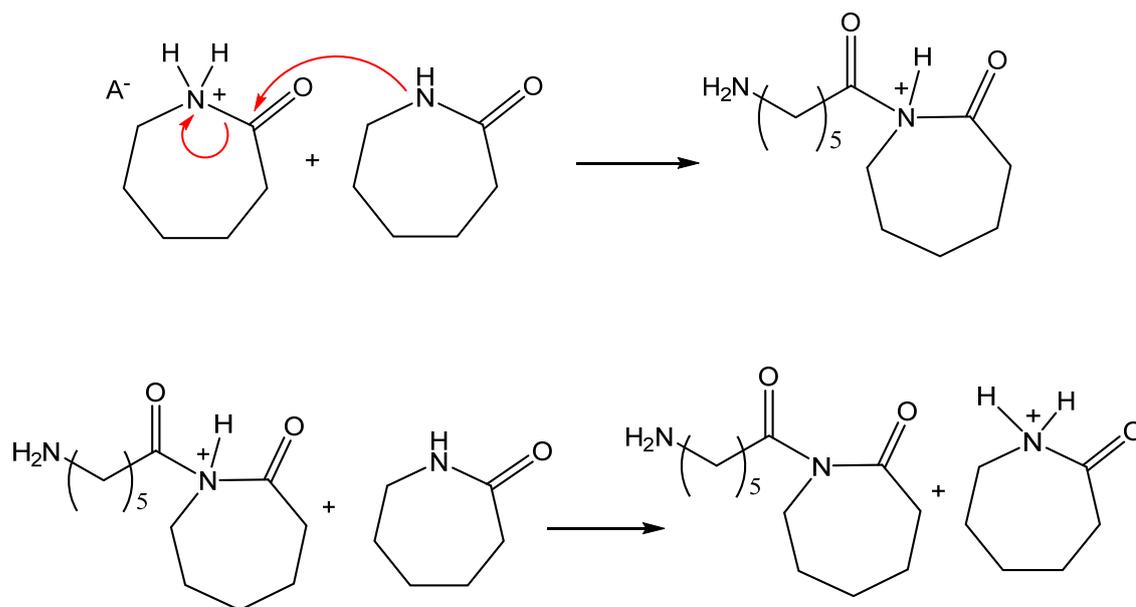
**Tabla 4.1** Ejemplos representativos de monómeros cíclicos que polimerizan vía catiónica

Tipo de monómero	Ejemplo de monómero	Polímero
<b>Éter cíclico</b>	 Alquilepoxido	 Poliéter
<b>Lactama</b>	 ε-caprolactama	 Poli-ε-caprolactama
<b>Lactona</b>	 δ-valerolactone	 Poli-δ-valerolactona
<b>Siloxano</b>	 Octametilcyclotetrasiloxano	 Polidimetilsiloxano

Como ejemplo, se muestra el mecanismo propuesto para la polimerización catiónica de ε-caprolactama. En primer lugar ocurre la protonación de la lactama para dar lugar al monómero “activado”:



**Figura 4.15:** Mecanismo de iniciación catiónica sobre  $\epsilon$ -caprolactama



**Figura 4.16:** Mecanismo de propagación catiónica de  $\epsilon$ -caprolactama

En este mecanismo tanto la etapa de iniciación como la de propagación implican el ataque nucleofílico del N del monómero sobre el carbonilo de la lactama, como se presenta en la Figura 4.15. Si bien en este caso, de catálisis ácida, el N es menos nucleofílico que en una catálisis básica, este efecto se ve compensado por el mayor carácter electrofílico del carbonilo debido a la protonación del N.

## Polimerización aniónica

### Mecanismo de reacción sobre alquenos

El desarrollo de la polimerización aniónica “living” se basa en los trabajos seminales de M. Szwarc, que han permitido la obtención de macromoléculas “telequéricas” (con diversos grupos funcionales finales), copolímeros en bloque y polímeros con variadas arquitecturas [Szwarc, 1956]. Como se indicó previamente este tipo de polimerizaciones es altamente selectiva respecto a la naturaleza del monómero, siendo favorecida para monómeros que contienen grupos

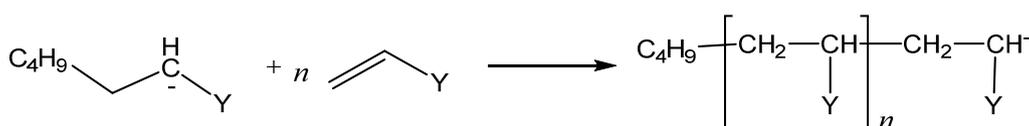
atractores de electrones, los cuales pueden estabilizar bien al macroanión en propagación. Otros requerimientos de la polimerización aniónica son la alta pureza de monómeros, iniciadores y solventes, ya que cualquier impureza (tales como trazas de agua o alcoholes) podrían destruir al macroanión en propagación, además se trabaja a bajas temperaturas de reacción para facilitar el control de otras reacciones rápidas y suprimir reacciones laterales. La ausencia de reacciones de terminación y transferencia favorecen el carácter “living” de estas reacciones así como la obtención de polímeros con una distribución angosta de pesos moleculares ( $M_w/M_n < 1,1$ ).

Respecto a la etapa de iniciación, esta puede tener lugar por adición de un nucleófilo al doble enlace C=C o por una reacción de transferencia electrónica. Entre los iniciadores nucleofílicos, son posibles de utilizar amiduros metálicos, tales como  $\text{NaNH}_2$  o  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , alcóxidos, hidróxidos, nitrilos, así como compuestos organometálicos tales como  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  y reactivos de Grignard (como por ejemplo  $\text{PhMgBr}$ ). En estos casos la etapa de iniciación involucra la adición de la especie nucleofílica sobre el monómero, tal como se representa a continuación:



**Figura 4.17:** Mecanismo de iniciación aniónica mediante un compuesto organometálico de litio.

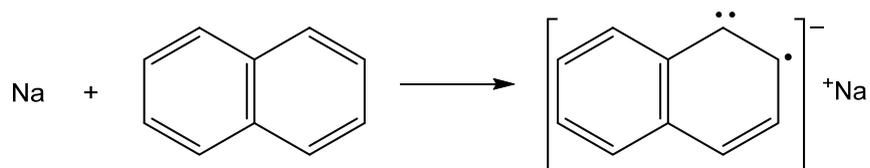
donde Y puede ser  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$ , entre otros. Luego la cadena se propaga por incorporación de más monómero:



**Figura 4.18:** Mecanismo de propagación de la cadena aniónica.

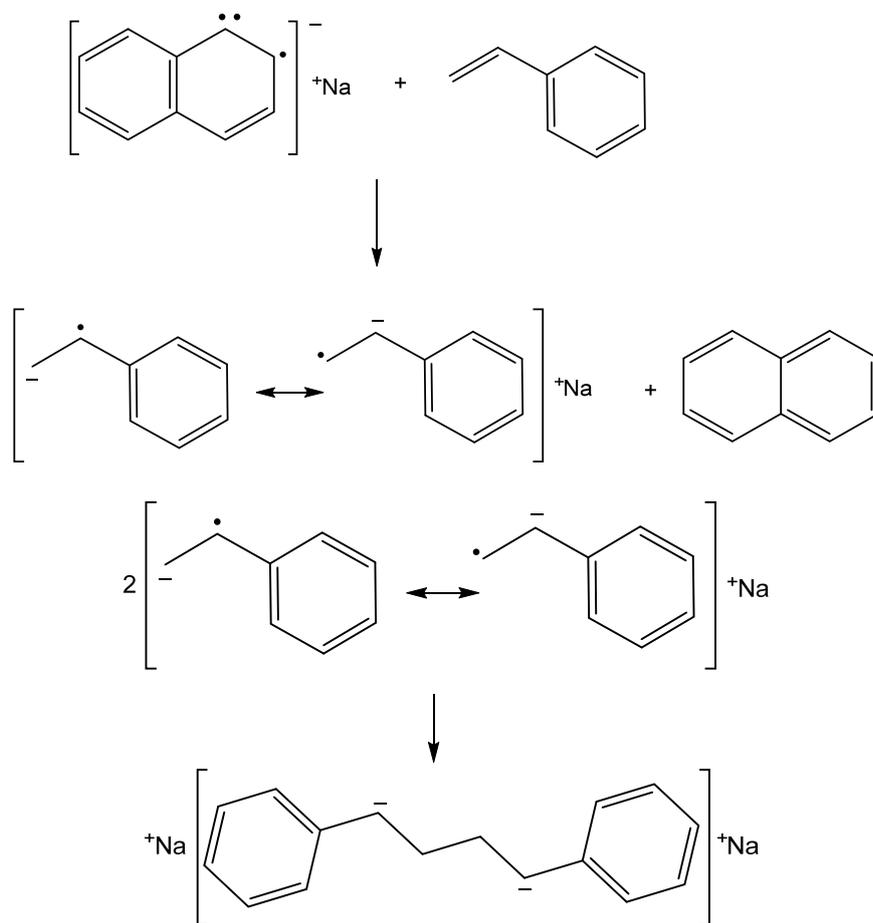
Dado que este tipo de polimerizaciones se caracterizan por el carácter “living” de la especie en propagación, el cese del crecimiento del macroanión se logra por agregado expreso de alguna especie que exhiba carácter ácido débil. Por lo general se suele agregar metanol, que es miscible con el medio de reacción generalmente empleado.

Entre los iniciadores más utilizados para iniciar la polimerización aniónica por transferencia electrónica se puede mencionar el sistema sodio/naftaleno, que genera un anión radical como especie reactiva inicial:



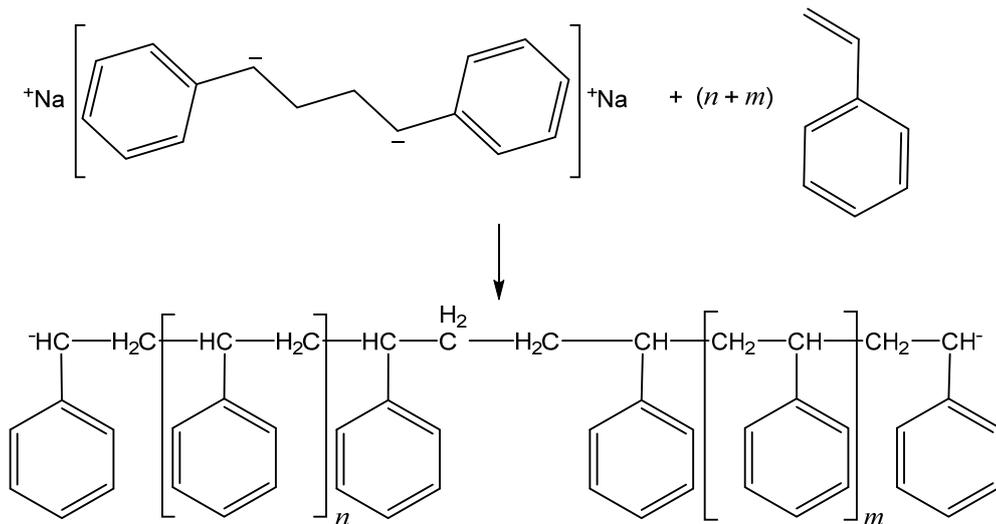
**Figura 4.19:** Formación del iniciador aniónico empleando un sistema redox.

Este sistema se ha utilizado en la polimerización aniónica de estireno, en la cual el anión-radical naftaleno (de color verde) transfiere un electrón al monómero para formar el anión radical estirilo que se dimeriza generando un dianión (de color rojo oscuro) con formación del carbanión más estable (de las 2 posibles estructuras de resonancia, la que contiene la carga negativa en posición  $\alpha$  al fenilo):



**Figura 4.20:** Mecanismo de iniciación aniónica sobre el monómero estireno empleando el sistema Na/naftaleno.

El dianión sufre propagación aniónica por ambos extremos:



**Figura 4.21:** Mecanismo de propagación del macrodianión.

En ambos tipos de polimerizaciones (iniciada por organometálicos o sistemas redox) el macroanión en propagación “living” continúa activo mucho tiempo de tal manera que la posterior adición de más monómero o de otro monómero diferente permite extender la cadena, generando en este último caso un copolímero en bloque.

La velocidad de polimerización en los sistemas sin terminación usualmente se expresa de una manera muy simple a partir de la velocidad de propagación:

$$R_p = k_p [M^-] [M] \quad (4-13)$$

donde  $[M^-]$  representa la concentración total del macroanión “living” en propagación y  $k_p$  es la constante de velocidad específica para la velocidad de propagación. Estas especies están presentes desde el comienzo de la polimerización debido a que el inicio es muy rápido en comparación con el crecimiento de la cadena. La concentración del macroanión se puede determinar espectrofotométricamente o por agregado de un agente de transferencia apropiado y se ha demostrado que es varios ordenes de magnitud más grande que la concentración de los macrorradicales en propagación en una polimerización radicalaria.

El grado de polimerización promedio en número ( $DP_n$ ) para polímeros “living” está dado simplemente por la relación de las concentraciones de monómero y extremos “living”:

$$DP_n = \frac{[M]}{[M^-]} \quad (4-14)$$

En las condiciones habituales en las que todo el catalizador se transforma rápidamente en el macroanión “living” en propagación, la ecuación anterior queda expresada de la siguiente manera:

$$DP_n = \frac{2[M]}{[C]} \quad (4-15)$$

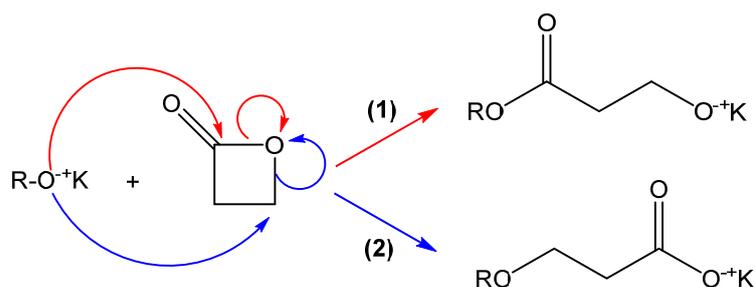
$$\text{o} \quad DP_n = \frac{[M]}{[C]} \quad (4-16)$$

Donde [C] es la concentración del catalizador (iniciador), y dependiendo del modo de iniciación, tendremos una u otra expresión. La primera se aplica a la polimerización iniciada por transferencia electrónica, dado que la molécula de polímero final se origina a partir de 2 moléculas de catalizador. La otra expresión corresponde al caso en que cada molécula de polímero se origina a partir de 1 molécula de catalizador (por ejemplo a partir de BuLi).

### Mecanismo de reacción sobre monómeros cíclicos: Polimerización aniónica por apertura de anillo

Los monómeros cíclicos que pueden polimerizar por un mecanismo aniónico de apertura de anillo son prácticamente los mismos que se mencionaron en la Tabla 4.1, con la excepción de anhídridos y carbonatos cíclicos que no polimerizan vía catiónica.

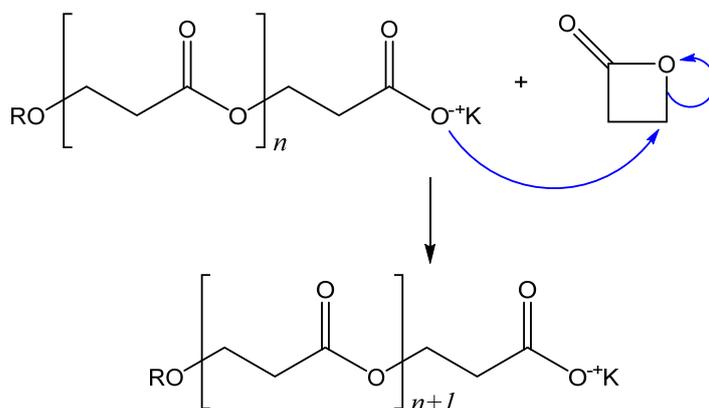
Como ejemplo de polimerización aniónica por apertura de anillo se presenta el mecanismo para la  $\beta$ -propiolactona. En este caso se han usado como iniciadores aniones alcoxilatos o carboxilatos. En general para el caso de anillos asimétricos, existen siempre dos posibilidades para la apertura del anillo, como se indica a continuación.



**Figura 4.22:** Mecanismo de iniciación aniónica de  $\beta$ -propiolactona empleando un alcoxido.

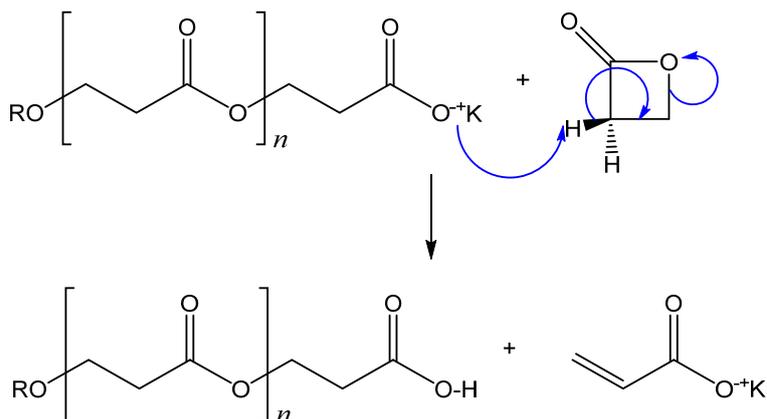
Teniendo en cuenta la estabilidad de los aniones formados, dado que el anión carboxilato es más estable, la ruta indicada en (2) es la preferida, incluso para el caso de las lactonas en las que el ataque nucleofílico tiene lugar en el átomo de carbono menos sustituido. Es decir que el primer mecanismo es desfavorable, por efectos estereoelectrónicos.

La etapa de propagación es simplemente la de extensión de la cadena en propagación por adición de monómero, como se indica a continuación.



**Figura 4.23:** Mecanismo de propagación de la polimerización por apertura de anillo de  $\beta$ -propiolactona.

Dado que la especie aniónica en propagación no solo es nucleofílica, sino también básica, las reacciones de transferencia por abstracción de un  $H^+$  del monómero pueden conducir al cese del crecimiento del macroanión que se propaga, aunque se ha observado que se pueden alcanzar masas molares de hasta 10.000 g/mol.



**Figura 4.24:** Mecanismo de la posible reacción de transferencia por abstracción de un  $H^+$  del monómero.

Este proceso también puede ocurrir por adición de una especie débilmente ácida, tal como alcoholes o agua al final de la reacción.

# Polimerización por coordinación

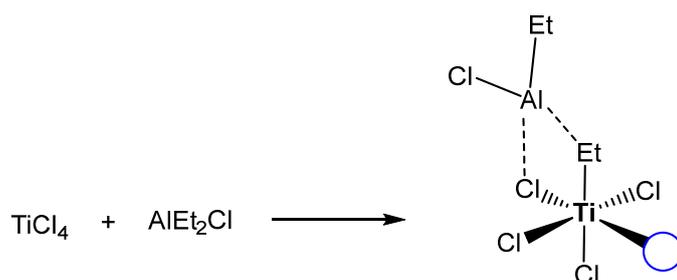
## Catalizadores Ziegler-Natta

La polimerización por coordinación fue ideada por dos científicos, Karl Ziegler y Giulio Natta, quienes ganaron el premio Nobel de Química en 1963. Sus investigaciones ampliaron significativamente las posibilidades en síntesis de polímeros, dado que en muchos casos monómeros como  $\alpha$ -alquenos, cicloalquenos, dienos y alquinos no podían ser polimerizados por otros mecanismos tales como la polimerización en cadena o etapas. Asimismo este tipo de polimerizaciones ha permitido la obtención de polímeros con alta estereoespecificidad.

Los catalizadores desarrollados para estas polimerizaciones pueden ser heterogéneos u homogéneos y se basan en una combinación de complejos metálicos de transición del grupo IV-VIII junto con alquil o hidruros metálicos de los grupos I-III (catalizadores mixtos organometálicos). Entre los más eficientes se destacan las combinaciones entre compuestos como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$  o  $\text{VOCl}_3$  junto con  $\text{AlR}_3$ ,  $\text{AlR}_2\text{X}$  y  $\text{AlHR}_2$ , designados en forma general como catalizador y co-catalizador, respectivamente. La combinación entre ellos ocurre por formación de un complejo organometálico mediante una alquilación del elemento metálico de transición.

Las posibilidades de combinación entre ellos es bastante limitada dado que el sistema catalítico frecuentemente es específico para un dado sustrato. Por ejemplo, los dienos conjugados pueden ser polimerizados por catalizadores que contienen Co o Ni, pero no son eficientes para polimerizar etileno o  $\alpha$ -olefinas.

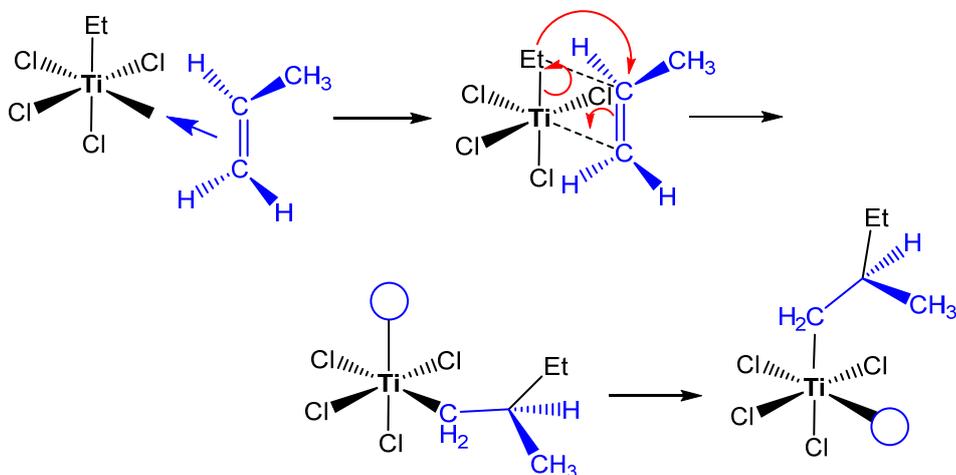
El mecanismo de polimerización se puede describir de manera similar al de una polimerización en cadena, considerando los pasos de iniciación, crecimiento y terminación. Lo primero que ocurre es la alquilación del elemento metálico de transición por el alquil aluminio, como se muestra a continuación:



**Figura 4.25:** *Reacción de alquilación del metal de transición.*

Durante esta reacción se reemplaza un átomo de Cl por un grupo alquílico (etilo en este ejemplo). En la superficie del catalizador algunos de los centros metálicos exhiben sitios vacantes (circulo en azul) lo que es un sitio vacante de coordinación. El átomo metálico constituye el centro catalítico activo.

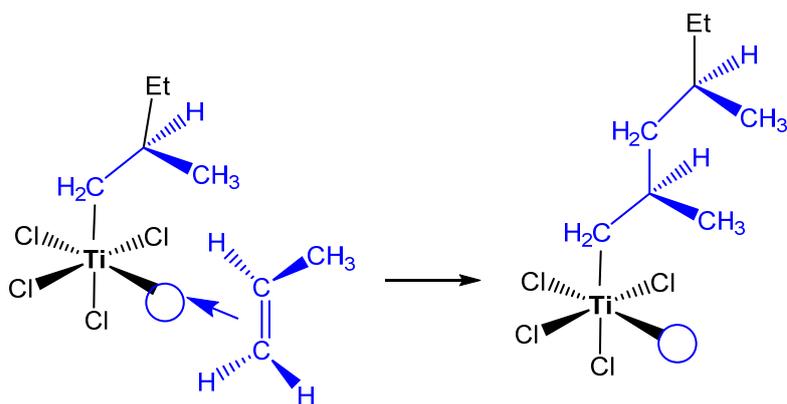
Cuando este complejo reacciona con un alqueno, este aporta sus pares electrónicos  $\pi$ , para coordinar e insertarse en la esfera de coordinación del Ti, a través del orbital d vacante del metal, formando un intermediario de 4 miembros.



**Figura 4.26:** Entrada del monómero a la esfera de coordinación del metal de transición.

Luego se forma un nuevo enlace Ti-C por desplazamiento de los pares electrónicos  $\pi$  y consiguiente ruptura del enlace Ti-Et. La migración de la cadena conduce a una adición *cis* al alqueno, dejando siempre al Ti con un orbital vacante que permitirá la entrada de un nuevo monómero. En el intermediario de 4 miembros se preserva la estereoquímica del alqueno.

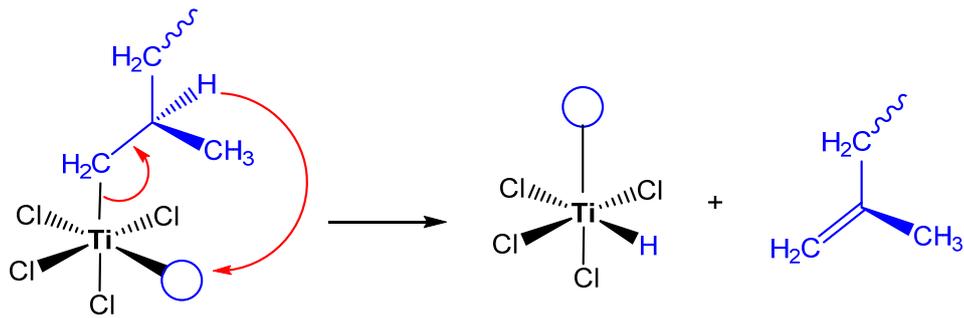
La cadena del polímero crece sobre la superficie del catalizador por sucesivas reacciones de inserción del monómero complejoado y el grupo R originalmente presente en el complejo catalizador-cocatalizador queda como extremo de la cadena.



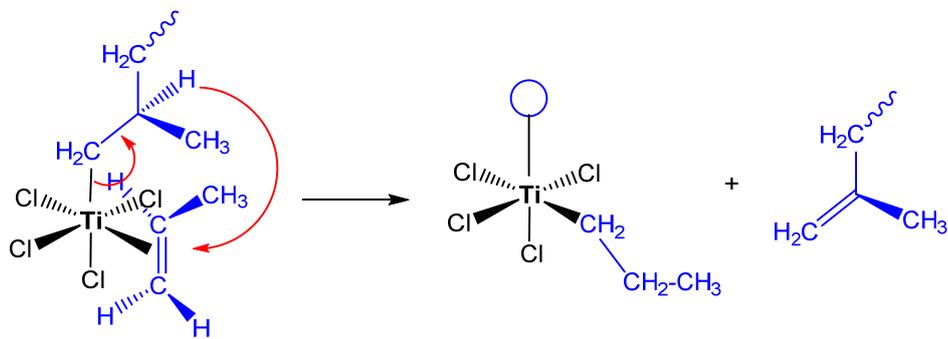
**Figura 4.27:** Crecimiento de la cadena por sucesivas inserciones del monómero a la esfera de coordinación del metal de transición.

La terminación de la cadena puede ocurrir por una reacción de transferencia de un hidruro desde el C en posición  $\beta$  al metal, hacia el centro vacante de coordinación (a) o a una molécula del monómero coordinada (b), como se indica en los siguientes esquemas.

(a)



(b)



**Figura 4.28:** Posibles reacciones de terminación de cadena por transferencia de hidruro.

Estos procesos se designan como *eliminación* o *transferencia de H-β*. El complejo de Ti que se forma sigue siendo activo y puede reiniciar una cadena del polímero por posterior adición del monómero.

Durante este tipo de polimerizaciones el peso molecular del polímero es controlado cinéticamente por la relación entre la velocidad de crecimiento de cadena y la de terminación, de la misma manera que en el caso de la polimerización radical o iónica.

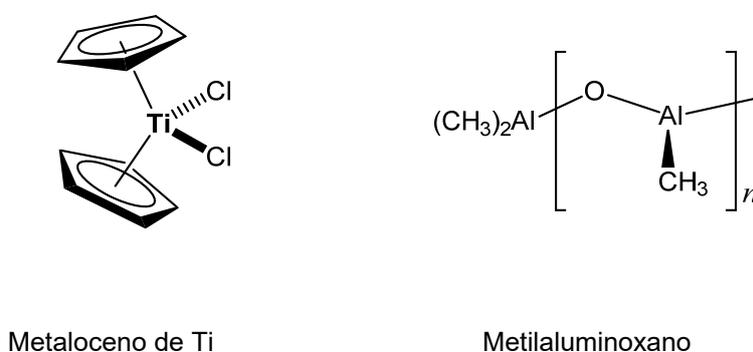
$$\text{Longitud de cadena cinética, } v = \frac{\text{velocidad de inserción alqueno}}{\text{velocidad de eliminación o transferencia H}\beta}$$

Un aumento en la temperatura de la reacción favorece especialmente la velocidad de eliminación o transferencia de H $\beta$  debido a las altas energías de activación de ambas reacciones. El peso molecular puede ser regulado por el agregado de H<sub>2</sub>, dado que este desplaza el enlace Ti-C, de esta manera el crecimiento de la cadena se detiene.

Cuando en lugar de Ti se utilizan catalizadores basados en vanadio, como por ejemplo: Cl<sub>4</sub>V / ClAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, es posible obtener polímeros sindiotácticos.

## Catalizadores homogéneos basados en metallocenos

Ziegler y Natta demostraron que los sistemas catalíticos basados en metallocenos de Ti, tal como el cloruro de bis(ciclopentadienil)titanium, en combinación con cocatalizadores de Al no eran efectivos para polimerizar etileno ni  $\alpha$ -olefinas, pero que la adición de agua aumentaba sustancialmente su actividad catalítica. Esto es debido a una reacción entre el agua y el alquilaluminio que da lugar a un complejo alquilaluminoxano, tal como el metilaluminoxano (MAO). Bajo condiciones de hidrólisis controlada el compuesto orgánico de aluminio forma estructuras oligoméricas del tipo de las indicadas a continuación, las cuales junto con un catalizador metalloceno exhiben alta actividad catalítica y estereoespecificidad [Sinn, 1980]:



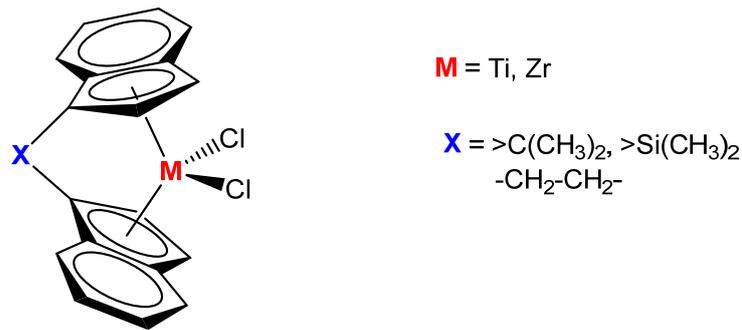
Metaloceno de Ti

Metilaluminoxano

**Figura 4.29:** Estructura química del bis(ciclopentadienil)titanium y del metilaluminoxano (MAO).

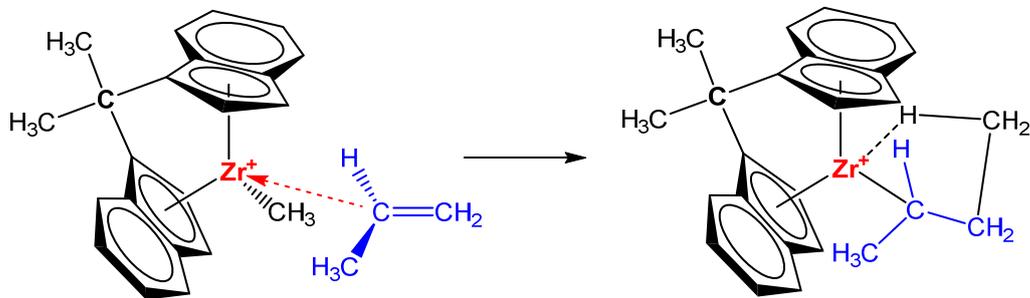
La diferencia más importante de este tipo de catalizadores homogéneos con los heterogéneos, se debe a que estos últimos tienen diferentes tipos de sitios activos lo que da lugar a polímeros polidispersos en masa molar y composición de comonomeros en el caso de los copolímeros. Los catalizadores homogéneos, a pesar de ser mucho más caros, tienen un solo tipo de sitio activo, se designan como catalizadores de sitio único lo que permite obtener polímeros de altos pesos moleculares y baja polidispersidad.

Los catalizadores basados en metallocenos de titanio y zirconio son los más utilizados y exhiben estructuras donde los sistemas aromáticos involucrados están unidos mediante algún tipo de puente, que restringe el movimiento entre ambos sistemas, como se muestra en los siguientes ejemplos.



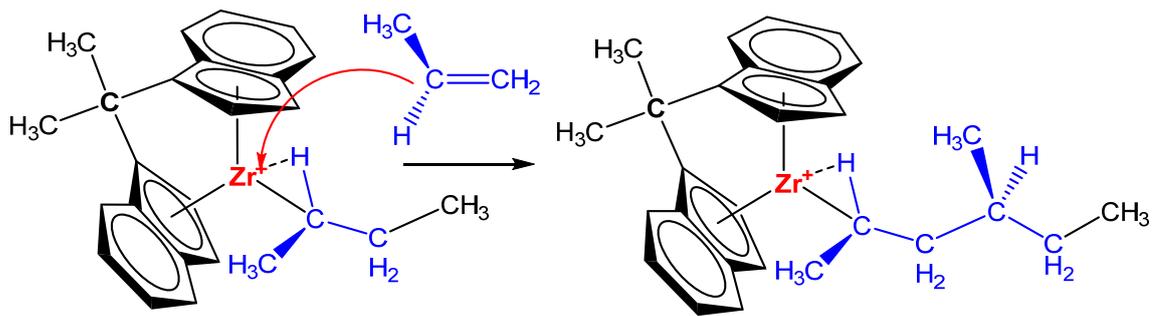
**Figura 4.30:** Estructura genérica de catalizadores basados en metallocenos de titanio y zirconio.

El puente no solo genera una conformación “estereorígida” para el complejo, sino que determina la distancia entre el metal de transición y el ligando ciclopentadienilo. A su vez el ángulo de plegamiento entre los dos sistemas aromáticos condensados influye en la actividad catalítica y en la estereoespecificidad. Durante la polimerización, los ligandos Cl son lábiles y pueden ser reemplazados por los grupos  $-\text{CH}_3$  provenientes del MAO, los cuales a su vez cederán su sitio de coordinación al monómero que va a reaccionar. El monómero, tal como propileno, entra con una orientación específica con el sustituyente metilo lo más alejado posible de los ligandos indenilo, lo que permite la obtención del PP isotáctico.



**Figura 4.31:** Mecanismo de entrada del monómero con orientación estereoespecífica en la coordinación del metal de transición.

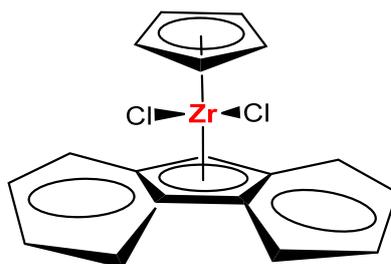
Otro monómero propileno puede aparecer y reaccionar del mismo modo que lo hizo el primero.



**Figura 4.32:** Mecanismo de propagación de la cadena del polímero empleando catalizador de zirconio.

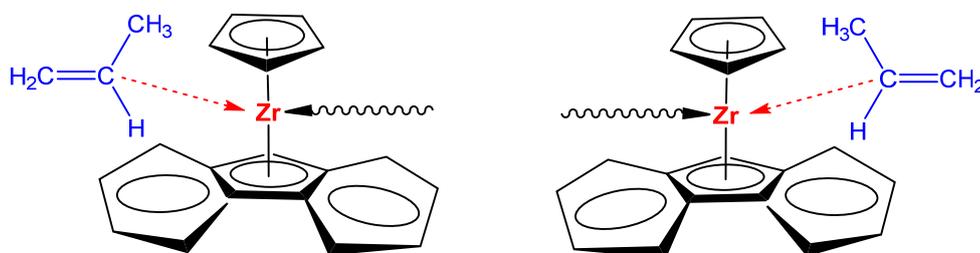
Estas etapas se repiten de modo que el producto final es una cadena de polímero con todos los sustituyentes metilo orientados hacia el mismo lado, es decir que se obtiene un polímero isotáctico.

Existen también otros catalizadores que permiten obtener polipropileno *sindiotáctico*, tal como el que se muestra a continuación:



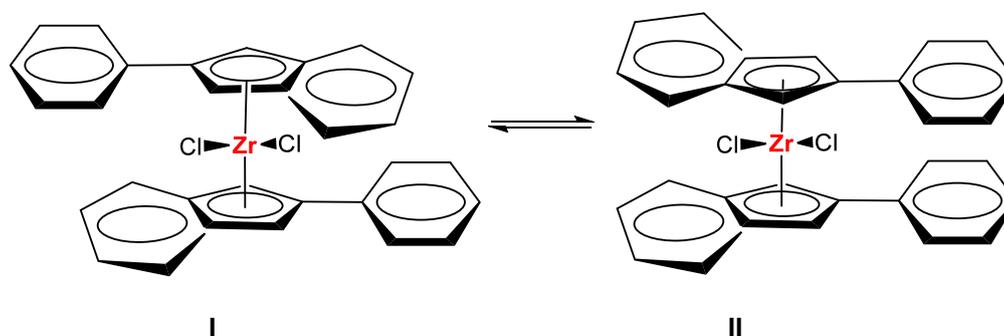
**Figura 4.33:** Estructura simplificada de un catalizador de Zr para la obtención de polipropileno *sindiotáctico* (se ha eliminado el puente isopropilo que mantiene unidos los anillos de ciclopentadienilo y fluorenilo).

En este caso, el monómero entra alternativamente de un lado y otro pero siempre con el grupo metilo hacia arriba, de manera de minimizar las interacciones estéricas y de esta forma, los grupos metilo terminan en lados alternados de la cadena polimérica.



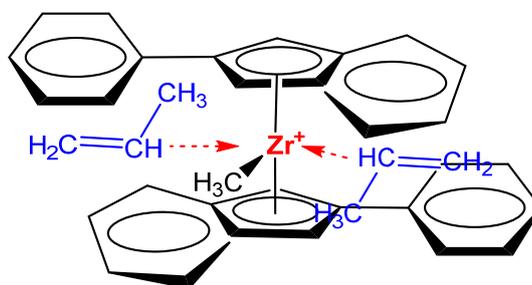
**Figura 4.34:** Representación esquemática de la entrada, alternativamente, del monómero para el crecimiento de la cadena.

Se han desarrollado también catalizadores metallocenos que no poseen puente entre los ligandos aromáticos y así el complejo no exhibe estereoselectividad, debido a que dichos ligandos pueden rotar de posición, como es el caso del dicloruro de bis(2-fenilindenil) zirconio que se muestra a continuación:



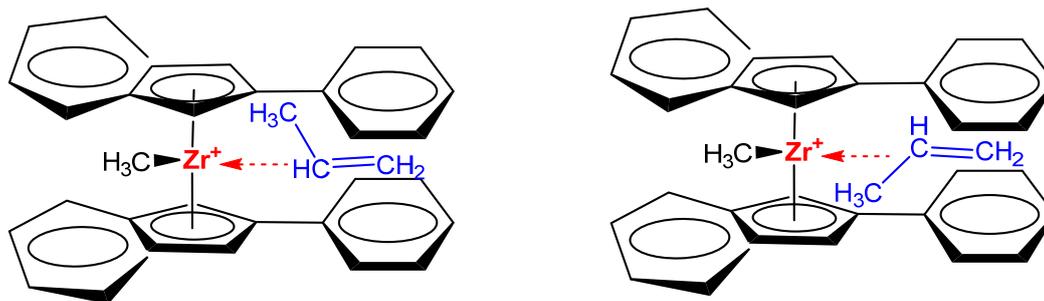
**Figura 4.35:** Posibles conformaciones del dicloruro de bis(2-fenilindenil)zirconio.

El complejo puede presentar la disposición I o la II, alternativamente. En la forma I, el propileno solo puede acercarse de un lado o del otro pero siempre con su grupo metilo orientado de forma tal de minimizar las interacciones estéricas, dando lugar a un bloque de polipropileno isotáctico, como se ejemplifica a continuación:



**Figura 4.36:** Entrada del monómero a la coordinación del metal de transición cuando se encuentra en la disposición I.

Por otro lado, cuando los ligandos giran y adoptan la forma II, el monómero propileno puede aproximarse con cualquier orientación, dando lugar a un bloque de polipropileno atáctico.



**Figura 4.37:** Entrada del monómero a la coordinación del metal de transición cuando se encuentra en la disposición II.

El polímero que se obtiene en estas condiciones está constituido por bloques isotácticos, que forman microdominios cristalinos, pero están unidos covalentemente a bloques atácticos que presentan características elastoméricas y por eso este material se llama *elastómero termoplástico*.

## Referencias

- Kennedy, J. P. and E. Marechal, (1982). *Carbocationic Polymerization*, Wiley-Interscience, New York.
- Sinn, H., Kaminsky, W. (1980) *Ziegler-Natta-catalysis*. Adv Organomet Chem 18:99–149
- Szwarc M (1956). "Living" polymers. Nature 178:1168.