

Organocatálisis: hacia una nueva generación de catalizadores para la síntesis de polímeros

Ana Pascual, Haritz Sardon, James L. Hedrick, David Mecerreyes

Resumen: La exigente demanda de nuevos materiales en nuestra sociedad y la preocupación por una química más verde, ha supuesto la revelación de una nueva generación de catalizadores altamente selectivos y sostenibles (catalizadores orgánicos) como herramienta útil para la síntesis de polímeros. Las ventajas que poseen estos catalizadores frente a los catalizadores organometálicos tradicionales en cuanto a toxicidad y versatilidad hacen de la organocatálisis y su aplicación en reacciones de polimerización un campo en continua expansión. Este trabajo aporta una visión actual de las posibilidades de la organocatálisis en los procesos de polimerización y nuestra opinión sobre los futuros retos de la organocatálisis en el siglo XXI.

Palabras clave: Organocatálisis, polímeros, química sostenible, ingeniería macromolecular.

Abstract: The demanding requirements of new materials in our society and concern for greener chemistry, has led to the revelation of a new generation of highly selective and sustainable catalysts (organic catalysts) as a useful tool for the synthesis of polymers. The advantages that these catalysts offer versus traditional organometallic catalysts in terms of toxicity and versatility makes the organocatalysis and their application in polymerization reactions a continuously expanding field. This work provides a current view of the possibilities of organocatalysis in polymerization processes and our opinion on the future challenges in the XXI century.

Keywords: Organocatalysis, polymers, sustainable chemistry, macromolecular engineering.

Introducción

Durante años los polímeros o macromoléculas vienen cobrando cada vez mayor importancia en nuestra sociedad hasta un punto en el cual es difícil imaginar situaciones en nuestra vida diaria donde los polímeros no estén presentes. Materiales compuestos por polímeros que hoy en día son cotidianos tales como las ventanas aislantes, las sartenes antiadherentes, los parachoques de los coches, las lentes de contacto o los pañales de los niños eran inexistente hace apenas unos años.

Los materiales poliméricos se pueden clasificar en dos grupos; los polímeros de origen natural y los polímeros sintéticos o los que se obtienen industrialmente mediante reacciones químicas. En la mayoría de estas reacciones químicas es necesaria la utilización de catalizadores. Tradicionalmente los catalizadores que intervienen en procesos de polimerización industrial son

catalizadores organometálicos. Estos compuestos que contienen rodio, rutenio, estaño, níquel, cromo, cobre, lantánidos, titanio, aluminio, zinc o platino en su estructura han sido los más empleados debido a su alta eficacia como catalizadores a pesar de ser tóxicos y difíciles de eliminar del polímero final.¹ El uso de otros catalizadores como las enzimas en reacciones de polimerización, se limita básicamente a la hidrólisis de ácidos grasos o a la síntesis de polímeros a escala de laboratorio debido a su alto coste y su extremada selectividad.²

La necesidad de una transición hacia una química más sostenible ha hecho que los investigadores no hayan cesado en el intento de obtener catalizadores reutilizables más baratos y eficaces, y menos tóxicos.

En el año 2001, una nueva generación de catalizadores emergió cuando el grupo de Hedrick (IBM Almaden Research Center in California, USA) junto con el grupo de Waymouth (Universidad de Stanford, California, USA) introdujeron el concepto de organocatálisis en reacciones de polimerización. El concepto de organocatálisis que ya era utilizado en diversas reacciones en química orgánica demostró ser útil para algunas reacciones de polimerización, por ejemplo la síntesis de ácido poliláctico (PLA) por polimerización por apertura de anillo de la L-Lactida, utilizando 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador.³ De este modo se sintetizó PLA de una manera controlada sin tener que recurrir a la catálisis organometálica convencional. Comenzaba la era de la organocatálisis en reacciones de síntesis de polímeros. Un catalizador orgánico puede definirse como un compuesto orgánico con actividad catalítica formado por elementos no metálicos como carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo o azufre. Las mayores ventajas de estos catalizadores respecto a los organometálicos son principalmente:

- La gran variedad de catalizadores disponibles y sintetizables debido a la versatilidad que nos ofrece la química orgánica a la hora de diseñar catalizadores a la carta.



A. Pascual¹

H. Sardon^{1,2}

J.L. Hedrick²

D. Mecerreyes^{1,3}

¹ POLYMAT, Universidad del País Vasco-UPV/EHU, Joxe Mari Korta Center, Avda. Tolosa 72, 20018 Donostia-San Sebastián.

² IBM Almaden Research Center, 650 Harry Road, San Jose, CA 95120, USA.

³ Ikerbasque, Basque Foundation for Science, E-48011 Bilbao, España. C-e: ana.pascualg@ehu.es

Recibido: 24/06/2013. Aceptado: 31/07/2013.

- Son fáciles de purificar y pueden ser diseñados inertes al agua y al aire lo que facilita su manejo y almacenamiento.
- Son generalmente menos tóxicos y se pueden eliminar con relativa facilidad del polímero.

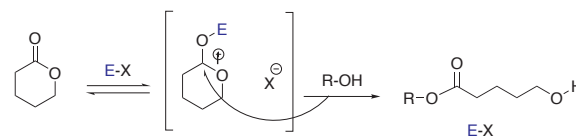
El objetivo de este artículo es mostrar las posibilidades de la organocatálisis en la síntesis de polímeros. Citaremos los catalizadores más empleados en los diferentes procesos de polimerización así como la utilidad de la catálisis orgánica para obtener diferentes familias de polímeros. En primer lugar realizaremos una breve introducción a los organocatalizadores clasificándolos en función de su mecanismo de activación. Posteriormente nos centraremos en las diferentes reacciones de polimerización. Concluiremos explicando los futuros retos de la organocatálisis en el siglo XXI.

Catalizadores orgánicos. Mecanismos de activación

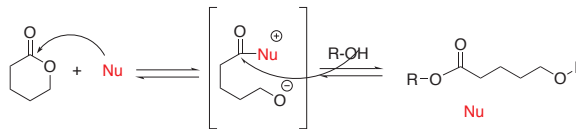
Los grandes avances en la química de polímeros del siglo XX se debieron mayoritariamente a la utilización de catalizadores organometálicos. Para poder sustituir los catalizadores organometálicos por catalizadores orgánicos en reacciones de polimerización debemos demostrar que las propiedades catalíticas de los compuestos orgánicos son al menos equiparables a las de los catalizadores organometálicos. Junto con la velocidad de polimerización, el control de la polimerización es vital para obtener el tipo o estructura de polímero deseada –desde polímeros lineales hasta hidrogeles– dependiendo de la aplicación. Podemos decir que un catalizador orgánico es competente cuando además de aumentar la velocidad de la reacción de polimerización es capaz de aumentar la selectividad entre reacciones y por tanto el control de la polimerización. El catalizador aumenta la velocidad y la selectividad de la reacción mediante diferentes mecanismos de activación.⁴ En este caso, clasificaremos los catalizadores orgánicos dependiendo de su mecanismo de activación (Figura 1). Tomando como ejemplo la polimerización por apertura de anillo de una lactona, esta activación puede ser mediante activación electrófila (Figura 1a), nucleófila (Figura 1b), activación mediante una base (Figura 1c) o mediante una doble activación (Figura 1d).

- Los **catalizadores electrófilos** se rigen principalmente por un mecanismo de activación electrófila activando un centro electronegativo de una especie (principalmente el oxígeno de un carbonilo) convirtiéndolo en un centro más activo facilitando el posterior ataque de una especie nucleófila. En la Figura 1a se muestra la activación electrófila del oxígeno de un grupo carbonilo y la posterior reacción del alcohol con el centro activado. Los ácidos orgánicos como el ácido trifluorometanosulfónico o ácido trifílico (TfOH), difenilfosfato (DPP) y el ácido dodecibenceno sulfónico (DBSA) son algunos ejemplos de catalizadores electrófilos (Figura 2).
- Los **catalizadores nucleófilos** se rigen por un mecanismo en el que el catalizador ataca directamente a un centro electrófilo, normalmente un carbonilo, generando compuestos de reacción intermedios más reactivos que el monómero inicial. Estos compuestos reactivos suelen poseer cargas positivas y negativas en su estructura como

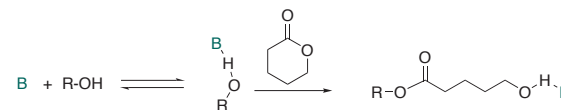
a) Activación electrófila



b) Activación nucleófila



c) Activación mediante una base



d) Activación bifuncional

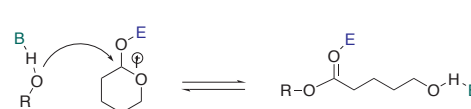


Figura 1. Mecanismos de activación de los catalizadores orgánicos en el caso de la apertura de anillo de una δ -valerolactona.

se muestra en la Figura 1b. En este caso el catalizador reacciona con el grupo carbonilo de la lactona cíclica creando un compuesto intermedio el cual fácilmente puede reaccionar con otro monómero presente en el medio de reacción promoviendo la polimerización. Los carbenos heterocíclicos, fosfinas y las piridinas como la DMAP son los ejemplos más representativos de este tipo de mecanismo (Figura 2).

- Las **“súper bases”** actúan de forma diferente a los sistemas previamente descritos. Estos compuestos extremadamente básicos son capaces de desprotonar la especie nucleófila generando un compuesto mucho más reactivo que el monómero inicial favoreciendo la reacción con el centro electrófilo. Como se muestra en la Figura 1c la súper base desprotona el alcohol haciendo posible el ataque del alcóxido formado al grupo carbonilo permitiendo la polimerización. Las bases más utilizadas son las guanidinas cíclicas tales como diazabicycloundeceno (DBU) o triazabicyclodeceno (TBD) y algunos fosfazenos (Figura 2).
- En el último grupo están los **catalizadores bifuncionales**. La activación simultánea tanto del centro electrófilo como del centro nucleófilo que participan en la reacción de polimerización, es una manera muy efectiva de aumentar la velocidad de polimerización. En el ejemplo de la Figura 1d se observa como en este caso el catalizador es capaz de activar el carbonilo y a su vez activar el alcohol extrayendo su protón y haciéndolo más nucleófilo. Los sistemas más utilizados actualmente están constituidos por dos catalizadores; generalmente una tiourea y una base, como por ejemplo la

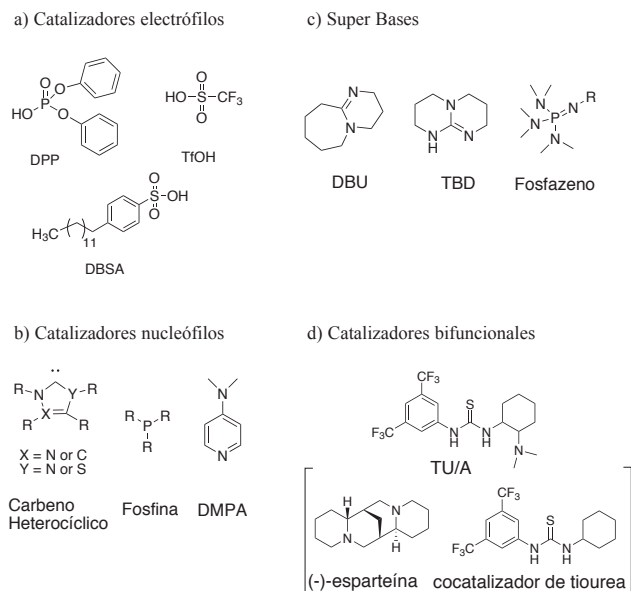


Figura 2. Catalizadores orgánicos clasificados según su mecanismo de activación.

(-)-esparteína o DBU, aunque también se ha utilizado como catalizador bifuncional una única molécula que contiene tanto carácter de tiourea como de amina como se muestra en la Figura 2 el compuesto Tiourea/Amina (TU/A).

Reacciones de polimerización

Probablemente la reacción de polimerización más estudiada a día de hoy mediante catálisis orgánica es la polimerización por apertura de anillo de lactonas, lactidas, carbonatos y siliconas

en la cual el control de la polimerización es fundamental para poder obtener polímeros bien definidos.⁴ Pero la organocatálisis se ha extendido a otro tipo de polimerizaciones como son las polimerizaciones por transferencia de grupo de acrilatos y metacrilatos⁵ o polimerización por etapas de poliuretanos⁵, polibenzoinas,⁶ poliésteres⁷ o policarbonatos.⁸ Además, y de manera muy interesante, estos catalizadores orgánicos han sido utilizados satisfactoriamente en reacciones de despolimerización de poliésteres comerciales y de elevado consumo como el polietilentereftalato o PET obteniendo los monómeros de partida y abriendo así una nueva posibilidad en cuanto a su reciclado.⁹ La Figura 3 muestra algunas de las reacciones de polimerización llevadas a cabo mediante catalizadores orgánicos.

A continuación detallaremos la eficacia de los catalizadores orgánicos en diferentes reacciones, comenzando por ejemplos de polimerizaciones en cadena y posteriormente polimerizaciones en etapas.

1. Polimerizaciones en cadena

En la polimerización por crecimiento en cadena, un iniciador (I) reacciona con el monómero generando una especie activa (iniciación) a la que se le va uniendo el monómero de uno en uno dando lugar al crecimiento de la cadena polimérica (propagación).

Las mayores ventajas de la polimerización en cadena respecto a la polimerización por etapas son que no se requieren estrictas condiciones de estequiometría ni condiciones drásticas de presión y temperatura para obtener polímeros de alto peso molecular.

1.a) Polimerización por apertura de anillo o ROP (“Ring opening polymerization”)

La polimerización por apertura de anillo es sin lugar a dudas el proceso de polimerización en el que el uso de la organocatálisis ha sido más popular en concreto en la obtención de

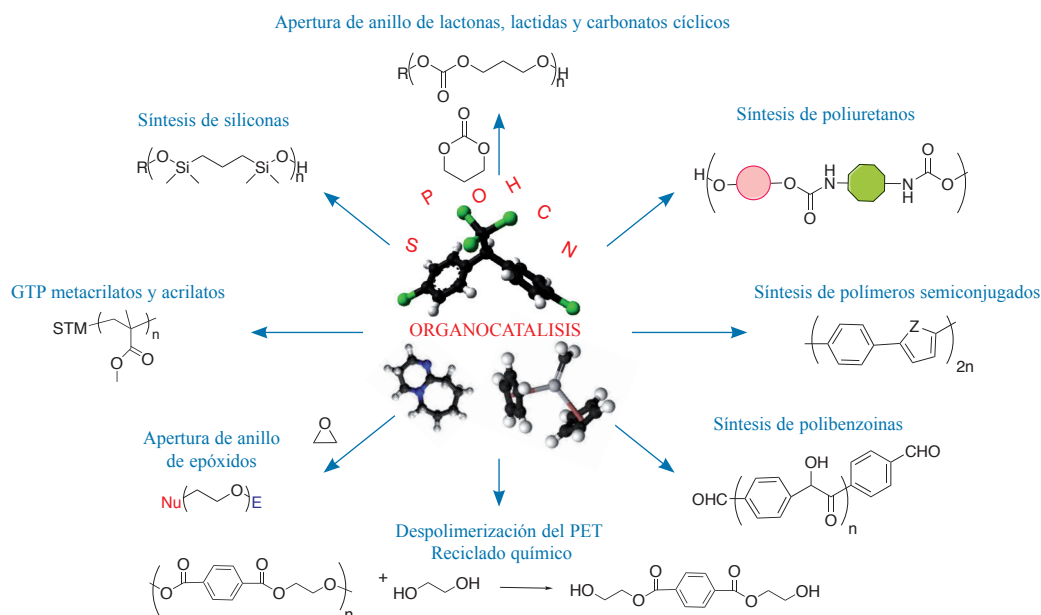


Figura 3. Esquema ilustrativo de la utilización de la organocatálisis en reacciones de polimerización.

poliésteres alifáticos o polilactidas.^{4,10} Además se han utilizado todos los tipos de catalizadores con mayor o menor éxito.

Catalizadores electrófilos: ácidos orgánicos

El método más simple para llevar a cabo polimerizaciones por apertura de anillo de lactonas o carbonatos cíclicos es el uso de ácidos orgánicos fuertes ya que su mecanismo de activación es el más sencillo. Se ha demostrado que, especialmente, el TfOH es altamente eficaz para la polimerización controlada de lactonas como ϵ -caprolactona¹¹ y lactida.¹² El DPP a pesar de ser un ácido más débil también ha sido capaz de polimerizar lactonas¹³ y carbonatos cíclicos¹⁴ con elevados niveles de control. Los catalizadores electrófilos son los únicos que actúan de una manera distinta a los catalizadores nucleófilos, bases y bifuncionales los cuales utilizan su carácter básico o nucleófilo como método de activación. Estos métodos de activación imposibilitan la polimerización de monómeros ácidos ya que desactivan el catalizador (de carácter básico) y por tanto, monómeros que contienen grupos ácidos, amidas u otras funcionalidades ácidas se quedan fuera de las posibilidades de la organocatálisis básica. El mayor problema de éstos catalizadores es su alta tendencia a interaccionar con el agua lo cual reduce considerablemente su eficacia junto con la dificultad de controlar la polimerización. Recientemente, el grupo de Hedrick ha demostrado que los catalizadores ácidos son la única alternativa para polimerizar monómeros con grupos amidas en su estructura manteniendo el control de la polimerización.¹⁵ En este trabajo demostraron que los ácidos débiles pueden tener un efecto nucleófilo en la polimerización activando de una manera dual la polimerización. En otro artículo publicado por el mismo grupo se ha demostrado que el TfOH es el único capaz de promover la polimerización en presencia de ésteres activados. Estos ésteres activados son altamente reactivos en presencia de ambientes básicos pero no son reactivos en ambientes ácidos por lo que no se ven afectados durante la polimerización.¹⁶ Una vez finalizada la polimerización, la incorporación de grupos funcionales es relativamente sencilla debido a su alta reactividad. Por otro lado, el grupo de Mecerreyes publicó la polimerización de macrolactonas (lactonas con más de 12 átomos en su estructura) utilizando catalizadores ácidos en tiempos relativamente cortos y la posibilidad de llevar a cabo la reacción en agua, lo cual era un reto hasta la fecha (Figura 4).¹⁷

Catalizadores nucleófilos

A partir del descubrimiento de la DMAP en 2001 como catalizador para la obtención de poliésteres alifáticos a partir de ésteres cíclicos,³ se empezaron a investigar otras bases nucleófilas entre las que destacan los carbenos N-heterocíclicos (NHC).¹⁸ Tras el primer artículo publicado en 2002 demostrando la habilidad de los NHC para catalizar la apertura de anillo de l-lactida, ϵ -caprolactona y β -butirolactona,¹⁹ estos catalizadores se han empleado en numerosas polimerizaciones por apertura de anillo. Los NHC han demostrado una alta actividad sobre todo en la polimerización de ácido láctico obteniendo polímeros de alto peso molecular en cuestión de segundos.²⁰ Además, el grupo de Hedrick demostró la eficacia de estos catalizadores a la hora de polimerizar siloxanos cíclicos observándose una mayor velocidad de reacción a medida que se aumentaba la cantidad de NHC²¹ y el grupo de Taton en la polimerización de epóxidos dando lugar a poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).²²

Sin embargo, una de las limitaciones de los NHC es su elevada reactividad con el agua y por lo tanto su escasa estabilidad en condiciones atmosféricas. Por ello, estos catalizadores se suelen sintetizar en condiciones de atmósfera de nitrógeno y justo antes de su utilización mediante la desprotonación de cationes tipo imidazolio con bases fuertes.¹⁸ Recientemente el grupo de Taton ha sido capaz de solventar estos problemas mediante la síntesis de carbenos N-heterocíclicos protegidos con carboxilatos (NHC-CO₂) (Figura 5).²³ Estos compuestos mucho más estables y manejables son capaces de generar el carbeno *in situ* y polimerizar ésteres cíclicos en tiempos de polimerización razonables. Además, recientemente se han conseguido polimerizaciones controladas en ausencia de disolvente utilizando NHC,²⁴ un logro muy importante en el campo de la organocatálisis ya que el control de la polimerización no suele ir unido a la polimerización en ausencia de disolvente o en masa.

El uso de aminas en procesos por apertura de anillo es un concepto antiguo. Sin embargo, la aparición de "super bases" como pueden ser las guanidinas cíclicas tipo TBD o DBU han dado un nuevo impulso a la catálisis básica en polimerizaciones por apertura de anillo.⁴ Los altos valores de pKa (>25) hacen que estos sistemas extraigan fácilmente el protón de la especie propagante haciéndolo extremadamente reactivo y permitiendo que la reacción de polimerización se pueda llevar a cabo en tiempos relativamente cortos con un buen control. Por citar unos ejemplos, el grupo de Dubois ha sido capaz de polimerizar lactonas utilizando DBU²⁶ obteniendo polímeros peine mientras que el grupo de Song ha sido capaz de polimerizar carbonatos cíclicos con grupos azida capaces de reaccionar fácilmente mediante "click-chemistry" permitiendo la post-modificación de los carbonatos.²⁷ En la Figura 6 se muestra el carbonato polimerizado por el grupo de Song con grupos azida colgantes.

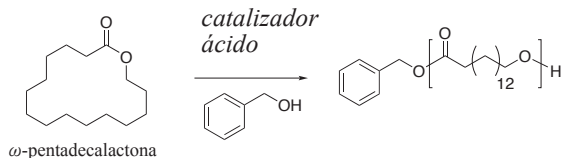
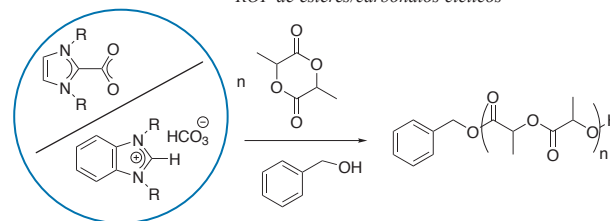


Figura 4. ROP de ω -pentadecalactona utilizando ácidos orgánicos.¹⁷

ROP de ésteres/carbonatos cíclicos



PLATAFORMA DE NHC PRECURSORES

Figura 5. ROP de lactida a través de carbenos N-heterocíclicos carboxilatos.¹⁷

Súper bases

El uso de aminas en procesos por apertura de anillo es un concepto antiguo. Sin embargo, la aparición de "super bases" como pueden ser las guanidinas cíclicas tipo TBD o DBU han dado un nuevo impulso a la catálisis básica en polimerizaciones por apertura de anillo.⁴ Los altos valores de pKa (>25) hacen que estos sistemas extraigan fácilmente el protón de la especie propagante haciéndolo extremadamente reactivo y permitiendo que la reacción de polimerización se pueda llevar a cabo en tiempos relativamente cortos con un buen control. Por citar unos ejemplos, el grupo de Dubois ha sido capaz de polimerizar lactonas utilizando DBU²⁶ obteniendo polímeros peine mientras que el grupo de Song ha sido capaz de polimerizar carbonatos cíclicos con grupos azida capaces de reaccionar fácilmente mediante "click-chemistry" permitiendo la post-modificación de los carbonatos.²⁷ En la Figura 6 se muestra el carbonato polimerizado por el grupo de Song con grupos azida colgantes.

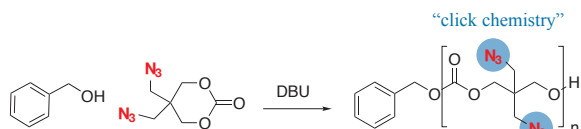


Figura 6. Preparación de policarbonatos funcionalizados mediante DBU.²⁷

catalizador	[M]/[I]	tiempo	conversión (%)	Mn (PDI)	catalizadores
MTBD	100	48 h	0		<p>R: metilo (MTBD) R: H (TBD)</p>
TBD	10	0.5 h	93		
	50	3 h	94	7300 (1.04)	
	100	6 h	87	13100 (1.04)	
	200	18 h	82	18300 (1.03)	
	400	26 h	76	23400 (1.05)	<p>R: isopropilo (2) R: 2,4,6, trimetilfenilo (1)</p>
1	100	0.5 h	80	12800 (1.14)	
2	100	1 min	99	10200 (1.19)	

Figura 7. Polimerización de siloxanos con cabenos y súper bases.²¹

El mayor problema de estas bases es que, aparte de promover la polimerización, pueden dar lugar a reacciones secundarias tales como transesterificaciones dificultando el control de la polimerización. En el caso del DBU estas reacciones pueden evitarse añadiendo un ácido débil que inactive el catalizador al terminar la reacción.²⁵ En el caso de catalizadores básicos extremadamente fuertes como el TBD, el control de la polimerización disminuye siendo un reto difícil de conseguir. Sin embargo, en los casos en los que los monómeros poseen menor tensión de anillo es decir son menos reactivos como son la lactida funcionalizada con norborneno,²⁸⁻²⁹ los fosfoésteres cíclicos,³⁰⁻³¹ ω -pentadecalactona³² y δ -lactonas impedidas³³⁻³⁴ el TBD es una opción muy válida. Además, es importante destacar que con la TBD se han conseguido obtener polisiloxanos (siliconas) de alto peso molecular con un buen control de la polimerización (Figura 7).²¹

Catalizadores bifuncionales

La utilización de bases débiles como las aminas terciarias en la síntesis por apertura de anillo no había sido muy exitosa hasta que en el año 2005 el grupo de Hedrick descubrió que combinando las bases con un ácido débil como la tiourea se conseguía un catalizador bifuncional capaz de activar tanto el centro electrófilo (el monómero) como del centro nucleófilo (el iniciador).

De esta manera se generó un catalizador muy eficaz para la polimerización de la lactida lo cual marcó un paradigma en este campo.³⁵ Desde este estudio se han investigado diferentes bases débiles siendo quizá la (-)-esparteína la que crea un balance ideal entre selectividad y reactividad.³⁶ Teniendo en cuenta que la base por sí sola no da lugar a la polimerización y que el aceptor de enlaces de hidrógeno activa selectivamente, las reacciones secundarias no deseadas como transesterificaciones o ramificaciones se hacen despreciables en este tipo de sistemas. Esto hace que monómeros con grupos susceptibles a dar lugar a reacciones secundarias, como son ésteres cíclicos derivados del ácido málico o ácido glutámico o fosfatos cíclicos entre otros, sean capaces de polimerizar de una manera controlada utilizando dicha activación bifuncional. Gracias al control y selectividad que aportan estos sistemas, los catalizadores bifuncionales están siendo muy utilizados tanto para construir estructuras poliméricas complejas desde micelas a hidrogeles como para introducir grupos funcionales en ellas. Estas ventajas junto con la fácil eliminación del catalizador del polímero final, ha potenciado la síntesis de sistemas poliméricos biodegradables para aplicaciones biomédicas utilizando la organocatálisis. Por citar unos ejemplos, el grupo de Dove sintetizó hidrogeles de policarbonato biodegradables con grupos morfolina en su estructura utilizando DBU/tiourea. Estos hidrogeles se hinchan en el agua atrapando metales pesados tipo plomo o mercurio que se puedan encontrar en el medio ambiente.³⁷ Igualmente, utilizando DBU/tiourea, el grupo de Hedrick es pionero en la síntesis de policarbonatos biodegradables cuaternizados con carácter antimicrobiano. Estos sistemas con carácter anfílico, forman micelas en agua y debido a la cuaternización de la amina, son capaces de eliminar un amplio rango de bacterias (Figura 8).³⁸ Este

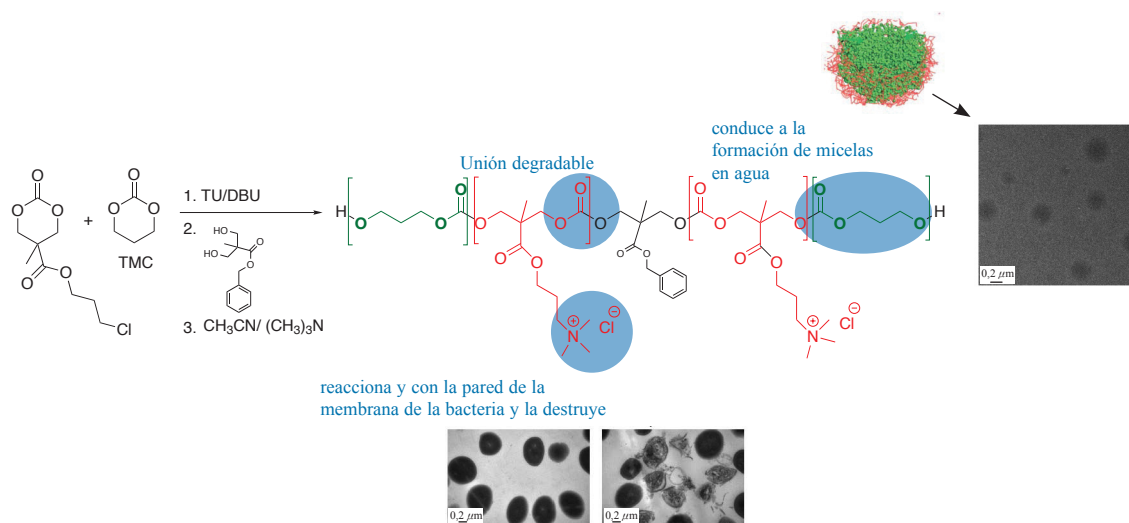


Figura 8. Síntesis y formación de micelas de policarbonatos catiónicos anfílicos con propiedades antimicrobianas.³⁸

descubrimiento puede minimizar el problema que existe con las bacterias resistentes a antibióticos ya que estos materiales destruyen la bacteria desde la raíz sin permitir que evolucione y pueda ser inmune a futuros tratamientos.

También dentro del campo de la biomedicina es importante destacar el trabajo del grupo de Hedrick en la liberación controlada de fármacos. Uno de los problemas de los fármacos para tratar el cáncer es su toxicidad para las células sanas. El ser capaz de generar un sistema que libere estos fármacos de una manera controlada en el cuerpo es todavía un reto. El grupo de Hedrick ha demostrado que los grupos urea adecuadamente distribuidos en un policarbonato biodegradable, permiten la secuestro de fármacos como la doxorubicina liberándolos de una manera eficaz en células cancerígenas.³⁹

1.b) Polimerización por transferencia de grupo o GTP (“Group transfer polymerization”)

La polimerización por transferencia de grupo o GTP es un método de polimerización pseudo-aniónica viva o controlada para la obtención de acrilatos y metacrilatos. Aunque su descubrimiento data de 1983, su renacimiento se produjo cuando los grupos de Hedrick y de Gnanou demostraron que algunos catalizadores orgánicos eran capaces de llevar a cabo este tipo de polimerización⁴⁰⁻⁴¹ y que eran además capaces de superar las limitaciones de la GTP convencional en cuanto al control de la polimerización y la imposibilidad de polimerizar una amplia gama de monómeros. Esto hace que hoy en día el uso de catalizadores orgánicos en reacciones de GTP pueda competir con métodos más conocidos como pueden ser la ATRP (“*atom transfer polymerization*”) o la RAFT (“*reversible addition-fragmentation polymerization*”). Aunque los resultados obtenidos son prometedores, los estudios en los que la organocatálisis se utiliza para la polimerización de transferencia de grupo no abundan. Durante estos años se han conseguido ampliar los monómeros polimerizables mediante GTP utilizando todas las familias de catalizadores.⁴² El grupo de Zhang consiguió copolimerizar ϵ -caprolactona y metacrilato de metilo combinando la polimerización por apertura de anillo y polimerización por transferencia de grupo utilizando bases de tipo fosfazeno para la síntesis de polímeros funcionales degradables.⁴³ El grupo de Chen demostró que también utilizando fosfazenos se pueden obtener polímeros tipo estrella mediante GTP ya que en este tipo de polimerización en cadena, la especie propagante es neutra lo que hace que no se den terminaciones intramoleculares como puede ocurrir en las polimerizaciones tipo ATRP o

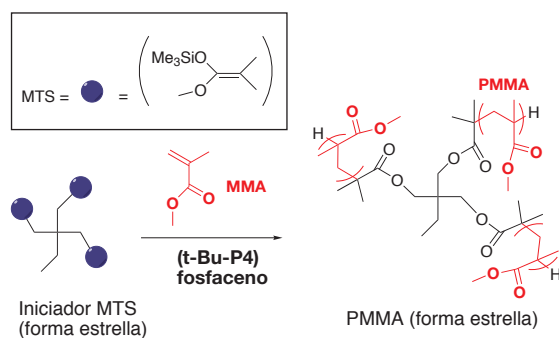


Figura 9. Síntesis de estrellas de 3 brazos de poli metacrilato de metilo (PMMA) mediante GTP.⁴⁴

RAFT.⁴⁴⁻⁴⁵ La Figura 9 muestra cómo se pueden generar poli metacrilato de metilo (PMMA) con estructura de estrella utilizando este tipo de polimerización.

2. Polimerización por etapas (“Step-grow polymerization”)

La organocatálisis está teniendo un gran impacto en procesos de polimerización en etapas como la síntesis de poliuretanos, procesos de polimerización y despolimerización de poliésteres o en la síntesis de nuevos polímeros como las polibenzoinas. Probablemente este tipo de polimerizaciones es el actual foco de interés de la organocatálisis en cuanto a desarrollo industrial.

En la polimerización por etapas, cadenas de diferentes tamaños reaccionan generalmente por condensación entre sí para formar en cada reacción moléculas de mayor peso molecular. En este caso solo se alcanzan pesos moleculares elevados a altas conversiones y en estrictas condiciones de estequiometría. Hay un gran número de polímeros que se sintetizan y producen industrialmente mediante este tipo de polimerización de los que cabe destacar los poliuretanos, poliésteres como el PET, policarbonatos o poliureas. En este apartado hablaremos principalmente de la despolimerización del PET, que es quizá el ejemplo de aplicación más significativo de la organocatálisis.

2.a) Despolimerización y reciclado químico del PET

El reciclado de materiales plásticos tiene un papel importante en la reducción de la contaminación y el ahorro de los recursos provenientes del petróleo. El PET es el poliéster más utilizados en aplicaciones como fibras de ropa, tejidos, películas de embalaje, contenedores de alimentos, y botellas de bebidas. Tradicionalmente el PET se sintetiza utilizando catalizadores organometálicos (Sn, Ti) y se recicla mediante un proceso mecánico.⁴⁶⁻⁴⁷ Los residuos metálicos procedentes del catalizador permanecen activos en el polímero durante el reciclado mecánico y hacen que propiedades físicas como la transparencia o la viscosidad intrínseca se vean drásticamente afectadas. Es por esto que el PET reciclado o de segunda generación, no posee las mismas propiedades que el de partida y no se puede reutilizar para la fabricación de botellas nuevas.⁴⁶ Generalmente este PET de segunda generación se utiliza para fabricar productos como fibras de alfombra o se convierte en un material inservible y termina en el vertedero.

El grupo de Hedrick ya había publicado en 2002 el uso de carbenos en reacciones de transesterificación y por lo tanto la posibilidad de obtener PET libre de metales. En 2010, es cuando demostraron el uso de carbenos heterocíclicos en la despolimerización de éste PET y empezaron a pensar en una nueva idea para su reciclado.⁹ Siguiendo este camino recientemente han investigado la capacidad de una base fuerte como la TBD de despolimerizar el PET convirtiéndolo en su monómero de partida demostrando que pueden recuperar hasta un 90 % de tereftalato de bis-hidroxietilo (BHET).⁴⁸ Esto permite que se pueda generar materiales con idénticas propiedades ya que estos materiales están exentos de catalizadores metálicos lo que supone un nuevo avance en el reciclado químico de materiales plásticos.

Ampliando las posibilidades de esta reacción utilizado diaminas en vez de dioles en la despolimerización del PET, se han obtenido compuestos cristalinos de tereftalamidas⁴⁹ con propiedades térmicas y mecánicas óptimas para aplicaciones de alta ingeniería.

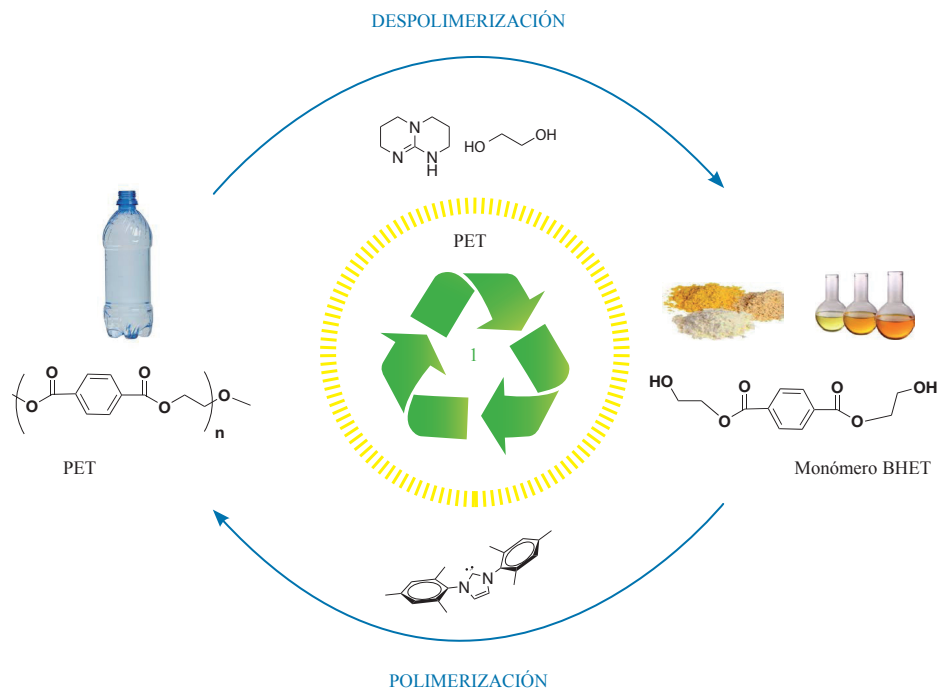


Figura 10. Reciclado químico del PET mediante catalizadores orgánicos.

2.b) Síntesis de poliuretanos

Los poliuretanos constituyen el 5% de la producción mundial de polímeros ya que debido a su versatilidad son utilizados en numerosas aplicaciones como espumas, adhesivos, recubrimientos, fibras, etc.

Los poliuretanos se preparan generalmente a partir de la adición de polioles y poliisocianatos en presencia de un catalizador utilizando casi en su totalidad catalizadores de estaño.⁵⁰

Un estudio realizado por el grupo de Taton reveló que los carbenos heterocíclicos pueden catalizar la reacción pero con limitaciones en el peso molecular del poliuretano final.⁵¹ Sin embargo, el grupo de Cramail ha conseguido recientemente obtener poliuretanos a través del uso de diferentes guanidinas cíclicas⁵ obteniendo elevados pesos moleculares en tiempos de reacción competitivos con el tradicional catalizador de estaño comercial (Figura 11).

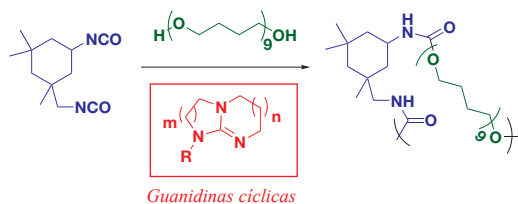


Figura 11. Síntesis de poliuretanos utilizando guanidinas cíclicas como catalizadores.⁵

2.c) Policondensación de benzoínas

Las polibenzoínas se pueden obtener utilizando catalizadores orgánicos a partir de la policondensación de dialdehídos.⁵² Tradicionalmente se obtenían utilizando iones cianuro extremadamente tóxicos. Recientemente el grupo de Taton y Gnanou han demostrado que los NHCson eficaces para

dicha reacción dando lugar a polibenzoínas amorfas.⁵³ Una de las últimas aplicaciones del uso de la organocatálisis en reacciones de condensación de benzoínas es la preparación de materiales porosos para membranas de separación de gases. De este modo se han utilizado catalizadores ácidos para condensar diferentes aldehídos aromáticos sin generar productos secundarios y libres de metales⁶ lo cual ha permitido generar materiales en los que el catalizador no genere ningún desperfecto. En la Figura 12 se muestra el esquema del proceso de polimerización así como el material obtenido.

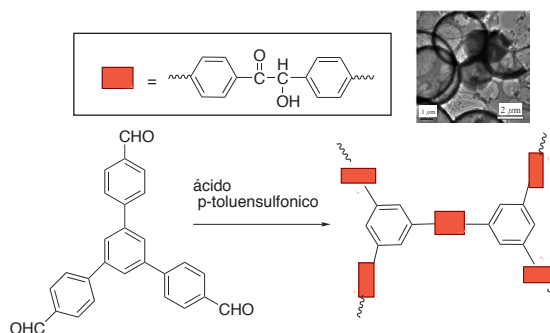


Figura 12. Preparación de polímeros microporosos a través de la condensación catalizada por ácidos de la benzoína.⁶

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo hemos presentado la organocatálisis como alternativa a otro tipo de catálisis tanto en polimerizaciones en cadena como por etapas y se ha aportado una visión global de las nuevas posibilidades que brinda el uso de catalizadores orgánicos dentro del campo de síntesis de polímeros. Gracias

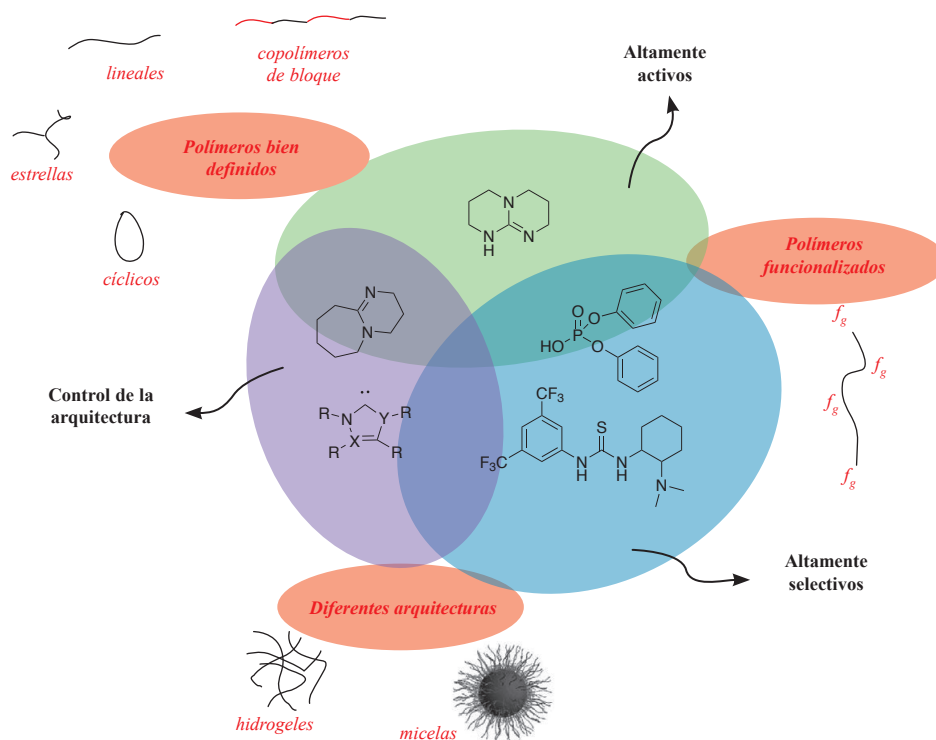


Figura 13. Actividad, conveniencia y selectividad de la organocatálisis en la síntesis de polímeros.

a la excelente actividad, selectividad, conveniencia, y reactividad de los catalizadores orgánicos somos capaces de obtener polímeros bien definidos de forma controlada (Figura 13). El mayor impacto que ha causado el uso de catalizadores orgánicos ha sido sin duda en reacciones de polimerización por apertura de anillo de ésteres y carbonatos cíclicos a través de la cual se obtienen estructuras poliméricas complejas, biodegradables y perfectas para aplicaciones biomédicas. Sin embargo como hemos visto, los resultados obtenidos para otro tipo de polimerizaciones son prometedores e interesantes para continuar siendo investigadas.

El principal reto de la organocatálisis en los últimos años ha sido el sintetizar polímeros comerciales superando las prestaciones de los catalizadores organometálicos, haciendo procesos más rápidos, sostenibles y baratos. En este sentido, un gran avance sería el poder sintetizar polímeros como poliésteres o poliuretanos en medio acuoso que en la actualidad no es posible. Sin embargo, de cara al futuro, el gran reto es el desarrollar nuevos polímeros que no se pueden sintetizar a día de hoy con los catalizadores actuales. En este sentido, las polibenzoínas son un primer ejemplo de un nuevo tipo de polímero que ha surgido gracias a la organocatálisis. El gran reto incluye el diseñar catalizadores orgánicos que permitan el estereoccontrol de la polimerización y generar nuevos materiales estereoregulares y con una arquitectura macromolecular controlada.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco UPV/EHU (UF111/56) y MINECO (MAT2011-27993). Haritz Sardon agradece al Gobierno Vasco la ayuda postdoctoral (DKR) concedida.

Bibliografía

1. V. C. Gibson, E. L. Marshall en *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 9* (Eds.: J. A. Mc Cleverty, T. J. Meyer), Pergamon, **2003**, 1–74.
2. R. A. Gross, M. Ganesh, W. Lu, *Trends Biotechnol.* **2010**, *28*, 435–443.
3. F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712–2715.
4. M. K. Kiesewetter, E. J. Shin, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2093–2107.
5. J. Alsarraf, Y. A. Ammar, F. Robert, E. Cloutet, H. Cramail, Y. Landais, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2249–2256.
6. Y.-C. Zhao, T. Wang, L.-M. Zhang, Y. Cui, B.-H. Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6975–6981.
7. G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587–3590.
8. P. U. Naik, K. Refes, F. Sadaka, C.-H. Brachais, G. Boni, J.-P. Couvercelle, M. Picquet, L. Plasseraud, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1475–1480.
9. N. E. Kamber, Y. Tsujii, K. Keets, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, G. W. Nyce, J. L. Hedrick, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 519–521.
10. A. P. Dove, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1409–1412.
11. N. Susperregui, D. Delcroix, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, L. Maron, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6581–6587.
12. D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, F. Lacombe, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9993–9998.
13. D. Delcroix, A. Couffin, N. Susperregui, C. Navarro, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2249–2256.
14. D. J. Coady, H. W. Horn, G. O. Jones, H. Sardon, A. C. Engler, R. M. Waymouth, J. E. Rice, Y. Y. Yang, J. L. Hedrick, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 306–312.

15. D. J. Coady, H. W. Horn, G. O. Jones, H. Sardon, A. C. Engler, R. M. Waymouth, J. E. Rice, Y. Y. Yang, J. L. Hedrick, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 306–312.
16. A. C. Engler, J. M. W. Chan, D. J. Coady, J. M. O'Brien, H. Sardon, A. Nelson, D. P. Sanders, Y. Y. Yang, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1283–1290.
17. A. Pascual, J. R. Leiza, D. Mecerreyes, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1601–1609.
18. M. Fevre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142–2172.
19. E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914–915.
20. G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046–3056.
21. B. G. G. Lohmeijer, G. Dubois, F. Leibfarth, R. C. Pratt, F. Nederberg, A. Nelson, R. M. Waymouth, C. Wade, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4683–4686.
22. J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2814–2823.
23. M. Fèvre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6776–6784.
24. E. Brule, V. Guerineau, P. Vermaut, F. Prima, J. Balogh, L. Maron, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, C. M. Thomas, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2414–2423.
25. D. J. Coady, K. Fukushima, H. W. Horn, J. E. Rice, J. L. Hedrick, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3105–3107.
26. F. Suriano, O. Coulembier, P. Dubois, *React. Funct. Polym.* **2010**, *70*, 747–754.
27. J. Xu, F. Prifti, J. Song, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2660–2667.
28. G. L. Fiore, F. Jing, J. V. G. Young, C. J. Cramer, M. A. Hillmyer, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 870–877.
29. F. Jing, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13826–13827.
30. Y. Iwasaki, E. Yamaguchi, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2664–2666.
31. S. Zhang, A. Li, J. Zou, L. Y. Lin, K. L. Wooley, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 328–333.
32. M. Bouyahyi, M. P. F. Pepels, A. Heise, R. Duchateau, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3356–3366.
33. M. T. Martello, A. Burns, M. Hillmyer, *ACS Macro Lett.* **2011**, *1*, 131–135.
34. H. Kim, J. V. Olsson, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 845–847.
35. A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13798–13799.
36. R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, P. N. P. Lundberg, A. P. Dove, H. Li, C. G. Wade, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7863–7871.
37. M. Kawalec, A. P. Dove, L. Mespouille, P. Dubois, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1260–1270.
38. F. Nederberg, Y. Zhang, J. P. K. Tan, K. Xu, H. Wang, C. Yang, S. Gao, X. D. Guo, K. Fukushima, L. Li, J. L. Hedrick, Y.-Y. Yang, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 409–414.
39. J. P. K. Tan, S. H. Kim, F. Nederberg, K. Fukushima, D. J. Coady, A. Nelson, Y. Y. Yang, J. L. Hedrick, *Macromol. Rapid Comm.* **2010**, *31*, 1187–1192.
40. J. Raynaud, A. Ciolino, A. Baceiredo, M. Destarac, F. Bonnette, T. Kato, Y. Gnanou, D. Taton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5390–5393.
41. M. D. Scholten, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7399–7404.
42. K. Fuchise, Y. Chen, T. Satoh, T. Kakuchi, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4278–4291.
43. H. Yang, J. Xu, S. Pispas, G. Zhang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3312–3317.
44. Y. Chen, K. Fuchise, A. Narumi, S. Kawaguchi, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9091–9098.
45. J.-C. Hsu, Y. Chen, T. Kakuchi, W.-C. Chen, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5168–5177.
46. A. Oromiechie, A. Mamizadeh, *Polym. Int.* **2004**, *53*, 728–732.
47. D. Paszun, T. Szychaj, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1373–1383.
48. K. Fukushima, D. J. Coady, G. O. Jones, H. A. Almegren, A. M. Alabdulrahman, F. D. Alsewilem, H. W. Horn, J. E. Rice, J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1606–1611.
49. K. Fukushima, J. M. Lecuyer, D. S. Wei, H. W. Horn, G. O. Jones, H. A. Al-Megren, A. M. Alabdulrahman, F. D. Alsewilem, M. A. McNeil, J. E. Rice, J. L. Hedrick, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1610–1616.
50. H. Sardon, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, *Prog. Org. Coat.* **2009**, *66*, 291–295.
51. O. Coutelier, M. El Ezzi, M. Destarac, F. Bonnette, T. Kato, A. Baceiredo, G. Sivasankarapillai, Y. Gnanou, D. Taton, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 605–608.
52. L. Baragwanath, C. A. Rose, K. Zeitler, S. J. Connon, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9214–9217.
53. J. Pinaud, K. Vijayakrishna, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4932–4936.