

CATALIZADORES ZIEGLER NATTA

En 1953, mientras el químico alemán Karl Ziegler, en el instituto Max Planck de Alemania, realizaba una investigación básica sobre las reacciones de compuestos que contienen enlaces de carbono y aluminio, descubrió que al añadir sales de determinados tipos de metales como el titanio o el zirconio a estos compuestos, se convertían en "catalizadores" (sustancias que aceleran las reacciones químicas) de gran actividad para la polimerización del etileno en condiciones relativamente estables. Además, los polímeros formados mediante este método presentaban cadenas más largas y lineales, por lo que sus propiedades, tales como la resistencia, dureza e inercia química, eran significativamente superiores, y resultaban de gran utilidad para numerosas aplicaciones.

Basándose en el descubrimiento de Ziegler, el químico italiano Giulio Natta, del Instituto Politécnico de Milán, demostró que catalizadores similares resultaban eficaces en la polimerización del propileno. (Ilustración 1).

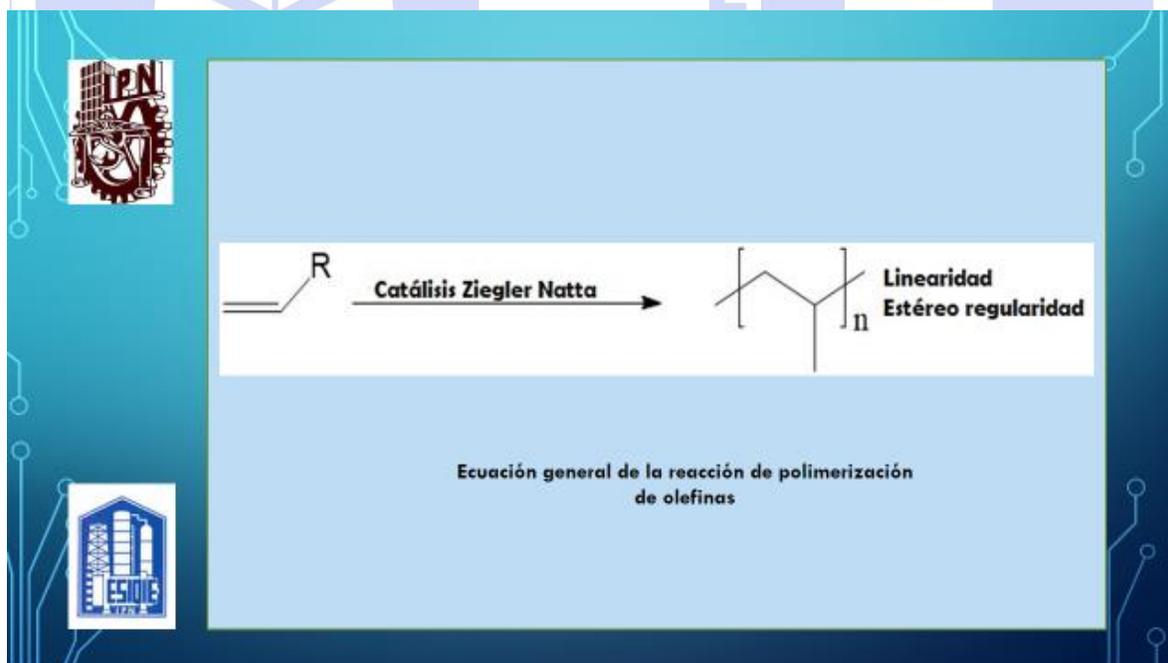


Ilustración 1

Giulio Natta encontró que la polimerización de alfa-olefinas da lugar a estructuras estereo regulares, Sindiotácticos o isotácticos, dependiendo del catalizador utilizado. Debido a estos descubrimientos importantes, Karl Ziegler y Giulio Natta compartieron el Premio Nobel de Química en 1963.

Los catalizadores tipo Ziegler-Natta, permiten conseguir un excelente control de las estructuras y la longitud de la cadena de los polímeros de propileno resultantes y, en consecuencia, de sus propiedades. Entre otros logros notorios relacionados con este tipo de catalizadores se incluyen la síntesis de un polímero idéntico al caucho natural.

Un sistema típico del catalizador de Ziegler Natta por lo general contiene dos partes: un metal de transición (metales del Grupo IV, como Titanio, Zirconio, Hafnio) y un compuesto de órgano-aluminio (co-catalizador). Los ejemplos comunes de sistemas de catalizadores ZIEGLER NATTA incluyen: Tetracloruro de titanio (TiCl_4) + Trietil aluminio (Et_3Al) y tricloruro de titanio (TiCl_3) + Cloruro de dietil aluminio AlEt_2Cl .

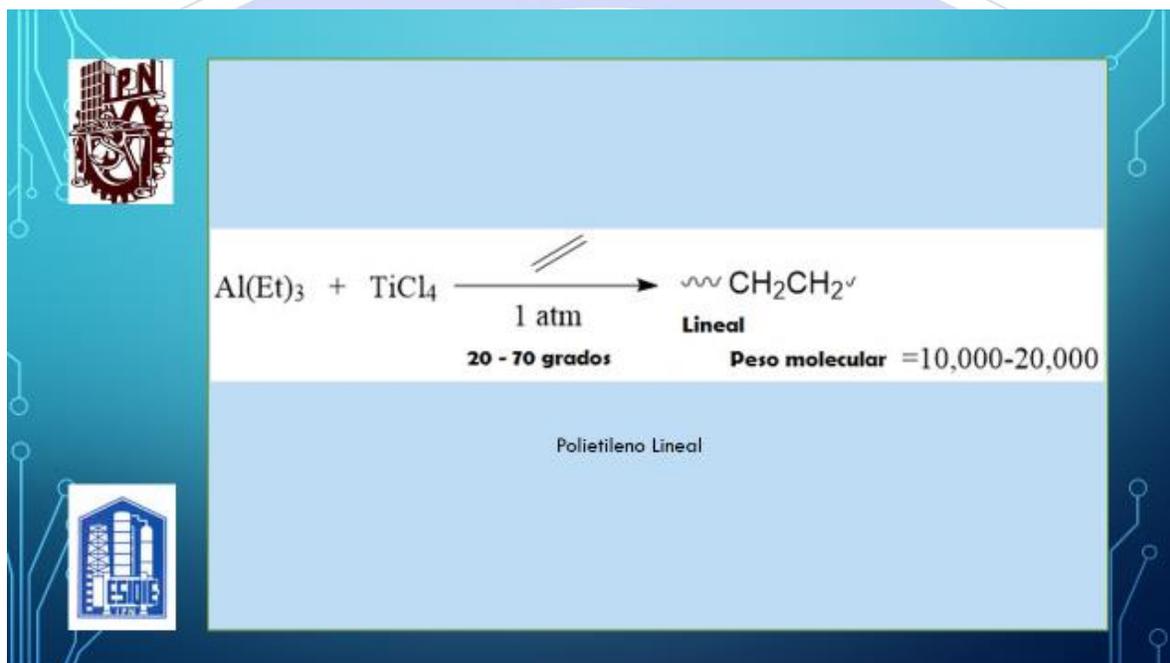


Ilustración 2 polietileno lineal obtenido por el sistema catalítico de Ziegler (20-70) grados

Karl Ziegler descubrió un sistema catalítico capaz de polimerizar el etileno en polietileno lineal de alto peso molecular que con técnicas de polimerización convencionales no se podrían hacer. El sistema contenía un haluro de metal de transición con un compuesto principal alquilo elemento del grupo (Figura 2).

Siguiendo el diseño catalítico, el químico italiano Giulio Natta encontró que la polimerización de alfa-olefinas da lugar a estructuras estereo regulares, Sindiotáticos o isotáticos, dependiendo del catalizador utilizado (Figura 3). Debido a estos descubrimientos importantes, Karl Ziegler y Giulio Natta compartieron el Premio Nóbel de Química en 1963.

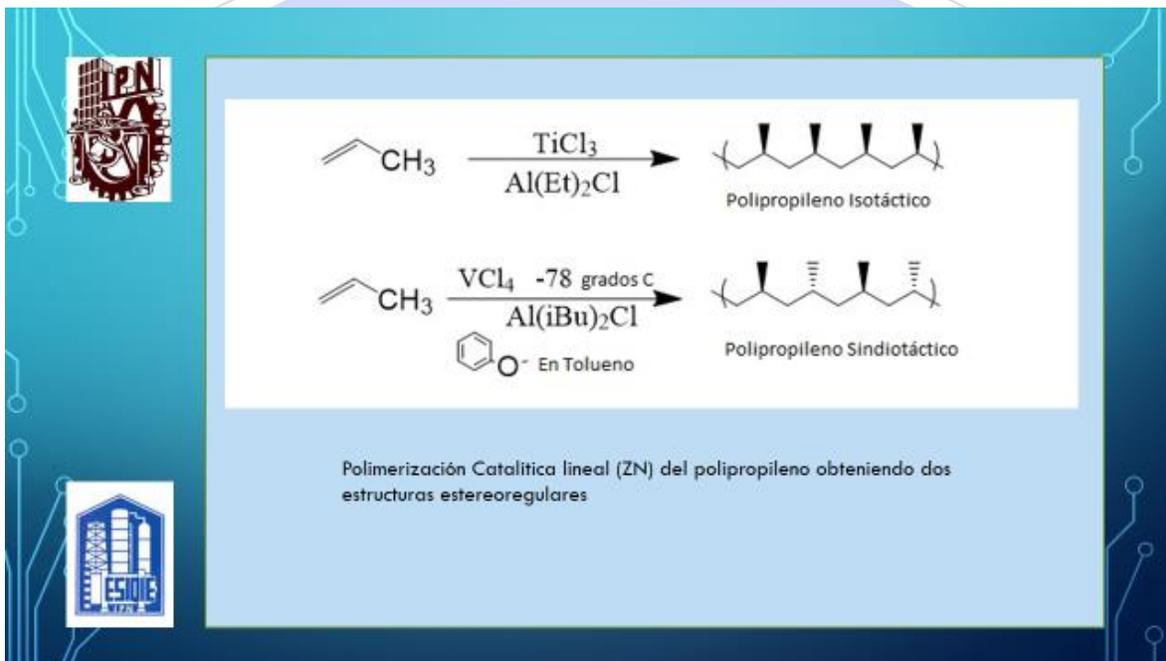
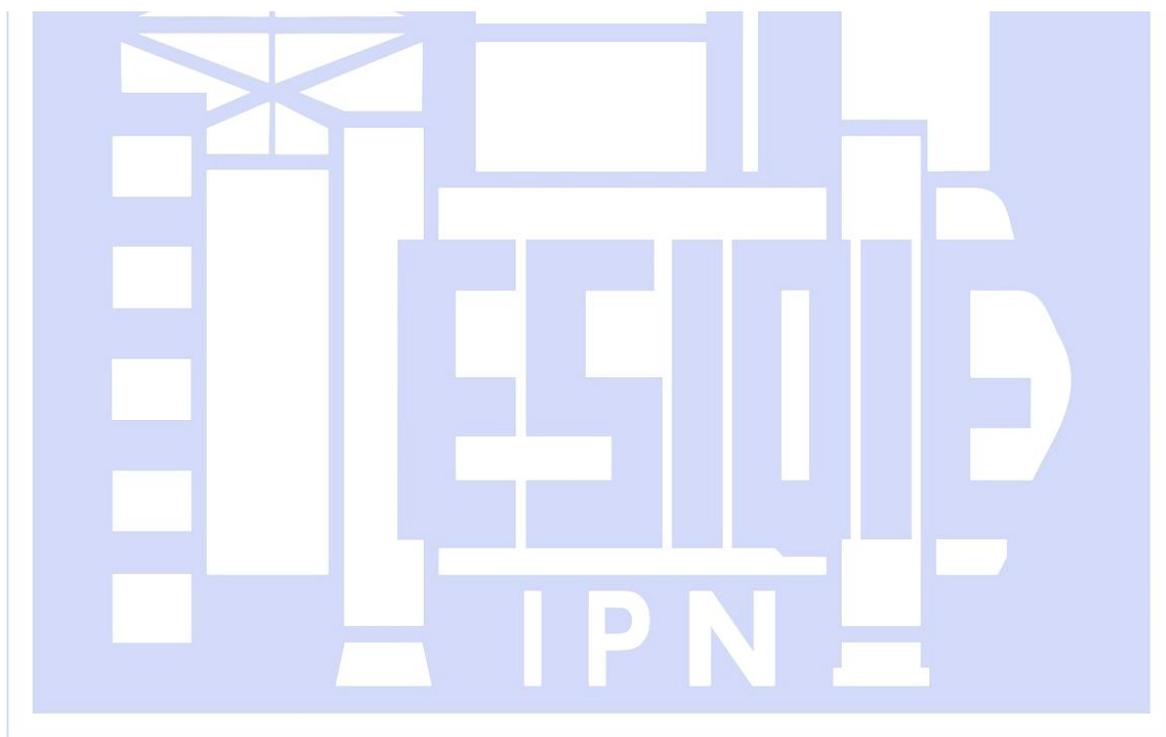


Ilustración 3 Polimerización Catalítica Lineal



Ventajas sobre el método de polimerización radicalaria

Tradicionalmente, la polimerización de alfa-olefinas era por polimerización radicalaria (Figura 4). El Problema con esta técnica es la formación de radicales alílicos no deseados que nos originan polímeros ramificados. Por ejemplo la polimerización radicalaria del propeno, da polímeros ramificados con una distribución de peso molecular muy largo, la polimerización por radicales no tiene control sobre la estereoquímica. Los Polietilenos lineales sin ramificaciones y polipropilenos estéreo regulares, no pueden ser fabricados por reacciones de polimerización por radicales libres. Esta técnica limita en gran medida las posibles aplicaciones de estos materiales poliméricos.

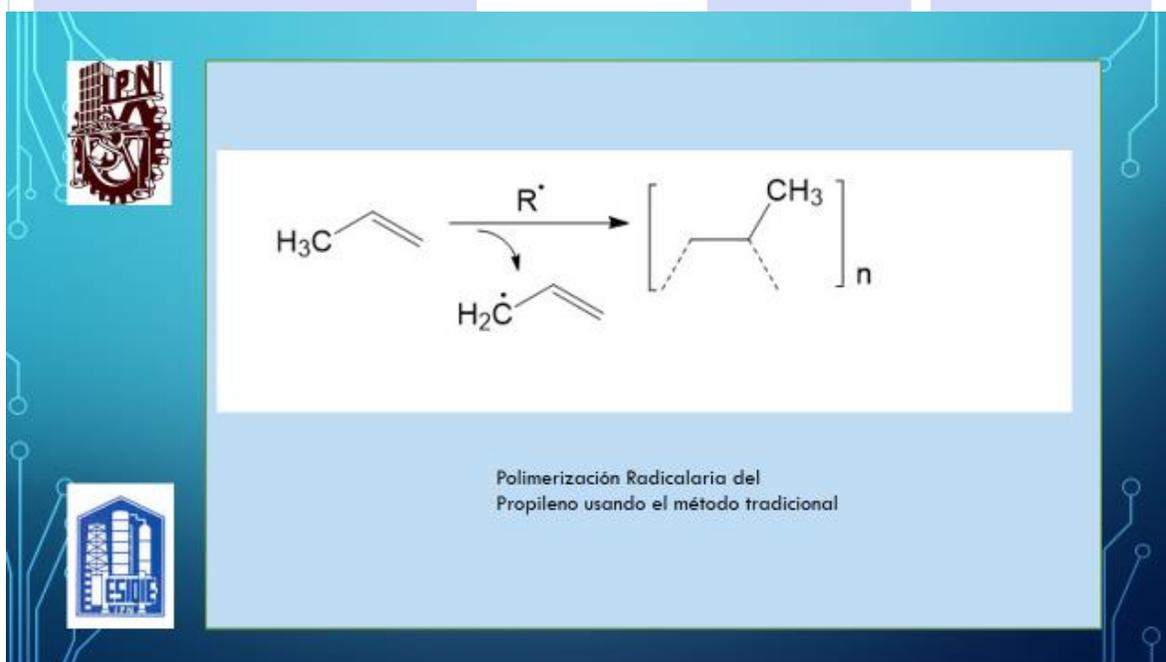


Ilustración 4 Polimerización Radicalaria del Polipropileno

La invención del catalizador Ziegler Natta resolvió con éxito estos dos problemas. La catálisis de las alfa-olefinas con este método produce polímeros lineales con pesos moleculares elevados y controlables, y todavía más allá, es posible la fabricación de polímeros con tacticidad específica, controlando la estereoquímica de los productos, podemos conseguir que sean Atácticos o isotácticos.

Mecanismo de Polimerización Ziegler- Natta.

La polimerización es por coordinación, es necesario conocer la estructura del catalizador, antes de entender cómo trabaja este sistema catalítico. Aquí tomamos como ejemplo la catálisis del tetracloruro de titanio con el trietil aluminio ($\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$). El cloruro de titanio tiene una estructura cristalina en la que cada átomo de Titanio es coordinado a 6 átomos de cloro. En la superficie del cristal, un átomo de Titanio está rodeado por 5 átomos de cloro con un orbital vacío para ser llenado. Cuando el trietil de aluminio entra, dona un grupo etilo al átomo de Titanio y el átomo de Aluminio es coordinado por uno de los átomos de cloro. Mientras tanto, un átomo de cloro a partir de titanio

es expulsado durante este proceso. Así, el sistema catalizador todavía tiene un orbital vacío (Figura 5). La catálisis es activada por la coordinación por trietil aluminio con el átomo de titanio

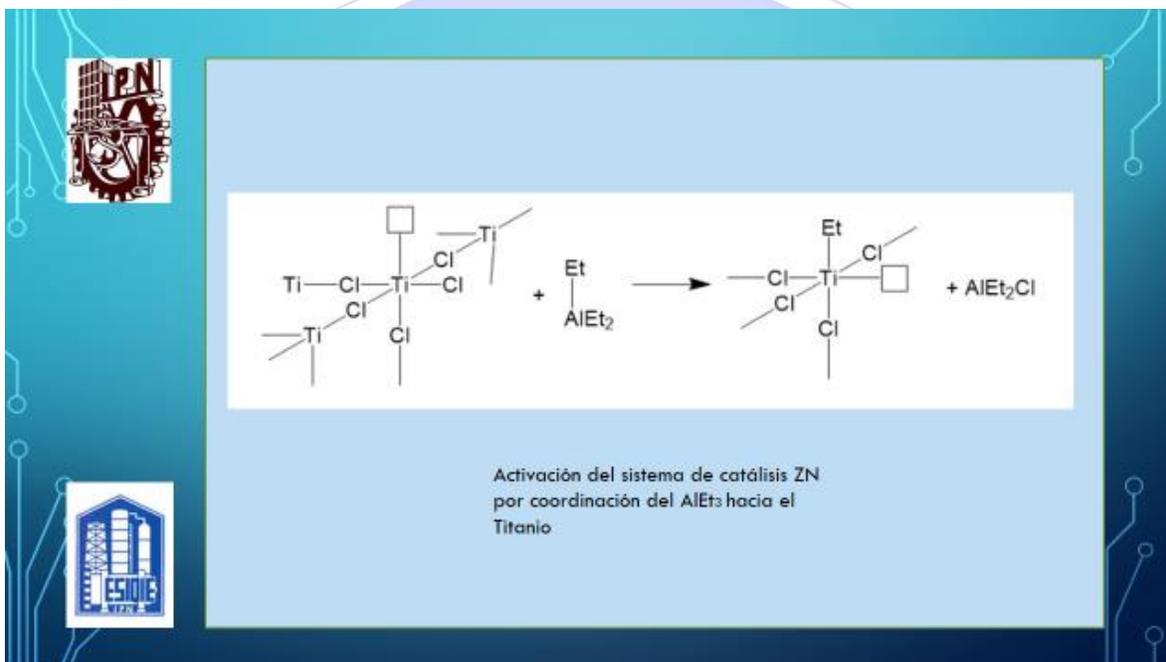


Ilustración 5 Activación del Sistema Ziegler Natta

Etapa de Iniciación.

La reacción de polimerización es iniciada por la formación del complejo alqueno-metal. Cuando un monómero de vinilo como el propileno viene al centro activo del metal, se coordina con un átomo de Titanio por la superposición de sus orbitales (como se muestra en la figura 6). Hay un orbital dxy vacío y un orbital dx²-y² lleno en la capa más externa de Ti (los otros cuatro orbitales no se muestran aquí).

El doble enlace carbono-carbono del alqueno tiene un enlace pi, que consiste en un orbital de unión pi lleno y un orbital de unión en pi vacío. Entonces, el orbital de enlace pi del alqueno y el orbital dxy del Titanio se juntan y comparten un par de electrones. Una vez que están juntos, el orbital dx²-y² de Titanio llega muy cerca del orbital pi-antienlazante, compartiendo otro par de electrones.

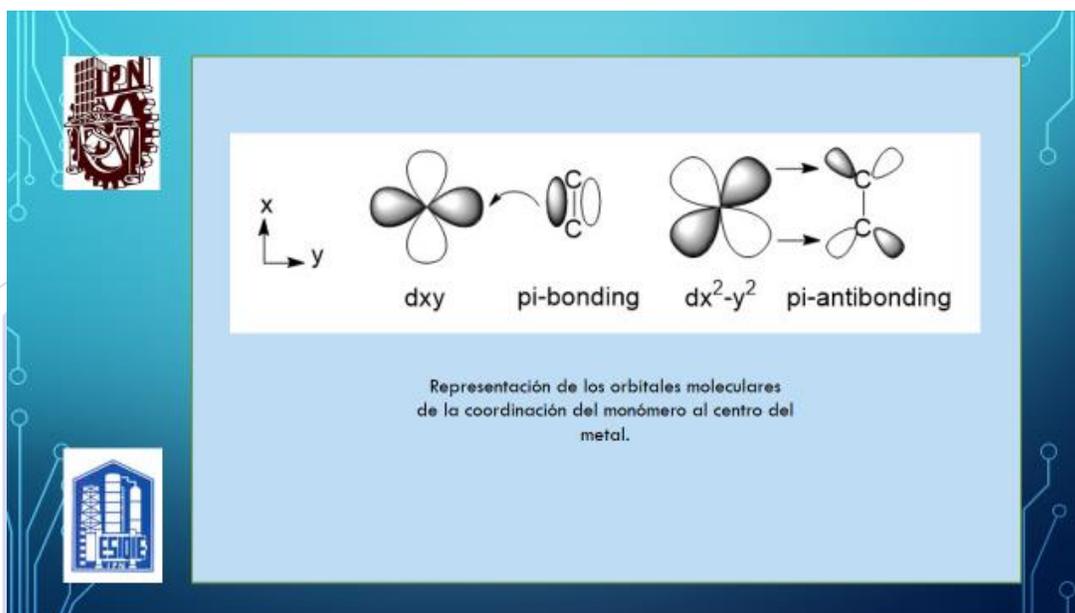


Ilustración 6- Representación de los orbitales moleculares del monómero en coordinación con el centro del metal.

El complejo alqueno-metal formado(1), empieza con un intercambio de electrones, cambiando varios pares de electrones a su posición: el par de electrones del enlace pi carbono-carbono, se desplaza para formar el enlace Titanio - carbono, mientras que el par de electrones del enlace entre el grupo etilo Titanio y Trietil aluminio' se desplaza para formar un enlace entre el grupo etilo y el carbono sustituido con el metilo del propileno (Figura 7). Después de este intercambio de electrones, El Ti vuelve a presentar un orbital vacío de para que pueda ser llenado de electrones (2).

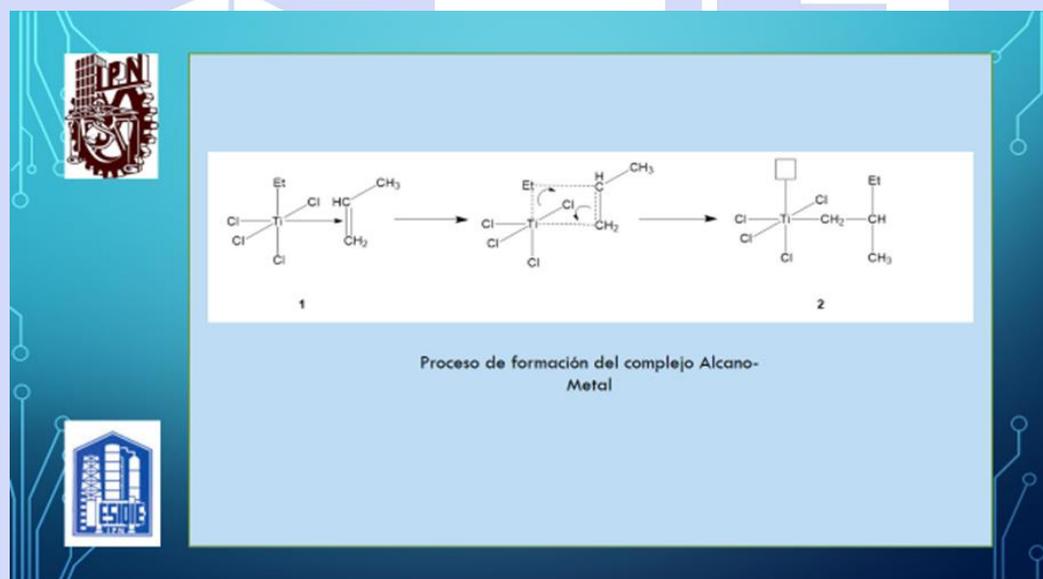


Ilustración 6 Proceso de Formación del complejo alqueno- metal

Etapa de propagación.-

Cuando otras moléculas de propileno entran, el proceso empieza una y otra vez, dando un polipropileno lineal. (Figura 8)

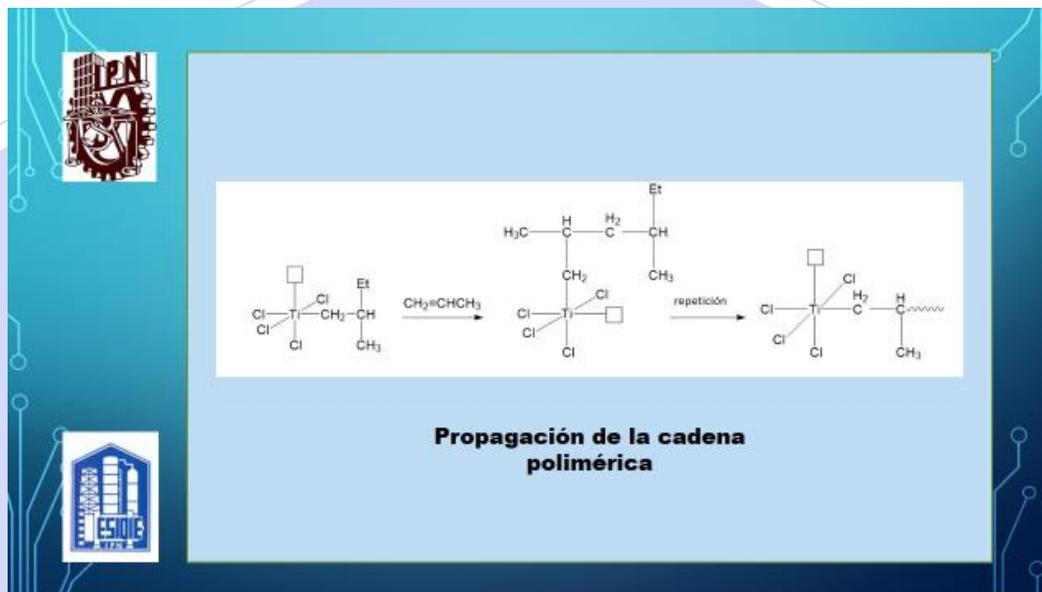


Ilustración 7 Propagación de la Cadena Polimérica

Etapa de terminación

La terminación es la etapa final de una polimerización en cadena, formándose polímeros "muertos" (dead polymers") que son los productos deseados. La figura 9 ilustra varias etapas probables de terminación que se desarrollan con la ayuda del co-catalizador Trietil de aluminio.

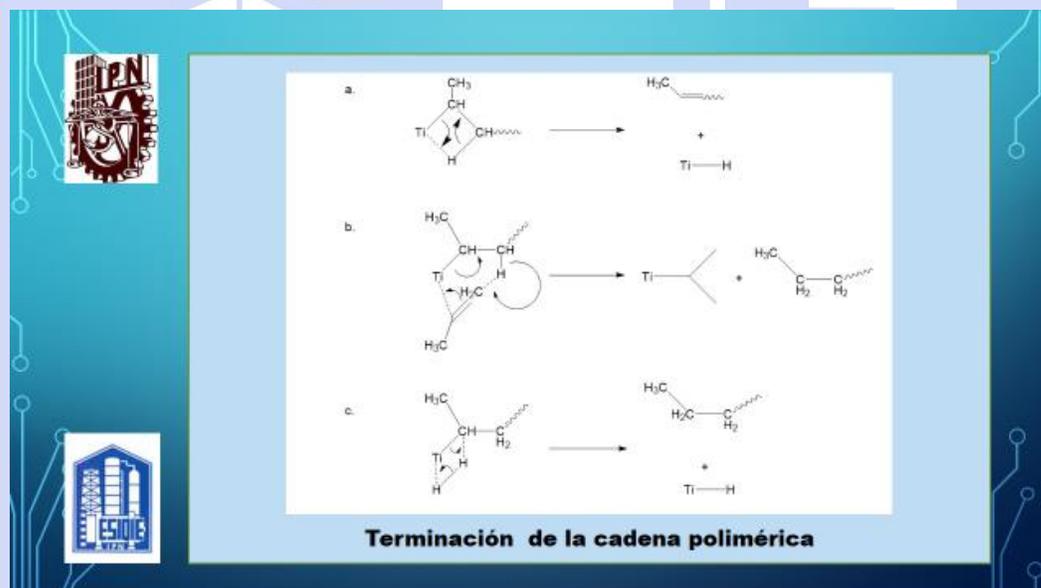


Ilustración 8 Tres posibles esquemas de terminación de la polimerización ZN

Tres esquemas de cómo termina la reacción (a) β -eliminación de la cadena de polímero, formando hidruro de metal; (b) β -eliminación con transferencia de hidrógeno a monómero; (c) hidrogenación.

Regio y estero selectividad

Regio selectividad.-

Para la polimerización del propeno, la mayoría de catalizadores ZIEGLER NATTA son altamente regio selectivos, favoreciendo la inserción 1,2-primaria $[MR + CH_2 = CH (Me) = M-CH_2-CH (Me) (R)]$ (Figura 10), debido a efectos estéricos y de electrones.

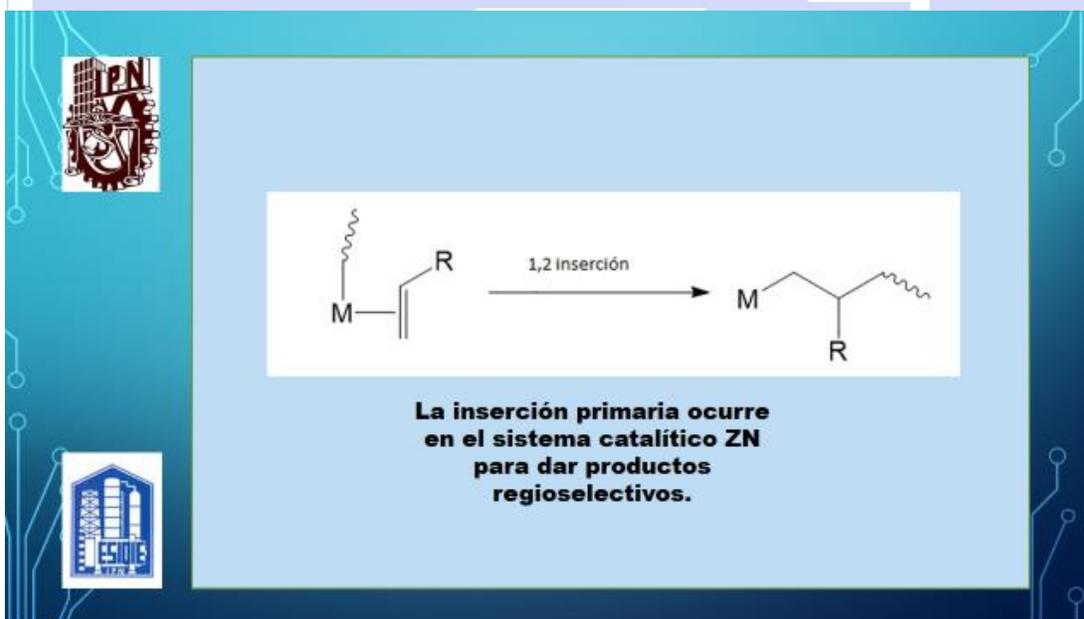


Ilustración 9 Regio selectividad

Estéreo-selectividad

La estereoquímica de los polímeros hechos por la Catálisis Ziegler Natta, pueden ser bien regulados, por el diseño racional de las ligaduras. Mediante el uso de diferentes sistemas de enlaces, ya sea que se obtengan polímeros Sindiotáticos o isotáticos (Figura 11).

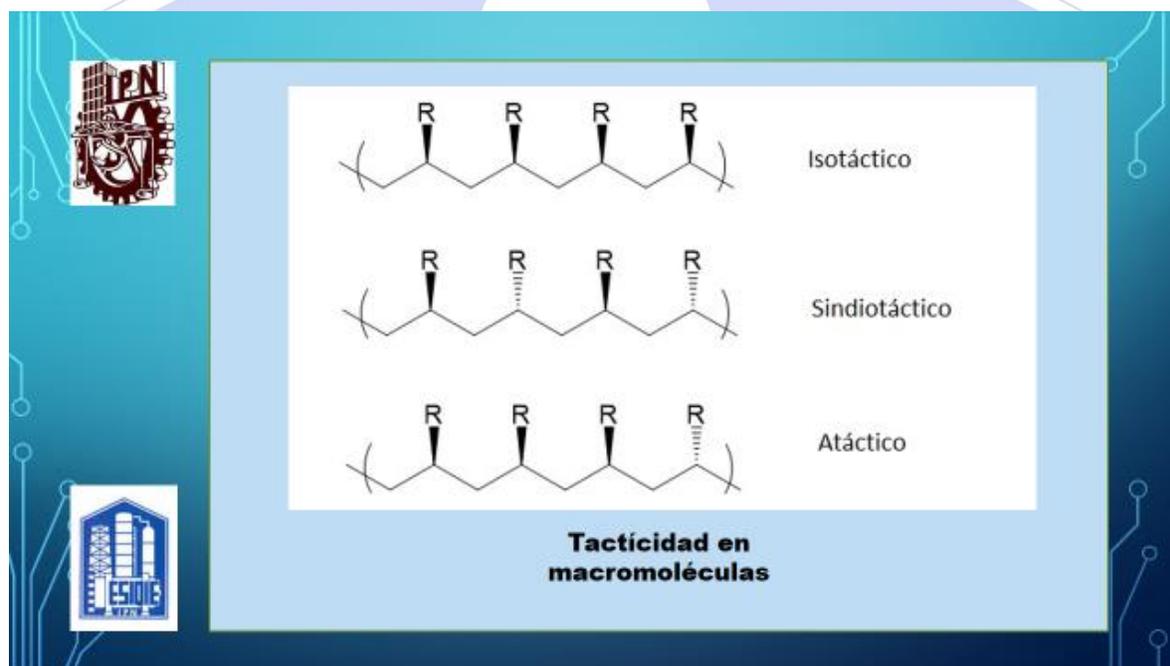


Ilustración 10 Tacticidad

La estereoquímica relativa a los centros quirales adyacentes dentro de una macromolécula, se define como tacticidad. Tres tipos de estereoquímica son posibles: isotáticos, Sindiotáticos y Atáticos. En los polímeros isotáticos, los sustituyentes se encuentran en el mismo lado de la cadena principal del polímero, mientras que los sustituyentes en los polímeros Sindiotáticos tienen posiciones alternativas. En los polímeros Atáticos, los sustituyentes se colocan al azar a lo largo de la cadena.

La elección del catalizador ZIEGLER NATTA regula la estereoquímica. Si usamos aquí la polimerización de propileno como ejemplo. (Revisar la sección del mecanismo, citado antes), un monómero se acerca al centro metálico y forma un anillo de cuatro miembros intermedios. La unión de un monómero al enlace metal-carbono reactivo debería producirse desde el sitio menos obstaculizado.

Como se muestra en la Figura 12. El complejo-trans, por el cual el metilo crece en la cadena, es el más común. Ya que el monómero entrante es el que energéticamente y por efectos estéricos más se favorece.

El estado activo a (trans) es más estable que b (cis), debido a menos efectos estéricos de grupos metilo.

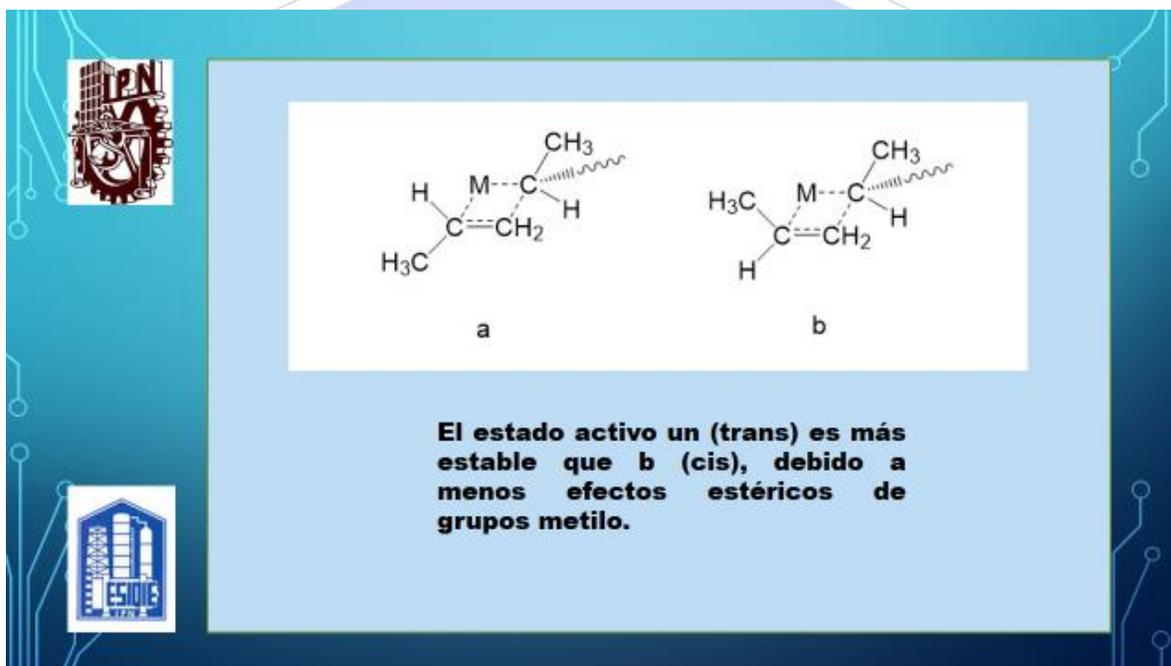


Ilustración 11 Estado Activo, se prefiere a que b

Siguiendo el trans-complejo, el grupo metilo recién añadido en el monómero es trans respecto al monómero anterior. El paso se repite de manera que se obtiene un polipropileno sindiotáctico (Figura 16a). Sin embargo, si el centro metálico está coordinado con enlaces voluminosos (por ejemplo, grupos-isobutilo, -dietil), como se indica mediante Y en la figura 13b, el monómero entrante adoptará una conformación cis para evitar el efecto estérico grave con el ligando voluminoso. Por lo tanto, en la presencia de ligando voluminoso, el monómero de propileno es cis a la cadena en crecimiento. Esto da como resultado un producto isotáctico.

Figura 13: a. Los grupos metilo 1,3 Trans-intermedio dan como resultado un polipropileno sindiotáctico; segundo. En la presencia de enlace voluminoso Y, un producto intermedio cis que se adopte, genera un polipropileno isotáctico.

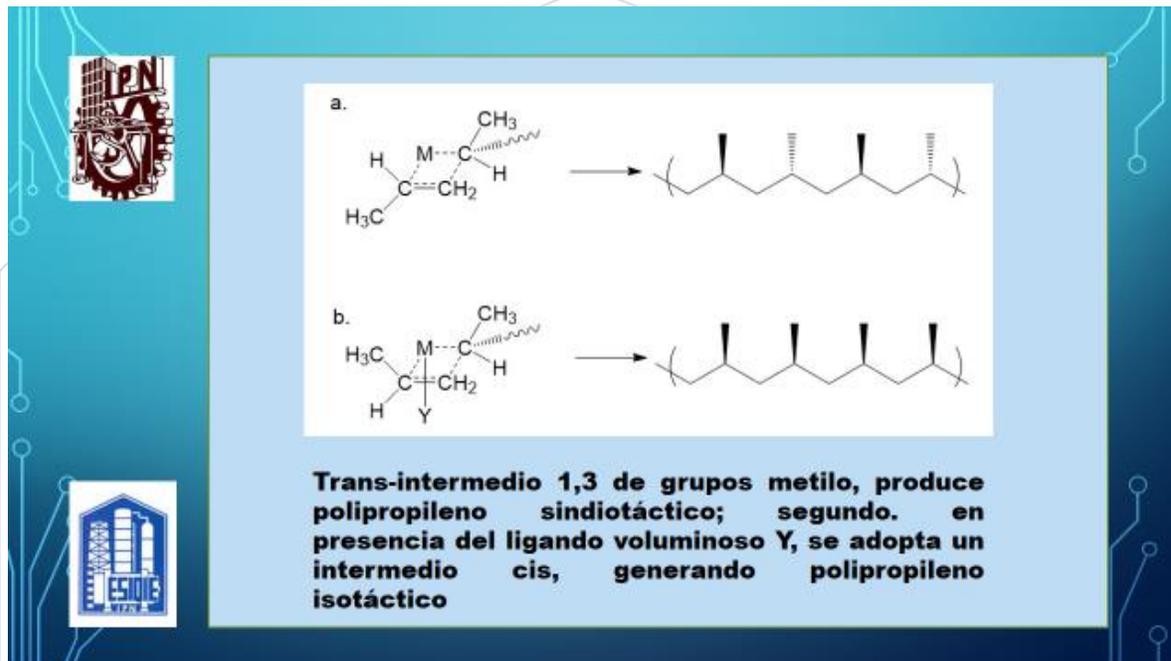


Ilustración 12 Formación de complejos cis y trans

Aplicaciones

Los Catalizadores Ziegler Natta han proporcionado una industria rentable en todo el mundo con una producción de más de 352422907.4 toneladas y la creación de numerosa infraestructura. Estos productos se han aplicado ampliamente en diferentes áreas, lo que mejora en gran medida la calidad de vida de las personas.

Los catalizadores Ziegler Natta pueden catalizar alfa -olefinas para producir diversos polímeros comerciales, como polietileno, polipropileno y poli buteno. El polietileno y el polipropileno son los dos plásticos más usados.

En los polietilenos fabricados por catalizadores ZIEGLER NATTA, hay tres clases principales de polietilenos: polietileno de alta densidad (H.D.P.E), polietileno de baja densidad lineal (L.L.D.P.E), y polietileno de ultra alto peso molecular (U.H.M.W.P.E.).

El polietileno de alta densidad H.D.P.E, es un Homopolímero lineal, se aplica ampliamente en contenedores de basura, botellas de detergente y tuberías de agua debido a su alta resistencia a la tracción.

En comparación, el polietileno de alta densidad HDPE cuyo grado de ramificación es bastante bajo, con él polietileno de baja densidad lineal L.L.D.P.E. que tiene muchas ramificaciones cortas. Este último tiene mayor flexibilidad y resistencia al agrietamiento por estrés, lo que lo hace que sea adecuado para materiales como recubrimientos de cables, plástico de burbujas entre otros usos

El polietileno de ultra alto peso molecular U.H.M.W.P.E es un polietileno con un peso molecular entre 3,5 y 7,5 millones de unidades. Este material es extremadamente resistente y químicamente inerte. Por lo tanto, a menudo se utiliza para hacer engranajes y articulaciones artificiales.

En comparación con el polietileno, el polipropileno ha mejorado las propiedades mecánicas y de resistencia térmica, por el grupo metilo adicional. Por otra parte, el polipropileno isotáctico es más rígido y más resistente al desgarre que el polipropileno Atácticos. El polipropileno tiene una amplia gama de aplicaciones en la ropa, plásticos médicos, el envasado de alimentos, y la construcción de edificios.

Alcances y Limitaciones.

Los Catalizadores Ziegler Natta son eficaces para la polimerización de alfa-olefinas (etileno, propileno) y algunos dienos (butadieno, isopreno). Sin embargo, no funcionan para algunos otros monómeros con enlaces 1, 2, dobles y di sustituidos. El cloruro de vinilo no se puede polimerizar por catalizador Ziegler Natta debido a que la polimerización vinílica por radicales libres se inicia durante la reacción. Otra situación en la que los catalizadores Ziegler Natta no funcionan es cuando el sustrato es acrilato. La razón es que los catalizadores Ziegler Natta a menudo inician la polimerización de vinilo aniónico en estos monómeros. Referencias

Ziegler, K .; Holzkamp, E .; Breil, H .; Martin, H., polimerización Von Athylen Und Anderen Olefinen. *Angew Chem Int Edición* 1955, 67 (16), 426-426.

Natta, G., Une Nouvelle Classe De POLYMERES D alfa-olefinas Ayant Une régularité De Estructura Exceptionnelle. *J Polym Sci* 1955, 16 (82), 143-154.

Mulhaupt, R., Catalizador de polimerización y post catálisis de polimerización cincuenta años después del descubrimiento de los catalizadores de Ziegler. *Macromol Chem Phys* 2003, 204 (2), 289-327.

Sinn, H .; Kaminsky, W., Ziegler-Natta. *Avances en Química Organometálica*, Piedra, FGA; Robert, W., Eds. Academic Press: 1980; Vol. Volumen 18, pp 99-149.

Ivin, KJ; Rooney, JJ; Stewart, CD; Verde, ML; Mahtab, R., Mecanismo para la polimerización estereoespecífica de olefinas mediante catalizadores de Ziegler-Natta. *Diario de la Sociedad Química, Chemical Communications* 1978, (14), 604-606.

Soto, J .; Steigerwald, ML; Grubbs, RH, referente al mecanismo de polimerización Ziegler-Natta - efectos isotópicos en la propagación de tarifas. *J Am Chem Soc* 1982, 104 (16), 4479-4480.

Busico, V .; Cipullo, R .; Pellecchia, R .; Ronca, S .; Roviello, G .; Talarico, G., Diseño de catalizadores de polimerización de propeno estereoselectivas Ziegler-Natta. *P Natl Acad Sci EE.UU.* 2006, 103 (42), 15.321 hasta 15.326.

Zambelli, A., Stereoregulation de polimerización de propileno. *Abstr Pap Am Chem S* 1974, 34-34.

Ittel, SD; Johnson, LK; Brookhart, M., catalizadores de metales tarde para homo- etileno y copolimerización. *Chem Rev* 2000, 100 (4), 1169-1203.

MacBride, RR, de alta polietileno de peso molecular Tambores mostrar signos de convertirse en un gran negocio. Mod Plast 1975, 52 (12), 10- y.

Ivan, B., la comparación de la polimerización viva Systems. Macromol Symp 1994, 88, 201-215.

https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Catalysis/Catalyst_Examples/Olefin_Polymerization_with_Ziegler-Natta_Catalyst

<https://www.youtube.com/watch?v=QMJ4TxeJxKM>

