

Poliésteres: una alternativa a las poliolefinas bio-resistentes

Carlos Alonso Moreno

Resumen: El uso ilimitado de plásticos no biodegradables derivados del petróleo (poliolefinas) es un problema social con graves consecuencias para el equilibrio de nuestro ecosistema. En este trabajo se ofrece una visión global de la problemática y se invita al lector a considerar los polímeros biodegradables (poliésteres) como una alternativa al uso de poliolefinas. Se describen en detalle los tipos de poliésteres, su origen, clasificación, métodos de obtención y principales aplicaciones.

Palabras clave: Polímeros biodegradables, poliésteres, polimerización por apertura de anillo, iniciadores, ligandos escorpionato.

Abstract: Nonstop use of bioresistent polyolefins is beginning to be a serious problem to our society. The work showed here gives us a global vision for a better understanding of the problem, and proposes the polyesters as an interesting alternative to polyolefins. Herein we describe in detail the types of polyesters, origin, classification, synthetic methods, and current applications.

Keywords: Biodegradable polymers, polyesters, ring-opening polymerization, initiators, scorpionate ligands.

Introducción

Somos muchos los que compartimos la idea de que nos encontramos en la denominada 'era de los plásticos'. Los plásticos nos rodean, se encuentran prácticamente en todos los ámbitos de la vida cotidiana, desde en un pequeño arreglo de nuestra dentadura hasta en cualquiera de los chips que componen un ordenador. Sin lugar a dudas los plásticos satisfacen, ampliamente, muchas de las necesidades del hombre en la vida diaria, convirtiéndose en un material de primera necesidad (figura 1).^[1]



Figura 1. Plásticos para cualquier necesidad.



C. Alonso Moreno

Facultad de Ciencias Químicas de Ciudad Real
Universidad de Castilla-La Mancha.
Departamento de Inorgánica, Orgánica y Bioquímica.
Campus Universitario de Ciudad Real, 13071-Ciudad Real.
C-e: Carlos.Amoreno@uclm.es

Recibido: 20/04/2009. Aceptado: 01/07/2009.

El término plástico hace referencia a ciertos tipos de materiales sintéticos obtenidos mediante fenómenos de polimerización o multiplicación artificial de átomos de carbono en largas cadenas moleculares de compuestos orgánicos, derivados del petróleo y otras sustancias naturales. Por ello, los materiales plásticos pueden clasificarse como naturales, que son polímeros derivados de productos de origen natural, por ejemplo la celulosa y la caseína, y sintéticos que se originan en productos elaborados por el hombre, principalmente derivados del petróleo (olefinas). Las poliolefinas son, por tanto, materiales plásticos sintéticos formados por concatenación de olefinas que actúan como monómeros.^[2] La producción de poliolefinas experimentó un extraordinario impulso tras los trabajos pioneros en los años 50 de Karl Ziegler^[3] y Giulio Natta^[4] sobre la preparación de polietileno y polipropileno con catalizadores metálicos. A partir de ese momento se produjo un notable desarrollo en su producción y en la investigación de nuevas tecnologías. En el año 1995 se llegaron a producir 53,6 millones de toneladas de polietileno, polipropileno y copolímeros, que correspondían a un 47% de todo el plástico fabricado en el mundo. A día de hoy, el volumen anual de producción mundial de poliolefinas está en torno a los 70 millones de toneladas, experimentando un crecimiento anual del 4%. Sin embargo, en las últimas décadas el interés por el uso de poliolefinas bio-resistentes esta comenzando a decaer debido, fundamentalmente, a tres factores: el aumento del precio del petróleo, la conciencia de que sus reservas se están agotando y el hecho de que no sean biodegradables. El uso indiscriminado de poliolefinas está actualmente provocando verdaderos estragos en nuestro equilibrio ecológico. Como ejemplo representativo, mencionaremos las denominadas 'sopas de plásticos' localizadas en nuestros océanos (figura 2).^[5] Según las estimaciones de Naciones



Figura 2. Inmensas 'sopas de plásticos' flotan en nuestros océanos.

Poliésteres: una alternativa a las poliolefinas bio-resistentes.

Unidas, la contaminación del océano debida a los plásticos provoca la muerte de más de un millón de pájaros marinos y de cien mil mamíferos acuáticos cada año.^[6]

En este contexto, en la década de los 90 comienza una verdadera carrera por el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de materiales biodegradables,^[7] en la que se encuentran involucradas tanto compañías químicas como compañías concernientes al campo de la bioingeniería. Uno de los grandes retos para la industria y la agricultura consistiría en disponer de materiales que proviniendo de fuentes naturales, pudieran biodegradarse después de usarse (los bio-plásticos tienen propiedades fisicoquímicas y termoplásticas iguales a las de las poliolefinas, pero una vez desechados se biodegradan). De aquí se derivarían las grandes ventajas de sustituir los plásticos actuales, las poliolefinas, por plásticos biodegradables.

Origen, clasificación y aplicación de los polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables se pueden clasificar en tres grandes grupos: los polímeros producidos por síntesis química que derivan del petróleo, como las policaprolactonas y poliesteramidas; los polímeros producidos por microorganismos de manera natural, y los extraídos directamente de la biomasa, como los polisacáridos, almidón y celulosa (figura 3).^[8]

Existe un gran número de poliésteres biodegradables sintetizados a partir de derivados del petróleo, como son las policaprolactonas, las poliesteramidas y los copoliésteres alifáticos y aromáticos (ver figura 4 en la que se recogen formulas químicas, marcas de producción y compañías productoras).^[9] De este tipo de poliésteres los más importantes, desde el punto de vista de aplicabilidad, son las policaprolactonas (PCLs). Éstas son obtenidas mediante un proceso de polimerización ('Polimerización por apertura de anillo, conocida por el acrónimo inglés ROP - Ring-Opening Polymerization) que se discutirá en detalle en la siguiente sección. Este tipo de polímero, que se degrada fácilmente de forma enzimática, presenta un punto de fusión muy bajo, una particularidad en la que radica su importancia de cara a posteriores aplicaciones. Es utilizado como aditivo en poliuretanos para el empaquetamiento de alimentos, aunque su principal aplicación se encuentra en el campo de la biomedicina como liberador de fármacos.

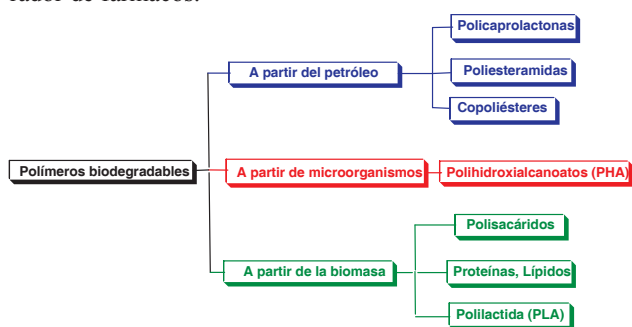


Figura 3. Clasificación de polímeros biodegradables.

Los polihidroxicanoatos (PHAs) son polímeros obtenidos mediante el uso de microorganismos en presencia de una fuente de carbono.^[10] Existe una amplia variedad de microorganismos procariontes capaces de producir y acumular PHA en su interior,^[11] de forma que se puede obtener una gran variedad de polímeros de este tipo dependiendo de la fuente de car-

<p>Policaprolactona (PCL)</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \right]_n$ <p>Marca Compañía</p> <p>CAPA Solvay (Bélgica) Tone Union Carbide (USA)</p>	<p>Copolyésteres aromáticos</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} (\text{H}_A) \text{C} \text{O} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} (\text{H}_B) \text{C} \text{O} \right]_x \left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} (\text{H}_C) \text{O} \right]_y$ <p>Marca Compañía</p> <p>Ecoflex BASF (Alemania) Biomax Dupont (USA) Origo-Bi Novamont (Italia)</p>
<p>Poliesteramida (PEA)</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \right]_x \left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \text{N} \text{H} \right]_y$ <p>Marca Compañía</p> <p>BAK Bayer (Alemania)</p>	<p>Polihidroxicanoatos (PHA)</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \right]_x \left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}(\text{CH}_3) \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}(\text{CH}_3) \text{O} \right]_y$ <p>Marca Compañía</p> <p>Biopol Monsanto (USA) Mirel MetaboliX/ADM (USA) Biocycle PHB Industrial (Brasil) Biomer P Biomer (Alemania) Enmat Tianan (China)</p>
<p>Copolyésteres alifáticos</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \right]_x \left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}_2 \text{C} \text{O} \right]_y$ <p>Marca Compañía</p> <p>Bionolle ShowaHighpolymer (Japón) EnPol Ire Chemical Ltd (Korea) Skygreen Sk Chemicals (Korea) Lunare SE Nippon shokubai (Japón)</p>	<p>Polilactida (PLA)</p> $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H}(\text{CH}_3) \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H} \right]_n$ <p>Marca Compañía</p> <p>Natureworks Cargill (USA) Lacty Shimadzu (Japón) Lacea Mitsui Chemicals (Japón) Heplon Chronopol (USA) CPLA Danippon Ink Chem (Japón) PLA Galactic/Total (Bélgica) Eco Plastic Toyota (Japón) Treofan Treofan (Holanda) PDLA Purac (Holanda) Ecoloju Mitsubishi (Japón) Biomer L Biomer (Alemania)</p>

Figura 4. Tipos de poliésteres comerciales, marca de distribución y compañías productoras.

bono y del metabolismo del microorganismo utilizado (ver fórmula química, marcas y empresas productoras de PHAs en figura 4). Sin embargo, esta metodología necesita de procesos muy complejos de extracción y purificación del polímero que terminan encareciendo tremendamente el precio de estos materiales. Aún así, actualmente, pequeñas empresas continúan realizando importantes esfuerzos en este campo de la investigación para mantener la competitividad de estos polímeros en términos de costes. Como ejemplo representativo, señalaremos a la compañía *PHB Industrial* (Brasil) que planea producir 4000 toneladas por año de *Biocycle*® en el 2009.

Con respecto a los polímeros extraídos de la biomasa, podemos destacar el almidón. Este es un polímero natural, un hidrato de carbono que las plantas sintetizan en la fotosíntesis como reserva de energía. Los cereales, como el arroz, maíz y trigo contienen gran cantidad de almidón. Los bio-plásticos producidos directamente a partir de este polímero son fácilmente moldeables, lo que supone una importante ventaja de cara a futuras aplicaciones. Alternativamente, mediante un proceso biológico o químico^[12] puede ser transformado en la molécula más pequeña de ácido láctico (2-hidroxipropiónico), que puede polimerizar formando el polímero poli-ácido láctico (polilactida) (PLA), con cadenas que presentan una estructura molecular similar a los polímeros de origen petroquímico. Es uno de los plásticos biodegradables actualmente más estudiados (ver fórmula química, marcas y empresas productoras en la figura 4). En el año 2002, *NatureWorks*, división de *Dow Cargill Polymer*, fue la primera compañía en fabricar masivamente PLA partiendo de la glucosa del maíz, soja y trigo. La glucosa es fermentada para originar ácido láctico, se elimina el agua, se cristaliza y allí se origina el polímero polilactida (PLA). La industria textil mezcla este

polímero con fibras como lana y algodón, fabricando prendas absolutamente naturales. El PLA también es utilizado en la fabricación de botellas transparentes para bebidas, bandejas de envasado para alimentos (figura 5),^[13] vajillas, emulsiones y espumantes útiles en la industria química.

Preservar los escasos recursos petrolíferos y prevenir el calentamiento global de la tierra, son los argumentos que alejan compa as multinacionales de electrónica como *Nec*, *Fujitsu* o *Sanyo* para sus ensayos con plásticos obtenidos del trigo y otros vegetales. *Sanyo*, uno de los impulsores de este tipo de bio-plásticos, necesita 85 granos de maíz para hacer un CD. *Nec*, que ya usa este material en algunas placas madre, prevé que en el 2010 el 10% del material que lleven sus ordenadores provenga del maíz. Con el desarrollo tecnológico se ha ampliado la utilización de esta clase de bio-materiales, y se ha estimado que más del 10% de los plásticos tradicionales que actualmente se emplean en la industria electrónica, podrían ser perfectamente reemplazados por estos nuevos tipos de bio-plásticos. A nivel nacional hay que citar a la compa a *Sphere Group Spain, S.L.*, que actualmente produce distintos tipos de bolsas biodegradables (tipo camiseta, que se dispensan en los supermercados,   bolsas tipo boutique) a partir de almidón de patata.



Figura 5. Envases de PLA (NatureWorks®).

Los bio-materiales poliméricos derivados del ácido láctico también encuentran numerosas aplicaciones médicas, relacionadas principalmente con la ingeniería de tejidos cardíacos, transporte de medicamentos y como dispositivos de fijación interna biodegradables y reabsorbibles, para reparar fracturas de huesos pequeños de pies y manos, y de articulaciones como muñecas y tobillos.^[14] Estas fijaciones ortopédicas se asimilan de forma natural por el cuerpo humano, ya que los polímeros se metabolizan progresivamente transfiriendo su masa al hueso roto para facilitar su regeneración, al mismo tiempo que elimina la necesidad de una segunda intervención quirúrgica (ver la evolución de los bio-materiales en el campo de la biomedicina en la cronología de la Tabla 1).

Tabla 1. Breve cronología de la aplicación de polímeros en medicina.

1860	Cirugía aséptica
1900	Placas �seas
1940	Cirugía ocular
1950-1960	Corazón Artificial
1970-80	Lentes de contacto
1990-2000	Biomateriales
A partir del 2000	Piel artificial, diálisis de membrana

Polimerización por apertura de anillo 'Ring-Opening Polymerization' (ROP)

El método anteriormente mencionado para la obtención de PLAs consiste en una reacción de policondensación entre hidrox cidos o entre dioles y ácidos carboxílicos. Esta reacción libera grandes cantidades de agua, que son muy difíciles de separar, y que limitan gravemente el control en el peso molecular del polímero obtenido. Además, esta metodología necesita de altas temperaturas y tiempos de reacción demasiado largos, favoreciendo reacciones colaterales no deseadas. Alternativamente para la polimerización de lactida, así como para otros esteres cíclicos existe un método más efectivo y prometedor que es capaz de inducir un alto nivel de control en el crecimiento de la cadena polimérica, así como de controlar otras variables fundamentales en el proceso como la actividad, temperatura de trabajo, peso molecular y distribución de pesos moleculares del polímero obtenido. Este método es el proceso de polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos ('Ring-Opening Polymerization', ROP), en el que la fuerza directriz del mismo es la liberación de la tensión del anillo, y en el que es necesario el uso de un catalizador met lico ácido de Lewis.^[16] El mecanismo más aceptado para explicar este tipo de polimerización consiste en una serie de etapas, iniciación, propagación y terminación, y fue formulado en 1971 por Dittich and Schulz.^[17] Posteriormente a finales de los 90, el mecanismo fue corroborado mediante datos experimentales y teóricos.^[18] En la figura 6 se esquematiza el mecanismo de polimerización, en el que en una primera etapa se produce una coordinación del monómero al centro met lico ácido de Lewis. El monómero, en un segundo paso, es insertado consecutivamente en el enlace metal-alcóxido, vía adición nucleófila, seguida de una apertura del anillo. Por último, el proceso de polimerización es finalizado mediante la hidrólisis de la especie propagadora.

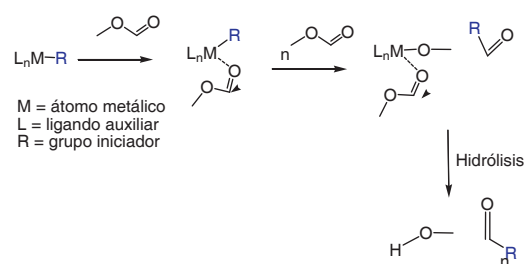


Figura 6. Propuesta de mecanismo para la reacción de polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos

Destacar que actualmente se est n realizando importantes avances hacia el uso de organocatalizadores como iniciadores en ROP. Esta catálisis se corresponde con una metodología muy prometedora hacia la obtención de polímeros libres de impurezas metálicas.^[19]

Relativo al tipo de monómero, actualmente existe un gran interés en los procesos de polimerización de caprolactonas y lactidas vía ROP. De entre todos los monómeros hay que destacar por su interés el monómero lactida (LA). LA es el diéster cíclico del ácido láctico y puede existir en forma de sus tres estereoisómeros, D-LA, L-LA y meso-LA (figura 7). La polimerización de LA se presenta como un reto de suma importancia de cara a la obtención de polímeros biodegra-

Poliésteres: una alternativa a las poliolefinas bio-resistentes.

dables con nuevas microestructuras y/o propiedades, debido a la presencia de un átomo de carbono asimétrico en la unidad que se repite a lo largo de la cadena polimérica.^[20]

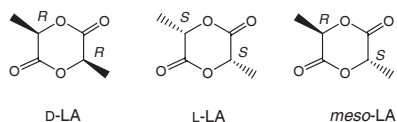


Figura 7. Isómeros de 'lactida'.

Iniciadores en ROP

En la actualidad los iniciadores más utilizados en procesos de ROP son derivados alcóxido de aluminio y octanoato de estaño. Sin embargo, existe un campo de investigación muy activo en la búsqueda de iniciadores más selectivos y activos de metales de tierras raras y de los considerados 'friendly metals'.

Alcóxidos de aluminio

La importancia del uso de estos iniciadores para la producción de polímeros biodegradables deriva de su alta selectividad. Así, por reacción de trietilaluminio con un alcohol ROH (R = acrilato, norborneno, alquilo, alilo, etc) se obtiene una amplia diversidad de derivados alcóxido de aluminio capaces de promover ROP (figura 8). Estos derivados son capaces de polimerizar y copolimerizar un gran número de monómeros cíclicos.^[21] En contra del uso de estos iniciadores está la complejidad que implica el proceso de purificación del polímero, previo a su uso, para la eliminación de cualquier residuo tóxico de aluminio presente en el mismo.



Figura 8. Síntesis de los iniciadores alcóxido de aluminio.

Octanoatos de estaño

Es el tipo de catalizador por excelencia para la obtención de polímeros de lactida y lactona. El iniciador más empleado es el derivado bis-(2-etilhexanoato) de estaño (II).^[22] Este iniciador es aceptado como aditivo en comidas por la FDA (US Food and Drug Agency), y por lo tanto el material polimérico obtenido en el proceso no necesita de ningún tipo de purificación previa a su uso. Sin embargo, pierde todo su interés en la preparación de materiales con aplicaciones médicas, en los que la presencia de trazas de estaño está absolutamente pro-

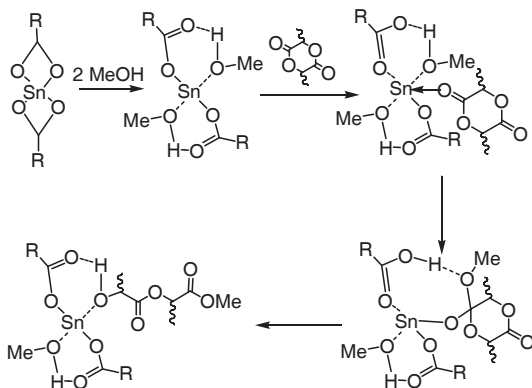


Figura 9. Mecanismo propuesto para ROP de lactida en presencia de metanol con los derivados octanoato de estaño como iniciadores.

hibida. Los octanoatos de estaño necesitan del uso de un alcohol como co-catalizador para dar lugar a derivados alcóxido, que son los verdaderos iniciadores en el proceso de polimerización. Asimismo, son capaces de controlar el peso molecular del polímero según la relación monómero/alcohol, y son eficaces en procesos de copolimerización de diversas lactonas. En la figura 9 se describe el mecanismo de polimerización más aceptado para este tipo de iniciadores.^[23]

Organometálicos de tierras raras

La necesidad actual de desarrollar materiales poliméricos biodegradables con nuevas microestructuras, de cara a satisfacer distintas necesidades de la sociedad, ha llevado a la química organometálica a la preparación de nuevos tipos de iniciadores de ROP. En este campo, el diseño de entidades organometálicas, capaces de promover ROP de esteres cíclicos está cobrando un gran interés en los últimos años. El primer paso en el diseño de la entidad consiste en una adecuada selección del ligando orgánico auxiliar, que actuará como andamiaje molecular para el centro met lico. Como eficientes iniciadores ROP de lactonas y lactida^[16] se han descrito derivados alcóxido, haluro, amido y alquilo de tierras raras con ligandos O-dadores (bifenolatos y metilbifenolatos), N-dadores (triaminas, trispirazolil y trisindazolil-hidroborato), y N- y O-dadores ('Salen', y triazaciclononanos). Estos iniciadores son extraordinariamente activos, polimerizan de una manera viva e inmortal (la polimerización continúa hasta que se consume todo el monómero, y se puede reiniciar por simple adición de más monómero), controlan el crecimiento de la cadena polimérica en el proceso de polimerización, y evitan el uso de un alcohol como co-catalizador.

En este campo, el grupo de investigación del Catedrático Antonio Otero ha contribuido significativamente al diseño de nuevos iniciadores de tierras raras.^[24] Dada la dilatada experiencia que el grupo posee en el diseño de ligandos tipo heteroescorpionato,^[25] estos han sido los empleados como ligandos auxiliares para la preparación de las entidades organometálicas que, posteriormente, han sido utilizadas como iniciadores en procesos ROP. Los ligandos escorpionato constituyen uno de los ligandos tridentados más versátiles en química de coordinación/organometálica.^[26] Los ligandos escorpionatos son llamados así porque recuerdan a la picadura de un escorpión en su coordinación al átomo met lico (ver similar en figura 10).^[27]

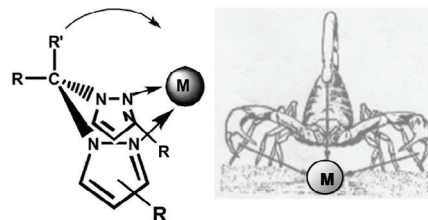


Figura 10. Simil de la picadura de un escorpión con la coordinación del ligando tipo escorpionato a un centro met lico.

Nuestro grupo de investigación ha trabajado activamente, en los últimos años, en la preparación de ligandos heteroescorpionato basados en la unidad bis(pirazol-1-il)metano a través de la inserción de diferentes heterocumulenos y otros tipos de moléculas insaturadas, como fulvenos, en el derivado litiado del bis(pirazol-1-il)metano (figura 11). Posterior-

mente estos ligandos se han utilizado, entre otros fines, para la síntesis de nuevos iniciadores eficaces en ROP, a través de la reacción con derivados alquilo o amido de tierras raras, o alternativamente mediante la desprotonación previa del ligando con una base fuerte y su posterior reacción con los derivados haluro de esos elementos.^[24]

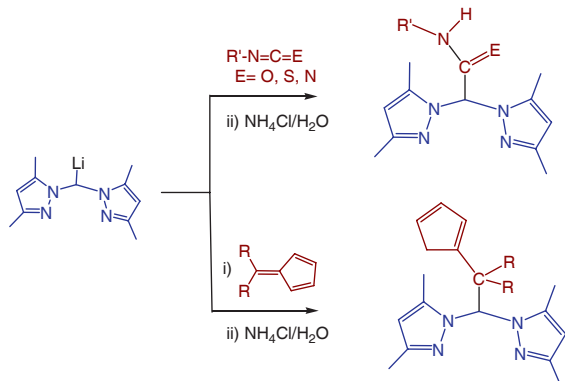


Figura 11. Rutas de síntesis para la obtención de ligandos tipo heteroscorpionato derivados del bis(pirazol-1-il)metano.

De los diferentes tipos de iniciadores de ROP obtenidos, destacaremos, como ejemplos ilustrativos, los compuestos que aparecen en la figura 12 como (1) y (2). El iniciador (1) es un derivado alquilo de itrio con un ligando híbrido escorpionato-ciclopentadienilo.^[24] Este compuesto organometálico es capaz de convertir en 10 minutos, a temperatura ambiente, el 60% del monómero ϵ -caprolactona en policaprolactona. Además, el proceso de polimerización es vivo e inmortal y el polímero crece de una manera controlada.

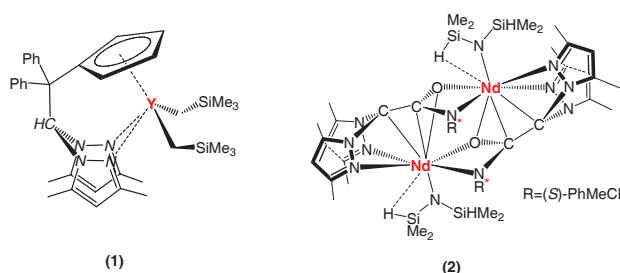


Figura 12. Ejemplos ilustrativos de iniciadores de tierras raras con ligandos heteroscorpionato.

El compuesto (2) es el primer iniciador enantioméricamente puro de este tipo de elementos, concretamente de neodimio.^[24] Su comportamiento ha resultado ser interesante de cara a la producción de PLA, puesto que presenta un comportamiento 'homostérico', es decir, el iniciador es capaz de discriminar entre los dos enantiómeros de la rac-lactida y polimerizar aquel que posee su misma configuración (ver figura 13).

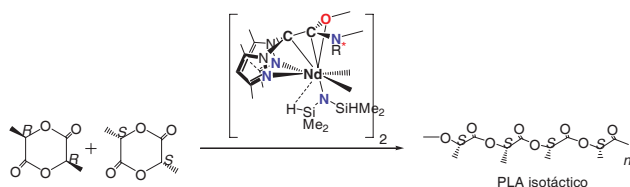


Figura 13. Polimerización selectiva de uno de los dos enantiómeros de la mezcla racémica de la lactida empleando un iniciador enantioméricamente puro heteroscorpionato de neodimio de configuración (S, S).

Podemos concluir este apartado comentando que, en general, los iniciadores basados en metales de las tierras raras son muy reactivos y no necesitan de un alcohol como co-catalizador (como en el caso de los alcóxidos de aluminio y octanoatos de estaño). Sin embargo, la tolerancia del organismo humano por ese tipo de metales es muy baja, por lo que no son muy útiles de cara a la aplicación de los polímeros obtenidos en el campo de la biomedicina.

Organometálicos de 'friendly metals'

Recientemente se está prestando una especial atención a la investigación de iniciadores de metales considerados biocompatibles.^[28] En los procesos de polimerización es usual que trazas del iniciador queden embebidas en la estructura del polímero, por lo que para cualquier polímero de interés en el campo de la biomedicina es de vital importancia que el metal sea biológicamente benigno, de forma que cualquier traza residual presente del metal no se presente como un inconveniente en las propiedades del material obtenido. En este contexto, Na, K, Mg, Ca, Zn, o Fe se presentan como metales muy atractivos para la preparación de iniciadores que han de reunir estas características. Así, se ha descrito una amplia y diversa variedad de iniciadores de 'friendly metals' con distintos tipos de ligandos auxiliares para procesos ROP. Un gran número de ellos son muy activos en este tipo de procesos, además de ser capaces de ejercer un elevado control sobre la estructura del polímero derivado.^[16]

En esta área de investigación y en estrecha colaboración con el grupo de Química Organometálica Aplicada (QOMA) de la Universidad Rey Juan Carlos, se han obtenido iniciadores muy activos y selectivos en procesos ROP de lactonas y lactida. Concretamente, se ha obtenido una serie de compuestos de magnesio y de cinc con ligandos heteroscorpionato, como los recogidos en la figura 14, que pueden actuar como eficientes iniciadores en la polimerización de ϵ -caprolactona y lactida en un rango de temperaturas muy amplio.^[29] ϵ -Caprolactona es polimerizada en segundos con los derivados de magnesio, y en apenas en minutos con los de cinc, dando lugar a polímeros de alto peso molecular. En el caso de la polimerización de lactida se pueden obtener materiales poliméricos de peso molecular medio y con polidispersidades cercanas a la unidad. De entre las diferentes familias de iniciadores preparados, destacaremos los compuestos 3 y 4 de la figura 14.

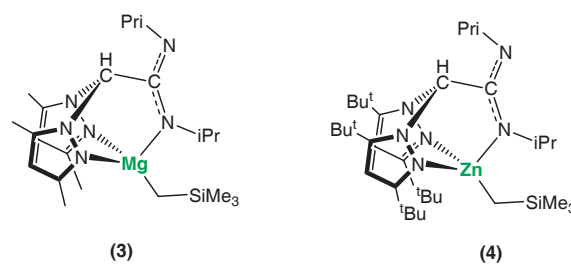


Figura 14. Ejemplos ilustrativos de iniciadores de 'friendly metals' con ligandos heteroscorpionato.

El compuesto 3 es capaz de polimerizar, a temperatura ambiente, el 97% de ϵ -caprolactona en 10 minutos, lo que corresponde a una producción de 3320 kilogramos de polímero por mol de magnesio y hora. Por otro lado, el interés del compuesto 4 radica en el elevado control que ejerce en el

Poliésteres: una alternativa a las poliolefinas bio-resistentes.

proceso de polimerización de lactida, consiguiendo que, de una manera alternada y ordenada, se inserten los dos enantiómeros de la mezcla racémica de la lactida (ver figura 15).

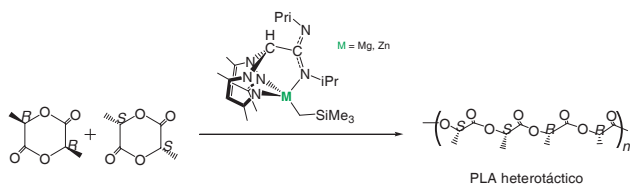


Figura 15. Síntesis de PLA con un elevado control en su crecimiento, a partir de la mezcla racémica de lactida empleando un iniciador de cinc con un ligando heteroscorpionato.

Conclusión y perspectivas

El uso indiscriminado de plásticos no biodegradables, derivados del petróleo, ha provocado un importante impacto medioambiental en las últimas décadas. El reciclaje es una de las soluciones; sin lugar a dudas, hay que concienciar a la población de la importancia del mismo, a la vez que hay que dedicar todo nuestro esfuerzo a la investigación dentro del campo de la reutilización de materiales. Pero existen otras alternativas. Una, muy interesante, sería la presentada en este artículo: el uso de poliésteres biodegradables en sustitución de las poliolefinas bio-resistentes. Actualmente, se están realizando importantes esfuerzos en su preparación, de cara a igualar a las poliolefinas en costes de producción y en propiedades. Aún así, queda mucho camino por recorrer y la investigación en este campo debe orientarse hacia la preparación de nuevos y mejores materiales. En el futuro inmediato será preciso trabajar en varios apartados de este campo de investigación: en el desarrollo de la química sintética de poliésteres para la obtención de una amplia variedad de polímeros, con el mayor control posible sobre las variables que afectan a sus propiedades; en la optimización de las condiciones en las que transcurre el proceso de polimerización de cara a su posterior explotación tecnológica e industrial. Asimismo, factores como la economía, toxicología, y el desarrollo técnico del proceso serán de suma importancia. Por último, el estudio de las propiedades físicas y mecánicas de estos nuevos materiales, serán cruciales para la optimización del proceso en términos de coste.

Agradecimientos

El autor desea expresar su más sincero agradecimiento a los miembros del grupo de investigación de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha. De modo particular, mi mayor gratitud al Prof. Dr. Antonio Otero Montero y al Prof. Dr. Antonio Antiñolo, y especialmente al Dr. Juan Fernández Baeza, Dr. Agustín Lara Sánchez, y Dr. Juan Tejada. También agradecer al Dr. Luis Fernando Sánchez Barba, Dr. Andrés Garcés, y al Prof. Dr. Mariano Fajardo por elegirme como colaborador en la prometedora línea de investigación dirigida hacia la obtención de iniciadores biocompatibles. Agradecer por última instancia al grupo Consolider-Ingenio 2010 ORFEO CSD 00006-2007.

Bibliografía

- [1] www.aprendergratis.com/los-plasticos.html
- [2] C. Vasile, R. B. Seymour, Handbook of polyolefins. Synthesis and properties. Eds. Marcel Dekker Inc. New York, 1993.

- [3] K. Ziegler, E. Holzkump, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1955**, *67*, 541–554.
- [4] G. Natta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1956**, *68*, 393–403.
- [5] <http://mtere-4.blogspot.com/2008/04/plastico-en-el-oceano.html>
- [6] a) http://www.soitu.es/soitu/2008/02/07/medioambiente/1202385061_221955.html; b) http://weblogs.madrimsad.org/ciencia_marina/archive/2008/02/14/84496.aspx.
- [7] D. L. Kaplan, J. M. Mayer, D. Ball, J. McCassie, A. L. Allen, P. Stenhouse, *Fundamentals of biodegradable polymers* en: C. Ching, D. L. Kaplan, E. L. Thomas, editors. *Biodegradable polymers and packaging*. Lancaster: Technomic Pub. Co. **1993**, pag. 1–42.
- [8] L. Averous, N. Boquillon, *Carbohydr. Poly.* **2004**, *56*, 111–122.
- [9] L. Averous, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* **2004**, 231–274.
- [10] Y. Doi, *Microbial polyesters*. New York: John Wiley & Sons, Ind.; **1990**.
- [11] L. L. Madison, G. W. Huisman, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **1999**, *63*, 21–53.
- [12] L. Averous, *Poly(lactic acid): synthesis, properties and applications*. En: N. Belgacem, A. Gandini, Monomers, oligomers, polymers and composites from renewable resources. Oxford: Elsevier Limited Publication; **2008**, 433–450.
- [13] <http://www.csmonitor.com/2007/1219/p15s01-sten.html>
- [14] a) L. S. Nair, C. T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 762.C; (b) C. Jérôme, P. Lecomte, *Adv. Drug. Del. Rev.* **2008**, *60*, 1056–1076.
- [15] <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3093/4/34111-4.pdf>.
- [16] a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *164*, 6147–6176. b) J. Wu, T-L. Yu, C-T. Chen, C-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602–626.
- [17] W. Dittrich, R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *15*, 109.
- [18] Ver como ejemplos: a) P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Symp.* **1997**, *123*, 67–84; b) P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Symp.* **1997**, *198*, 1973–1984; c) J. L. Eguiburu, M. J. Fernandez-Berridi, F. P. Cossío, J. San Román, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8252–8258; d) H. von Schenk, M. Ryner, A.-C. Albertsson, M. Svensson, *Macromolecules* **2000**, *33*, 702–709.
- [19] a) F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2784–2787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712–2715; b) C. Bonduelle, B. Martín-Vaca, F. P. Cossío, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5304–5312.
- [20] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2215–2224.
- [21] D. Mecerreyes, R. Jérôme, P. Dubois, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *147*, 1–59.
- [22] A. Stjern Dahl, A.F. Wistrand, A.C. Albertsson, *Biomacromolecules*, **2007**, *8*, 937–940.
- [23] M. Ryner, K. Stridsber, A.-C. Albertsson, H. von Schenk, M. Svensson, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3877–3881.
- [24] a) A. Otero, J. Fernandez-Baeza, A. Lara-Sanchez, E. Martínez-Caballero, J. Tejada, L. F. Sanchez-Barba Merlo, A. Antiñolo, C. Alonso-Moreno, I. Lopez-Solera, *Organometallics*, **2008**, *27*, 976–983; b) A. Otero, J. Fernandez-Baeza, A. Antiñolo, A. Lara-Sanchez, J. Tejada, E. Martínez-Caballero, I. Marquez-Segovia, I. Lopez-Solera, L. F. Sanchez-Barba Merlo, C. Alonso-Moreno, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4996–5005; c) A. Otero, J. Fernandez-Baeza, A. Lara-Sanchez, C. Alonso-Moreno, M. I. Marquez-Sego-

- via, L.F. Sanchez-Barba Merlo, A. M. Rodriguez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2176–2179.
- [25] a) A. Otero, J. Fern andez-Baeza, A. Lara-S anchez, J. Tejada, L. F. S anchez-Barba, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5309–5326; b) A. Otero, J. Fern andez-Baeza, A. Anti nolo, J. Tejada, A. Lara-S anchez, *Dalton Trans.* **2004**, 1499–1510.
- [26] S. Trofimenko, *Scorpionates: Polypyrazolylborate Ligands and Their Coordination Chemistry*. World Scientific Publishing Company, **1999**.
- [27] a) H. Kopf, B. Holzberger, C. Pietraszuk, E. H bner, N. Burzlaff, *Organometallics*, **2008**, *27*, 5894–5905; b) H. R. Bigmore, S. C. Lawrence, P. Mountford, C. S. Tredget, *Dalton Trans.*, **2005**, 635–651; c) S. Milione, V. Bertolasi, T. Cuenca, A. Grassi, *Organometallics*, **2005**, *4*, 4915–4925.
- [28] a) E. Chellini, R. Solaro, *Adv. Mater.* **1996**, *4*, 305–313. b) J. O. Hollinger, *Biochemical Applications of Synthetic Degradable Polymers*, Boca Raton, FL, **1995**. c) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.*, **2009**, 4832–4846.
- [29] a) L. F. S anchez-Barba, A. Garc es, M. Fajardo, C. Alonso-Moreno, A. Otero, J. Fern andez-Baeza, A. Anti nolo, J. Tejada, A. Lara-S anchez, I. L opez-Solera, *Organometallics*, **2007**, *26*, 6403–6411; b) C. Alonso-Moreno, A. Garc es Osado, L. F. Sanchez-Barba Merlo, J. Fernandez-Baeza, A. Otero, A. Lara-Sanchez, A. Anti nolo, L. Broomfield, I. Lopez-Solera, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1310–1321; c) L. F. S anchez-Barba, C. Alonso-Moreno, A. Garc es, M. Fajardo, A. Otero, J. Fern andez-Baeza, A. Lara-S anchez, I. L opez-Solera, A. M. Rodr iguez, *Dalton Trans.* **2009**, DOI: 10.1039/b910048b.



Modern Electroanalytical Methods 2009

December 9–13, 2009, Prague, The Czech Republic



An international conference dedicated to the memory of professor Jaroslav Heyrovsk y on the occasion of 50th anniversary of Nobel prize for polarography

J. Heyrovsk y