

Centro de Investigación en **Q**uímica **A**plicada

Nanocatalizadores de **A**luminóxanos y **C**irconocenos **A**plicados a la **P**olimerización de **E**tileno en **F**ase **H**eterogénea

Tesis presentada para cumplir con los requisitos finales en la
obtención del título de Doctor en Tecnología de Polímeros

Autor: MSc. Eduardo Cardozo Villalba

Asesor: Dra. Odilia Pérez Camacho

Co-asesor: Dr. Carlos Guerrero Sánchez

Septiembre de 2021

Saltillo, Coahuila a 22 de octubre de 2021

Coordinación de Posgrado

Presente

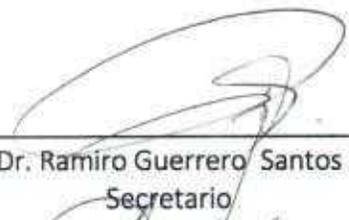
Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Tesis preparado por EDUARDO JOSÉ CARDOZO VILLALBA titulado "Nanocatalizadores de Aluminóxanos y Circonocenos Aplicados a la Polimerización de Etileno en Fase Heterogénea" el cual fue presentado el día 15 de octubre de 2021, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dr. José Román Torres Lubián
Presidente



Dr. Ramiro Guerrero Santos
Secretario



Dr. Héctor Ricardo López González
1er. Vocal

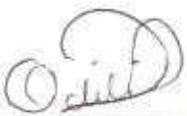


Dra. Catalina Ma. Pérez Berumen
2do. Vocal

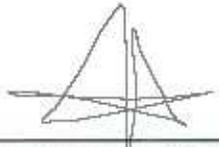


Dr. Reyes García Díaz
3er. Vocal

Vo. Bo. ASESORES



Dra. Odilia Pérez Camacho



Dr. Carlos Guerrero Sánchez

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: EDUARDO JOSÉ CARDOZO VILLALBA FIRMA 

TITULO: Nanocatalizadores de Aluminoxanos y Circonocenos Aplicados a la Polimerización de Etileno en Fase Heterogénea

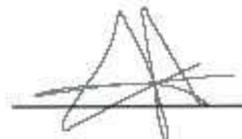
ASESORES: Dra. Odilia Pérez Camacho

FIRMA



Dr. Carlos Guerrero Sánchez

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 15 de Octubre de 2021


Sello de la Institución


Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Nanocatalizadores de Aluminóxanos y Circonocenos
Aplicados a la Polimerización de Etileno en Fase Heterogénea

Presentada por:

EDUARDO JOSÉ CARDOZO VILLALBA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. Odilia Pérez Camacho
Dr. Carlos Guerrero Sánchez

Octubre, 2021

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Nanocatalizadores de Aluminoxanos y Circonocenos
Aplicados a la Polimerización de Etileno en Fase Heterogénea

Presentada por:

EDUARDO JOSÉ CARDOZO VILLALBA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. Odilia Pérez Camacho
Dr. Carlos Guerrero Sánchez

SINODALES



Dr. José Román Torres Lubián
Presidente



Dr. Ramiro Guerrero Santos
Secretario



Dr. Héctor Ricardo López González
Primer Vocal



Dra. Catalina Ma. Pérez Berumen
Segundo Vocal



Dr. Reyes García Díaz
Tercer Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 15 de octubre de 2021

EDUARDO JOSÉ CARDOZO VILLALBA

Nombre y Firma

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Eduardo', written over a horizontal line.

Este trabajo está dedicado a todos aquellos quienes que me apoyan de forma incondicional, me inspiran, me alientan y me mantienen firme, con un propósito y un norte inamovible.

A mis padres por una perfecta formación en valores, necesarios para ser una persona *integral, ética y correcta*.

A mi hermano, siempre fuente de *alegría y paz*, un refugio en momentos oscuros.

A mi esposa, mi *compañera de vida* (junto a Maya), por su apoyo y ayuda en los escollos más complejos de mi vida.

A mis amigos, esa *familia que se escoge* por voluntad propia: Luis, Simón, Jesús, Adam. Ustedes conocen la realidad de mi transitar en este lugar lejos de casa, de mis luchas y victorias. Sus logros y alegrías los disfruto tanto como los míos.

La vida y el tiempo con su dinamismo característico nos llevan por sus curvas a lugares de relativa tranquilidad, pero es el amor lo que jamás tendrá una explicación racional, lo único que nos mantiene cuerdos, nos une sin importar la distancia: la felicidad verdadera.

Agradecimientos

A mi asesor de tesis, Dra. Odilia Pérez, por su apoyo y contribución en el desarrollo de mis ideas a lo largo de estos cuatro años.

Al Dr. Román Torres, por inducirme al pequeño-gran mundo de la Resonancia Magnética Nuclear, por su humildad y desinterés a la hora de entregar su conocimiento.

Al jurado evaluador (Dr. Ramiro Guerrero, Dr. Ricardo López y Dr. Román Torres), por su contribución en el fortalecimiento del trabajo.

A la M.C. Gladys de Los Santos y la Lic. Nancy Espinosa por su gestión con los trámites de admisión a este Posgrado.

A CONACYT por su apoyo de Beca Doctoral 866365 y los proyectos FC 2016-1533, CB-2011/168472 y 167901.

A mi alma mater, la *Universidad de Los Andes*, por una formación profesional consolidada, de verdadera talla internacional.

A Maricela García y Víctor Comparán por su ayuda con los equipos e infraestructura del laboratorio, a Geraldina Rodríguez, María Teresa Rodríguez, Carmen Natividad Alvarado, Myrna Solís, Guadalupe Méndez, Myriam Lozano, Lourdes Guillén y Beatriz Reyes, por su apoyo en las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en la realización de este trabajo.

Al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos, por facilitar el uso de algunos de sus equipos.

Contenido

Índice de figuras	iv
Índice de tablas	vii
Resumen.....	viii
Abreviaturas	ix
Introducción	1
Capítulo 1: Antecedentes, Hipótesis y Objetivos	3
1.1 Compuestos organometálicos de circonio	3
1.2 Compuestos organoaluminio	5
1.3 Características estructurales y composición del metilaluminoxano	7
1.4 Sistemas catalíticos para la polimerización de etileno basados en Circonocenos/MAO	8
1.5 Mecanismo de polimerización <i>Cossee-Arlman</i>	9
1.6 Modificación de metilaluminoxano	11
1.7 Poliestearilmetacrilato: origen y aplicaciones.....	13
1.8 Alquilsiloxanos: origen y aplicaciones.....	14
1.9 Reacciones de hidrosililación catalítica para la obtención de alquilsiloxanos.....	15
1.10 Poliolefinas, síntesis y producción	17
1.11 Cálculos computacionales para el estudio de la estabilización del MAO.	18
1.12 Hipótesis.....	24
1.13 Objetivo general.....	24
1.14 Objetivos específicos.....	24
Capítulo 2: Metodología.....	26
2.1 Materiales	26
2.2 Determinación de la composición del MMAO-12.....	26
2.3 Reacciones entre trimetilaluminio y benzoato de metilo	27
2.4 Reacciones entre trimetilaluminio y poliestearilmetacrilato en relación 26:1 (PolyT-1)	27
2.5 Reacciones entre MMAO-12 y poliestearilmetacrilato 26:1.....	28

2.6 Reacciones entre trimetilaluminio, MMAO-12 y poliestearilmetacrilato (PolyT-2)	28
2.7 Reacciones entre MMAO-12 y alquilsiloxanos (SiloxM).....	28
2.8 Reacciones de hidrosililación catalítica	29
2.9 Ensayos de polimerización con 1-hexeno	31
2.10 Reacciones de polimerización de etileno.....	31
2.11 Caracterización de muestras	33
Capítulo 3: Resultados y discusión	36
3.1 Pruebas preliminares de interacción entre benzoato de metilo y trimetilaluminio.....	36
3.2 Caracterización del poliestearilmetacrilato (PSMA)	39
3.3 Determinación de la composición del MMAO-12.....	42
3.4 Interacciones entre PSMA y TMA.....	44
3.5 Interacciones entre MMAO-12 y PSMA	50
3.6 Interacciones entre TMA, MMAO-12 y PSMA en hexano (PolyT-2).	55
3.7 Caracterización de siloxanos lineales obtenidos por hidrosililación catalítica de 1,1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (HMTS) con 1-hexeno y 1-ocatadeceno.	58
3.7.1 1,1,1,3,3,3,5,5,5-octametiltrisiloxano (OMTS).....	58
3.7.2 1,1,1,3,3,5,5,5-heptametil-3-hexiltrisiloxano (HHMTS).	59
3.7.3 3-dodecil-1,1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (DHMTS)	62
3.7.4 1,1,1,3,3,5,5,5-heptametil-3-octadeciltrisiloxano (OHMTS).....	64
3.8 Caracterización de siloxanos cíclicos obtenidos por hidrosililación catalítica de 2,4,6,8,10- pentaheptametilciclopentasiloxano (MCPS) con 1-hexeno, estireno y 1-ocatadeceno	67
3.8.1 2,4,6,8,10-pentaheptametilciclopentasiloxano (HMCPS)	68
3.8.2 2,4,6,8,10-pentafenetilpentametilciclopentasiloxano (EMCPS)	73
3.8.3 2,4,6,8,10-pentametilpentaoctadecilciclopentasiloxano (OMCPS)	77
3.9 Preparación y caracterización de los co-catalizadores basados en siloxanos/MMAO-12 (SiloxM)	80
3.10 Reacciones de polimerización de etileno.....	86
3.10.1 Sistemas catalíticos (n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ /PolyT	87

3.10.2 Sistemas catalíticos $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiloxM}$	91
3.10.3 Sistemas catalíticos $\text{AlZrH}/\text{SiloxM}$	99
Conclusiones	107
Recomendaciones	109
Referencias	110

Índice de figuras

Figura 1. Orbitales d disponibles en un compuesto Cp_2MCl_2 del grupo 4.....	5
Figura 2. Metilos en puente (tres centros, dos electrones) en el dímero del trimetilaluminio.	6
Figura 3. Estructura 16,6 del MAO. En amarillo los átomos de aluminio, en rojo los de oxígeno y carbonos en magenta. Lo átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.....	7
Figura 4. Representación esquemática de los cuatro tipos diferentes de asociación del TMA (dímero) en la estructura 16,6 del MAO ¹²	8
Figura 5. Mecanismo general de activación general para el dicloro-bis(η^5 -ciclopentadienil)circonio(IV).	8
Figura 6. Coordinación de la olefina (monómero) y polimerización.	9
Figura 7. Ciclo de Tolman para formación de una poliolefina utilizando diclorobis(η^5 -ciclopentadienil)circonio(IV).	10
Figura 8. Mecanismo Cossee-Arlman: etapa de inserción (a), polimerización y terminación (b) ¹⁶ ..	11
Figura 9. Arreglo tipo micela inversa de MAO con PnAMA, centro electrofílico, coraza solvofílica. .	12
Figura 10. Reacciones de hidrosililación catalítica para la síntesis de alquilsiloxanos lineales (esquema 1) y alquilsiloxanos cíclicos (esquema 2).	15
Figura 11. Catalizador de Karstedt en solución, presenta equilibrio entre los isómeros a y b ⁴⁵	16
Figura 12. Ciclo catalítico de Chalk-Harrod para la hidrosililación de un silano en presencia del catalizador de platino(0) desarrollado por Karstedt ⁴³	16
Figura 13. Tipos de polietileno según su grado de cristalinidad: (a) LDPE; (b) LLDPE; (c) HDPE.	18
Figura 14. Reacción entre el donador oxigenado (THF) y un dímero de trimetilaluminio empleada para la determinación cuantitativa de la composición de MMAO-12.	27
Figura 15. Esquema de reacción para la síntesis de alquilsiloxanos lineales.	29
Figura 16. Esquema de reacción para la síntesis de alquilsiloxanos cíclicos.	30
Figura 17. RMN- ¹ H a 400 MHz (C_6D_6) para TMA (a), mezcla de BzOMe y TMA luego de 4 h a 27 °C (b), mezcla de BzOMe y TMA luego de 4 h a 70 °C (c) y una ampliación de la región comprendida entre -0.1 y -0.9 ppm (d).	37
Figura 18. Asignación de los desplazamientos químicos para las especies identificadas en las reacciones entre TMA y BzOMe.....	38
Figura 19. Espectro DOSY- ¹ H para la mezcla 1:1 BzOMe y TMA. La franja amarilla agrupa las señales de los dos componentes, TMA y BzOMe difundiendo a una tasa relativamente similar.	39
Figura 20. Asignación del espectro de RMN- ¹ H para el PSMA de 8,900 g mol ⁻¹ a 400 MHz en C_6D_6 .40	
Figura 21. Distribución de diámetros hidrodinámicos para el PSMA disuelto en tolueno (rojo) y en hexano (verde) a concentraciones similares de 0.1 g mL ⁻¹	41
Figura 22. Estructura de mínima energía para un PSMA de 4 unidades repetitivas calculado mediante PM7 y empleando el algoritmo de minimización MOZYME (átomos en código CPK).....	42
Figura 23. Espectro de RMN- ¹ H a 400 MHz en C_6D_6 para el MMAO-12 (a) y una mezcla 10:1 THF y MMAO-12 (b).	43
Figura 24. Espectros de FT-IR para el PSMA disuelto en hexano (verde), mezcla 26:1 TMA/PSMA luego de 4 h a 27 °C en hexano (rojo) y la misma mezcla al cabo de 4 h a 70 °C.	45
Figura 25. Espectros de FT-IR para el PSMA disuelto en tolueno (verde), mezcla 26:1 TMA/PSMA luego de 4 h a 27 °C en tolueno (rojo) y la misma mezcla al cabo de 4 h a 70 °C (azul).	46

Figura 26. Espectros de RMN- ¹ H a 400 MHz para TMA (a), PSMA (b), PSMA + TMA 4 h a 27 °C en hexano (c), PSMA + TMA 4 h a 70 °C en hexano (d), PSMA + TMA 4 h a 27 °C en tolueno (e) y PSMA + TMA 4 h a 70 °C en tolueno (f).	47
Figura 27. Ampliación de las regiones de CH ₂ -O-C=O (izquierda) y CH ₃ -Al- (derecha) para los espectros de la figura 26.	48
Figura 28. Reacción entre un grupo ácido y trimetilaluminio.....	48
Figura 29. Espectro DOSY- ¹ H para la muestra 26:1 TMA-PSMA en hexanos a 27 °C.....	49
Figura 30. Estructura de mínima energía optimizada mediante PM7 para una unidad de PSMA que coordina vía C=O a un átomo de aluminio(III) (rosa) de TMA (átomos en código CPK).	50
Figura 31. Espectro FT-IR en la región de carbonilos para PSMA (azul), MMAO-12 + PSMA en hexano a 27 °C (rojo) y MMAO-12 + PSMA en hexano a 70 °C.....	52
Figura 32. Espectro FT-IR en la región de carbonilos para PSMA (azul), MMAO-12 + PSMA en tolueno a 27 °C (rojo) y MMAO-12 + PSMA en tolueno a 70 °C.	53
Figura 33. Espectros RMN- ¹ H a 400 MHz en C ₆ D ₆ para PSMA (a), MMAO-12 (b), mezclas 26:1 PSMA/MMAO-12 en hexano a 27 °C (c), en hexano a 70 °C (d), en tolueno a 27 °C (e) y en tolueno a 70 °C (f).	54
Figura 34. Espectro DOSY- ¹ H para MMAO-12/PSMA 26:1 en hexanos a 27 °C.	55
Figura 35. Esquema de interacciones propuesto entre los componentes del co-catalizador PolyT-2 en hexano, en donde el TMA funge como la fuerza cohesiva entre MMAO-12 y PSMA.....	56
Figura 36. Distribución de diámetros hidrodinámicos para el PSMA (rojo), PSMA + TMA (negro) y PSMA + TMA + MMAO-12 (azul).	56
Figura 37. Espectro de DOSY ¹ H para la mezcla PolyT-2.	57
Figura 38. RMN- ¹ H (400 MHz, C ₆ D ₆ , t.a.) para el OMTS y su asignación estructural correspondiente.	58
Figura 39 . Espectro de ATR/FT-IR para el 1,1,1,3,3,5,5,5-octametiltrisiloxano (OMTS) y la asignación correspondiente de sus bandas.	59
Figura 40. RMN- ¹ H (400 MHz, C ₆ D ₆ , t.a.) para el HHMTS y su asignación estructural correspondiente.....	60
Figura 41. Asignación de las bandas ATR/FT-IR para el compuesto 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-hexiltrisiloxano (HHMTS).....	61
Figura 42. Espectro de MALDI/TOF-MS del HHMTS en la región del ion molecular comparado con un patrón de isótopos calculado.....	62
Figura 43. RMN- ¹ H (400 MHz, C ₆ D ₆ , t.a.) para el DHMTS y su asignación estructural correspondiente.....	63
Figura 44. Asignación de bandas de ATR-FTIR para el compuesto 3-dodecil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (DHMTS).....	64
Figura 45. RMN- ¹ H (400 MHz, C ₆ D ₆ , t.a.) para el DHMTS y su asignación estructural correspondiente.....	65
Figura 46. Asignación de bandas de ATR-FTIR para el compuesto 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-octadeciltrisiloxano (OHMTS).	66
Figura 47. Espectro de MALDI/TOF-MS en donde se observa un ion molecular correspondiente a la pérdida de dos metilos (-C ₂ H ₆) para el 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-octadeciltrisiloxano (OHMTS). .	67
Figura 48. RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃ , t.a.) para el 4-HMCPS y su asignación estructural correspondiente.....	68

Figura 49. Representación del equilibrio dinámico que se establece entre el catalizador y la olefina si se usa una relación 1:1 (I) o si se emplea un exceso (II).	69
Figura 50. RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃ , t.a.) para el HMCPS y su asignación estructural correspondiente.	70
Figura 51. RMN- ¹ H para el reactante pentametilciclopentasiloxano MCPS (a), producto cuando se sigue el procedimiento reportado (b) y cuando se añade primero el catalizador con el siloxano (c).	70
Figura 52. Espectro TOCSY ¹ H para y conectividad para el compuesto HMCPS.	71
Figura 53. Comparación de los espectros de ATR/FT-IR para el material de partida (negro), la sustitución de 4 posiciones (rojo) y del producto pentasustituido (azul).	72
Figura 54. Espectro de MALDI/TOF-MS para el compuesto 2,4,6,8,10-pentahexilpentametilciclopentasiloxano (HMCPS).	73
Figura 55. RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃ , t.a.) para el 4-EMCPS y su asignación estructural correspondiente.	74
Figura 56. RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃ , t.a.) para el EMCPS y su asignación estructural correspondiente.	75
Figura 57. Espectro de ATR/FT-IR para el EMCPS y sus correspondientes asignaciones.	76
Figura 58. Espectro de MALDI-TOF/MS para el EMCPS. Solo es posible observar un pico que puede corresponder al ión molecular, sin embargo, la región se encuentra solapada con otros y no es posible comparar el patrón isotópico.	76
Figura 59. Espectro de RMM- ¹ H para el 2,4,6,8,10-pentametilpentaoctadecilciclopentasiloxano (OMCPS).	77
Figura 60. TOCSY ¹ H para el OMCPS y sus correlaciones correspondientes.	78
Figura 61. Espectro ATR/FT-IR para el 2,4,6,8,10-pentametilpentaoctadecilciclopentasiloxano (OMCPS).	79
Figura 62. Espectro de MALDI/TOF-MS para el 2,4,6,8,10-pentametilpentaoctadecilciclopentasiloxano (OMCPS) expandido en la región de interés para mayor claridad.	79
Figura 63. Diagrama propuesto por Ventura y colaboradores para la estabilización de sistemas MAO/Circonoceno.	80
Figura 64. Espectro RMN de ¹ H para MMAO-12 + OMTS (a), MMAO-12 + HHMTS (b), MMAO-12 + DHMTS (c), MMAO-12 + OHMTS (d), MMAO-12 + HMCPS (e), MMAO-12 + EMCPS (f), MMAO-12 + OMCPS (g).	81
Figura 65. Cambio en el volumen molecular cuando la molécula se encuentra en el vacío (negro) y en presencia de hexano (rojo).	83
Figura 66. Efecto del solvente (hexano), sobre la reactividad de cada una de las moléculas.	84
Figura 67. Mapas de potencial electrostático para los siloxanos lineales OMTS (a), HHMTS (b), DHMTS (c) y OHMTS (d).	85
Figura 68. Mapas de potencial electrostático para los siloxanos cíclicos MMCPS (a), HMCPS (b), EMCPS (c) y OMCPS (d).	85
Figura 69. Dinámica molecular a 300 K en el punto de equilibrio para la interacción entre siloxanos y Me ₂ Al ⁺	86
Figura 70. Consumo de etileno en función del tiempo de reacción usando PolyT-2 como catalizador.	87

Figura 71. Distribución de pesos moleculares para las reacciones 1, 4, 5 y 6.	88
Figura 72. Termogramas obtenidos para cada uno de los polietilenos sintetizados con PolyT-2/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	90
Figura 73. Imágenes SEM a 5000 aumentos para cada uno de los polietilenos obtenidos: blanco (entrada 1), reacción 4, 5 y 6 (entradas 4, 5 y 6).	91
Figura 74. Perfil de consumo de etileno para las polimerizaciones con SiloxM como co-catalizador.	93
Figura 75. Distribución de pesos moleculares para los polietilenos sintetizados con SiloxM como co-catalizadores.	94
Figura 76. Termogramas de DSC de los polietilenos obtenidos con SiloxM como co-catalizador. ..	96
Figura 77. Micrografías a 5000x aumentos para los polietilenos obtenidos con el sistema catalítico (n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ /SiloxM, utilizando los diferentes co-catalizadores sintetizados en este trabajo.....	98
Figura 78. Perfil de consumo de etileno para las polimerizaciones con aluminohidruro y SiloxM.	101
Figura 79. Distribución de pesos moleculares para los polietilenos sintetizados con el sistema AlZrH/SiloxM.	102
Figura 80. Termogramas de DSC para los polietilenos sintetizados a partir del sistema catalítico AlZrH/SiloxM.	104
Figura 81. Micrografías con 5000x aumentos para los polietilenos sintetizados con aluminohidruro de circonoceno y SiloxM.	106

Índice de tablas

Tabla 1. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de alquilsiloxanos lineales.....	31
Tabla 2. Composición de los sistemas catalíticos utilizados en las polimerizaciones de etileno.....	32
Tabla 3. Propiedades termodinámicas calculadas mediante el método PM7 para un PSMA de 4 unidades repetitivas.....	41
Tabla 4. Composición molar del MMAO-12	44
Tabla 5. Observaciones experimentales de las reacciones entre PSMA y TMA a diferentes condiciones.	44

Tabla 6. Diferencias en la energía de la banda de estiramiento carbonilo en cada muestra respecto a la del PSMA.....	46
Tabla 7. Observaciones experimentales para las reacciones entre MMAO-12 y PSMA a diferentes condiciones.	51
Tabla 8. Pesos moleculares para los siloxanos comerciales y sintetizados.....	62
Tabla 9. Propiedades estérico-electrónicas para estructuras de mínima energía de cada uno de los siloxanos modelados.	83
Tabla 10. Efecto del solvente sobre las propiedades electrónicas.	83
Tabla 11. Resultados obtenidos en la polimerización de etileno con los co-catalizadores sintetizados.	87
Tabla 12. Pesos moleculares y dispersidades del PEAD obtenido en las reacciones activadas con PolyT-2.....	89
Tabla 13. Reacciones de polimerización de etileno con (n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ /SiloxM.....	92
Tabla 14. Pesos moleculares para los polietilenos obtenidos con SiloxM como co-catalizadores...	94
Tabla 15. Resultados para la polimerización de etileno usando el sistema AlZrH/SiloxM.	100
Tabla 16. Pesos moleculares para los polietilenos sintetizados con el sistema (n-BuCp) ₂ ZrH ₃ AlH ₂ /SiloxM (AlZrH/SiloxM).....	102

Resumen

En este trabajo se realizó el estudio de nuevos nano-activadores para el co-catalizador más común en la polimerización de etileno por coordinación: el metilaluminoxano. Se desarrollaron dos aproximaciones diferentes, utilizando como nano-estabilizante un polímero con grupos ésteres débilmente coordinantes, y compuestos de siloxanos de bajo peso molecular, con la finalidad de obtener polietilenos con mejores densidades de masa aparente respecto de aquellas reportadas por la industria. La densidad de masa aparente resulta importante en procesos continuos de polimerización en lodos, pues valores pobres conducen a fallas en reactores y obstrucción de líneas de transferencia, hecho que representa costos adicionales en la producción. En este orden de ideas, el poliestearilmetacrilato como estabilizador de nanocatalizadores de aluminoxanos provee mejoras sustanciales sobre este parámetro mientras que algunos siloxanos cíclicos confieren altas

actividades y pesos moleculares elevados además de densidades de masa aparente superiores a las obtenidos en procesos comerciales.

Los co-catalizadores propuestos se estudiaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas y cálculos computacionales. Asimismo, se evaluó el rendimiento de cada tipo de nano-estabilizante (poliestearilmetacrilato y siloxanos cíclicos en polimerizaciones de etileno, en función de las características térmicas, microestructurales, de peso molecular y densidades de masa aparente de los polietilenos obtenidos.

Abreviaturas

BD	Densidad de masa aparente
BrBz	Bromobenceno
Bz-d₆	Benceno deuterado
BzOMe	Benzoato de metilo
Código CPK	Código de colores para modelos moleculares (C = negro, H = blanco, N = azul, O = rojo, S = amarillo)
Cp	ligando ciclopentadienilo
DHMTS	3-dodecil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano
DSC	calorimetría diferencial de barrido
EI	impacto electrónico
EPS	Constante dieléctrica de una sustancia
GC-MS	cromatografía de gases acoplada a masas
GPC	cromatografía de permeación de gel
HMTS	1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano

i-PP	Polipropileno isotáctico
MAO	metilaluminoxano
MMAO-12	metilaluminoxano modificado con n-octilaluminoxano
MS	Espectrometría de masas
OHMTS	3-octadecil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano
OMTS	1,1,1,3,3,5,5,5-octametiltrisiloxano
PE	polietileno
PEAD	polietileno de alta densidad
PH	poli(1-hexeno)
PolyT-1	co-catalizador basado en PSMA y TMA
PolyT-2	co-catalizador basado en PSMA, TMA y MMAO-12
PSMA	poliestearilmetacrilato
RMN	resonancia magnética nuclear
SEM	microscopía de barrido electrónico
SiloxM-1	co-catalizador basado en MMAO-12 y OMTS
SiloxM-2	co-catalizador basado en MMAO-12 y DHMTS
SiloxM-3	co-catalizador basado en MMAO-12 y OHMTS
THF	tetrahidrofurano
TMA	trimetilaluminio

Introducción

La resolución estructural del ferroceno por parte de Fischer y Wilkinson (premios Nobel en 1973) condujo a la comprensión de nuevos tipos de enlaces organometálicos como el enlace por retrodonación, así como la hapticidad de estos (modos de enlace). Este tipo de compuestos conocidos como metallocenos, poseen propiedades únicas que a mediados de la década de los 70, fueron aprovechados por Sinn y Kaminsky en la preparación de nuevos sistemas catalíticos orientados a la polimerización de olefinas y como alternativa a los catalizadores Ziegler-Natta.

Es bien sabido que la polimerización de olefinas por vía coordinativa puede llegar a producir polímeros con alta estereoregularidad y morfologías bien definidas. En el caso específico de los catalizadores tipo metallocenos del grupo 4, es necesario añadir un co-catalizador que en principio active a la especie organometálica razón por la que el diseño y elección de este componente, es determinante en la producción de poliolefinas (PO's) mediante polimerizaciones por coordinación. En este sentido, los co-catalizadores más empleados pertenecen a la familia de los alquilaluminóxanos, donde el más útil es el metilaluminóxano (MAO). Este co-catalizador cumple con tres funciones fundamentales, en principio, alquilar el metalloceno clorado, extraer un ligando aniónico, preferentemente haluros y estabilizar la especie activa.

Luego de que se conociera el mecanismo y métodos para la activación de estos sistemas catalíticos, el desarrollo de los ligandos en los metallocenos se convirtió en la piedra angular de la investigación, pues se demostró que la simetría del complejo controlaba directamente la estereoregularidad de los polímeros obtenidos. Asimismo, las nuevas generaciones de catalizadores inspirados en los de Kaminsky emplean centros metálicos proquirales produciéndose una geometría ideal (según se requiera) en la etapa de adición oxidativa del monómero. Por varias décadas desde finales de los 80s hasta el 2000, las investigaciones sobre sistemas catalíticos para la producción de poliolefinas de diferentes tipos se centraron en la estructura y geometría del metalloceno. El diseño y cambio de nuevos ligandos produjo los llamados "catalizadores a la medida", que en la práctica y a nivel

industrial sólo unos cuantos de ellos son aplicados comercialmente. Actualmente, las investigaciones con relación a los sistemas catalíticos basados en metallocenos se enfocan en la optimización de los activadores metilaluminoxanos, los cuales por su alta reactividad tienden a formar aglomerados que reducen considerablemente sus funciones con el catalizador.

Las poliolefinas (PO's) se catalogan en la actualidad como los polímeros de mayor demanda respecto a otros polímeros con cualidades similares, por ejemplo. poliestirenos, PVC y poliésteres. Aproximadamente el 10 % de las poliolefinas producidas mundialmente se producen con metallocenos y dependiendo de sus propiedades físico-mecánicas, se les clasifica como polímeros de especialidad o de ingeniería con un costo relativamente inferior a polímeros provenientes de reacciones de policondensación o apertura de anillos (ROP).

Por esta razón, en este trabajo se estudió el mejoramiento de los sistemas catalíticos descritos anteriormente en aras de subsanar costos de producción, por obtención de mejor morfología y disminución de residuos inorgánicos en las poliolefinas sintetizadas; el diseño de estos co-catalizadores fue asistido con modelaje y cálculos computacionales, estableciendo un método alternativo a los existentes, en cuanto a la activación del sistema circonoceno que presentó varias ventajas.

Capítulo 1: Antecedentes, Hipótesis y Objetivos

1.1 Compuestos organometálicos de circonio

Giulio Natta y Karl Ziegler (premio Nobel en 1963), comenzaron con ávido estudio referente a las poliolefinas a partir de 1950 en donde se propuso el uso de TiCl_4 en presencia de trietilaluminio (TEA) como mezcla iniciadora para la polimerización de α -olefinas. A partir de ese entonces, se plantearon otros catalizadores basados en metales del grupo 4 con ligandos que modificara su solubilidad en solventes orgánicos. Para 1957, el Simposio Internacional de la Química de los Compuestos de Coordinación en Roma, Italia reunió a grandes investigadores dentro en el área de la química inorgánica y de coordinación como Paul Cossee y Ralph Pearson. Allí, Natta aprovechó la ocasión para presentar por primera vez al mundo sus complejos solubles en solventes orgánicos de baja polaridad de tipo organometálicos Cp_2TiBr_2 y Cp_2ZrBr_2 en cuya ponencia discutió los principales rasgos estructurales y cinéticos cuando estos son mezclados con alquiluros de aluminio en presencia de olefinas¹. Asimismo, Breslow en 1957 hacía lo propio, describiendo la actividad catalítica frente a la polimerización de etileno con sistemas $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_n$ ². La literatura moderna, refleja como este descubrimiento produjo un desarrollo vertiginoso en el campo de la síntesis de poliolefinas específicamente para la obtención de polietileno y polipropileno con costes inferiores a otros procesos industriales basados en catalizadores como el de Phillips³⁻⁶.

Debido a que los radios iónicos de los metales Zr y Hf son similares (Zr = 0.79 Å, Hf = 0.78 Å), al igual que los radios covalentes (Zr = 1.55, Hf = 1.54 Å), sus complejos a menudo muestran una estrecha similitud en su comportamiento y estructura molecular. Sin embargo, varios complejos de Zr no tienen equivalentes en la serie del Hf, normalmente parecen ser menos reactivos de acuerdo con las medidas de entalpía de disociación de enlace.

La mayoría de los complejos metallocenos estables de los grupos 4 a 6 tienen una estructura electrónica d^0 en sus iones más estables y cuentan con 16 electrones de valencia rodeando el metal, con un orbital d vacío que es responsable de la reactividad. Este

número es menor que el requerido por la regla de 18 electrones en relación con la estabilidad de complejos de metales de transición comúnmente de los grupos 8 y 9. Entonces, para algunos compuestos organometálicos de Zr o Hf, la estabilización se logra completando la configuración electrónica de 18 electrones, coordinando un ligando neutro adicional (como solventes coordinantes o moléculas donadoras de electrones como el fosfano o compuestos aminados) o reaccionando con algunas moléculas insaturadas para formar complejos circonocenos. El número de coordinación del metal para los complejos de Zr varía de 4 a 8. Para complejos de Hf con los mismos ligandos, a menudo este número es más pequeño. Un ejemplo típico de este efecto es la estructura de Cp_4Zr , que es consistente con la presencia de tres ligandos Cp pentahaptos y uno monohapto, mientras que la estructura del análogo Hf contiene dos anillos pentahapto y dos monohapto Cp. El estado de oxidación más común (ver Número de oxidación) para los complejos Zr y Hf es +4, como lo sugiere su configuración electrónica (Zr: $[\text{Kr}] 4d^25s^2$; Hf: $[\text{Xe}] 5d^26s^2$)⁷.

Los complejos catiónicos de circonoceno son especies muy reactivas, bien conocidas por sus aplicaciones debido a su carácter ácido de Lewis. En particular, a menudo están implicados en diversos procesos catalíticos que incluyen polimerizaciones por coordinación de tipo Ziegler-Natta.

Aunque hay muchos tipos diferentes de compuestos M(II) y M(IV), aproximadamente el 75-80 % de los organocirconios actualmente conocidos son derivados de ciclopentadienilo. En estos complejos de 16 electrones d^0 M(IV), un orbital de valencia vacío está disponible para la coordinación de especies nucleofílicas. Esto puede visualizarse en la figura 1. Ya que son fundamentalmente ácidos de Lewis, la mayoría de sus reacciones se rigen por la interacción del orbital vacío del metal con los donadores de electrones. Por la misma razón, además de los dihaluros y algunos otros compuestos, los complejos de circonio son sensibles a la humedad y al aire. Requieren manipulación en una atmósfera inerte, utilizando, por ejemplo, la técnica Schlenk o una caja de guantes de atmósfera inerte.

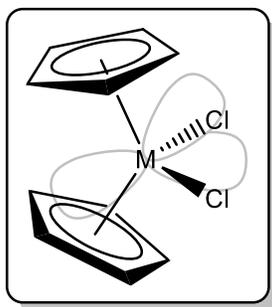


Figura 1. Orbitales d disponibles en un compuesto Cp_2MCl_2 del grupo 4.

De acuerdo con la estructura de los complejos M(IV), el orbital vacío del metal, como el circonio puede interactuar con cualquier electrón cercano, incluidos pares de electrones n , electrones π o electrones σ . Tales interacciones pueden ser intermoleculares o intramoleculares. Estos procesos, explican el desarrollo de las aplicaciones sintéticas de los circonocenos incluyendo la formación de complejos σ y π , hidrocirconación y carbocirconación, carbometilación, adición oxidativa y eliminación reductiva, metátesis de enlace σ e inserción migratoria.

1.2 Compuestos organoaluminio

Los compuestos organoaluminio se han sintetizado desde 1859, sin embargo, no fue hasta 1953 que Karl Ziegler en Alemania, los aplicó como co-catalizadores para la síntesis de poliolefinas, descubriendo un nuevo sistema catalítico para la obtención de poliolefinas lineales de propiedades mejoradas, comparadas con los polietilenos ramificados sintetizados por radicales libres. Posteriormente Giulio Natta de la Universidad de Milán en Italia polimerizó propileno con los catalizadores de Ziegler, obteniendo y separando los tres estereoisómeros (isotáctico, sindiotáctico y atáctico) con lo cual comprobó la capacidad del control estereoregular de estos sistemas, los cuales revolucionaron las ciencias poliméricas y la industria de los polímeros. Por lo anterior Ziegler y Natta recibieron el premio Nobel en 1963.

Los compuestos alquilaluminio, así como los haluros de alquilaluminio y los hidratos de alquilaluminio se asocian fuertemente en solución y en estado sólido, formando dímeros, trímeros, etc. en marcado contraste con la naturaleza monomérica de otros metales de los

grupos principales análogos como los trialquilboro y trialquilgalio. Los hidruros de trialquilaluminio y alquilaluminio se asocian mediante enlaces puenteados de alquilo o hidruro, conocidos como “enlaces deficientes en electrones”. Como no hay electrones disponibles con los que formar puentes mediante interacciones estándar de dos electrones y dos centros, se produce la unión multicentro de la misma manera que para boranos deficientes en electrones, alquillitio, dialquilberilio y compuestos de dialquilmagnesio.

Los compuestos de trialquilaluminio existen predominantemente como dímeros con dos grupos alquilo puenteados cada uno con dos átomos de Al, como es el caso del trimetilaluminio. La unión en Me_6Al_2 es análoga a la del diborano. Los átomos de aluminio están hibridados sp^3 y cuatro de los orbitales híbridos sp^3 se utilizan para la formación de enlaces de dos electrones y dos centros a los cuatro grupos metilo terminales. La interacción para cada puente de metilo se puede describir como la superposición de dos orbitales híbridos de Al sp^3 y un orbital híbrido sp^3 del carbono metílico (Figura 2). El orbital molecular resultante para cada interacción del puente se llena con dos electrones para dar dos enlaces de dos electrones entre tres átomos (un carbono y dos aluminios)⁸.

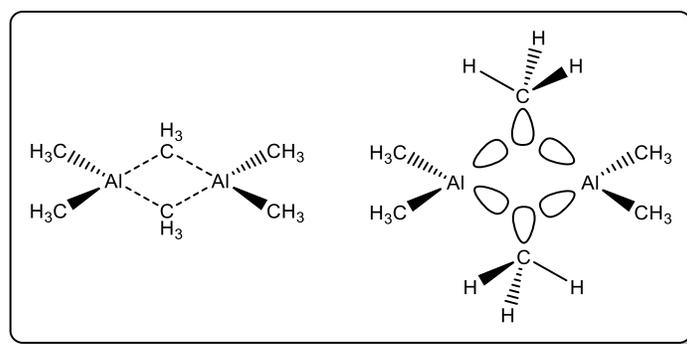


Figura 2. Metilos en puente (tres centros, dos electrones) en el dímero del trimetilaluminio.

En solventes no coordinantes estos compuestos sostienen un equilibrio entre el monómero y el dímero, que se encuentra predominantemente desplazado hacia el dímero.

El carácter formador de puentes y por lo tanto de agregados de orden superior decrece en el sentido $\text{H} < \text{Me} < n\text{-Bu} < i\text{-Bu}$ (como ligandos). El uso de hidruros de alquilaluminio puede reducir el tamaño de partícula, obteniéndose estados de agregación menores.

1.3 Características estructurales y composición del metilaluminoxano

El metilaluminoxano (MAO) es un oligómero inorgánico comúnmente utilizado como co-catalizador en la síntesis por coordinación de olefinas, el cual dependiendo del solvente en el que se encuentre puede adoptar diferentes conformaciones entre arreglos lineales y tipo caja⁹⁻¹¹. Una de las conformaciones más estables del metilaluminoxano proveniente de métodos de síntesis hidrolíticos, corresponde a aquella a la que se le denomina estructura 16,6 que consiste en 16 unidades de MeAlO en un arreglo tipo caja y 6 unidades de trimetilaluminio (TMA) sobre las esquinas de dicha caja. En la figura 3 puede observarse la estructura del MAO 16,6 mientras que en la figura 4 se representan las diferentes formas en las que se asocian las moléculas de TMA.

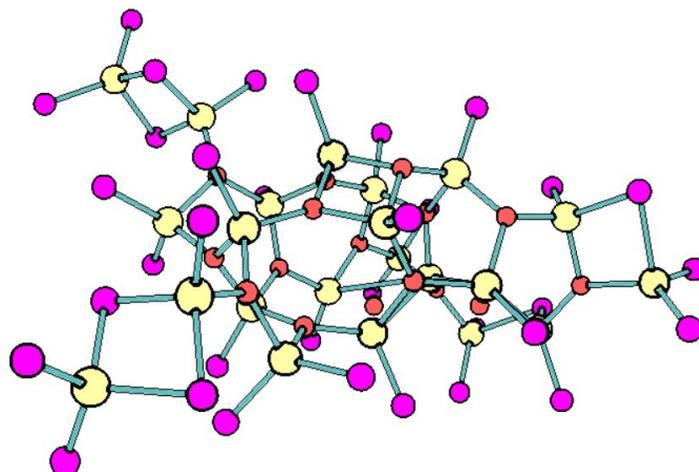


Figura 3. Estructura 16,6 del MAO. En amarillo los átomos de aluminio, en rojo los de oxígeno y carbonos en magenta. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

En estudios más recientes, se ha demostrado que el TMA cumple un papel fundamental en el mecanismo de activación catalítica cuando se emplean metallocenos como catalizadores ya que la mayor parte de la ionización de metiluros ocurre sobre las moléculas de TMA más expuestas (en las esquinas) de la caja 16,6 del MAO. También es necesario aclarar, que la proporción molar de TMA presente en una muestra de MAO es variable y depende intrínsecamente del procedimiento de síntesis empleado, pues el TMA es el precursor directo del MAO. Además, la preparación de soluciones *stock* de este material requiere de la evaporación a presión reducida del solvente empleado durante la síntesis el cuál es

regularmente tolueno, cuyo punto de ebullición se encuentra cerca al del TMA, que tiende a ser arrastrado por el disolvente, cambiando su composición en la mezcla.

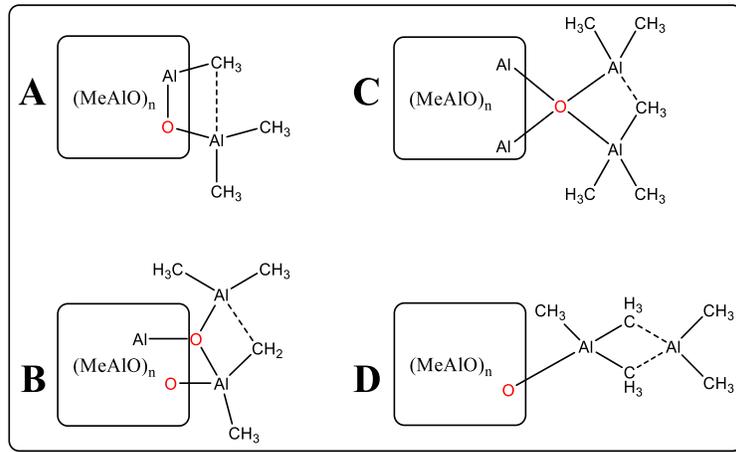


Figura 4. Representación esquemática de los cuatro tipos diferentes de asociación del TMA (dímero) en la estructura 16,6 del MAO ¹².

1.4 Sistemas catalíticos para la polimerización de etileno basados en Circonocenos/MAO

Los sistemas catalíticos constituidos por circonocenos y metilaluminoxanos presentan alta actividad catalítica en reacciones de polimerización de olefinas. La actividad está determinada por la formación de un sitio activo en el centro metálico de circonio por efecto del metilaluminoxano como se muestra en la figura 5⁹.

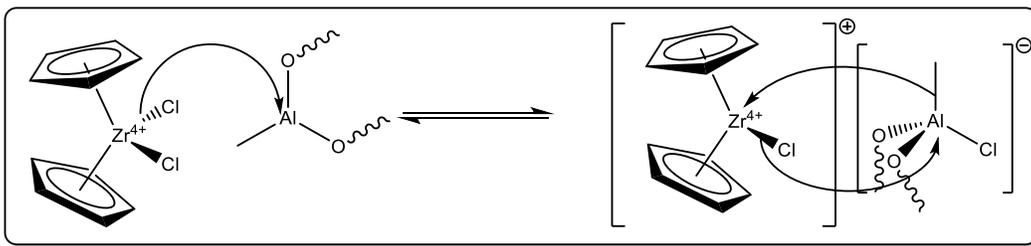


Figura 5. Mecanismo general de activación general para el dicloro-bis(η^5 -ciclopentadienil)circonio(IV).

La formación del sitio activo radica en el carácter superácido del aluminio en el metilaluminoxano con relación al átomo de circonio en el circonoceno. En otras palabras, los ligandos Cp estabilizan muy bien la carga positiva resultante en el circonio pese a alejarse de la regla de los 18 electrones (resultando en mayor reactividad de los complejos).

En este sentido es importante destacar que la estabilidad del par iónico del complejo es determinante para la actividad del sistema y se ha determinado que, en efecto, la degradación del anión conduce a la desactivación del circonoceno^{10, 11}. Una interacción óptima entre el anión y el catión garantiza la motricidad de la reacción catalítica como tal representada en la figura 6.

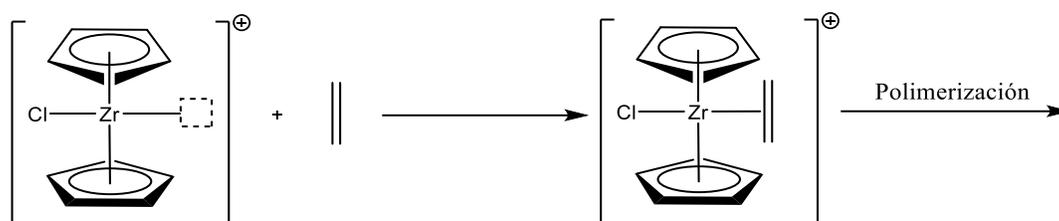


Figura 6. Coordinación de la olefina (monómero) y polimerización.

Las diferentes formas de asociación del MAO determinan la estabilidad del anión formado; de la misma forma las relaciones molares circonoceno/MAO influyen en la degradación del MAO, y por consiguiente del sistema catalítico, por lo que una alternativa para controlar esto es optimizar la relación MAO/circonoceno, así como el tamaño de partícula del MAO.

1.5 Mecanismo de polimerización *Cossee-Arlman*

Uno de los mecanismos propuestos y con más amplia aceptación en la polimerización por coordinación con metallocenos, es el de Cossee-Arlman^{13, 14}. Este mecanismo supone la adición consecutiva de monómero al centro metálico de circonio. En la figura 7 se define cada una de las etapas dentro de un ciclo catalítico: I) corresponde a la activación y formación de la especie catalítica; II) intercambio de halogenuro por metiluro sobre el circonio(IV) y migración de un cloruro al centro metálico de aluminio; III) coordinación de la olefina a través de una especie η^2 ; IV) inserción de la olefina entre el enlace M-C (del metiluro) y migración de la cadena; V) eliminación de un hidrógeno β y terminación de la cadena polimérica.

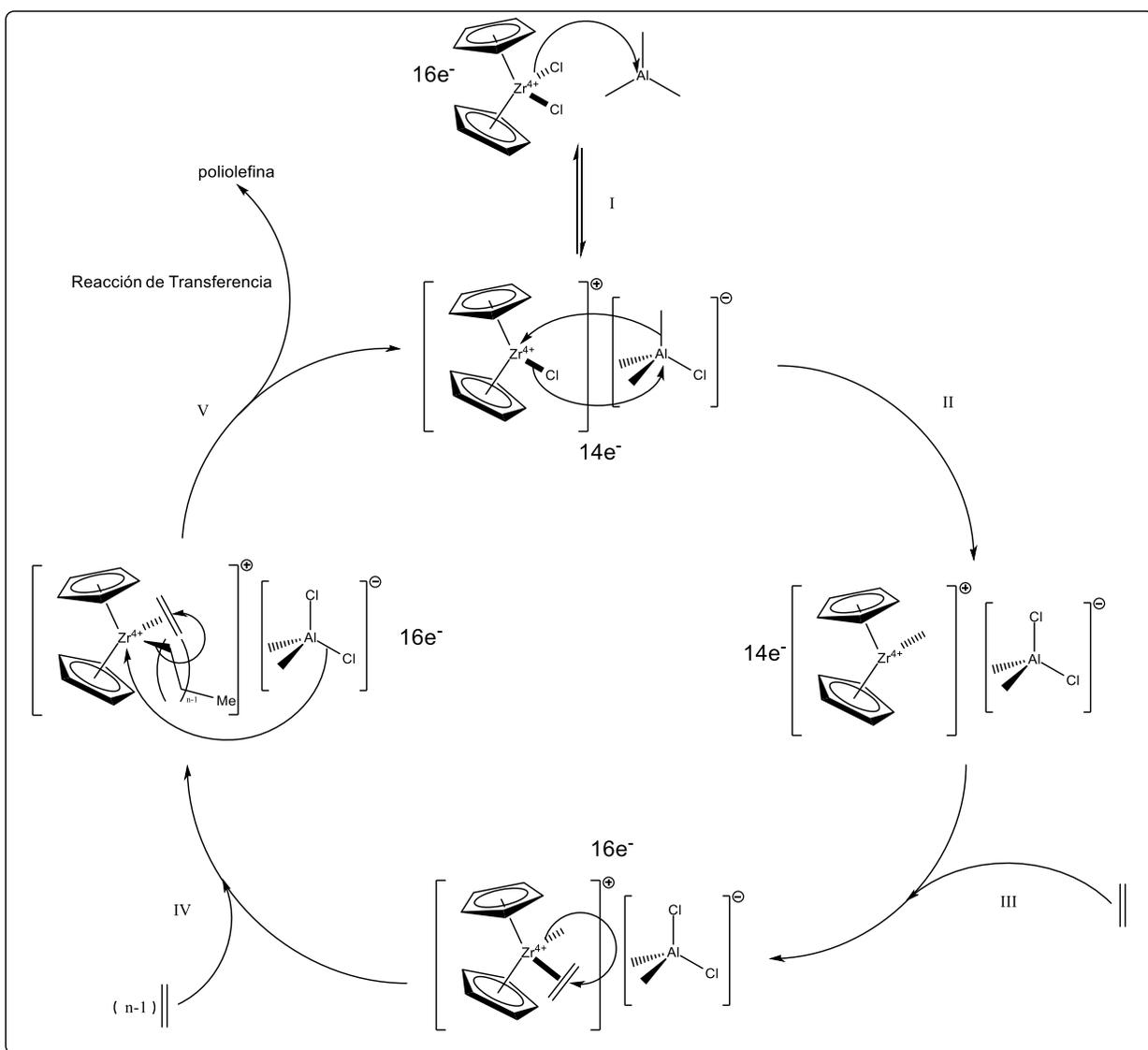


Figura 7. Ciclo de Tolman para formación de una poliolefina utilizando diclorobis(η⁵-ciclopentadienil)circonio(IV).

Adicionalmente cabe destacar que en este mecanismo no se cumplen directamente las reglas de adición oxidativa y eliminación reductiva sobre el centro de circonio por lo que en ocasiones algunos autores simplemente refieren a este tipo de sistemas como "iniciadores".

La etapa III es crítica y determinante de la velocidad de polimerización, generalmente el mecanismo Cossee-Arlman se refiere a esta etapa de inserción como se muestra en la figura 8 en donde se forma una especie concertada de cuatro miembros (a),

posteriormente se lleva a cabo la migración de la cadena, y la polimerización termina con la transferencia de un hidruro de la posición β de la cadena en crecimiento¹⁵ hacia el centro metálico, formándose una insaturación en el extremo de la misma. Esta forma de terminación es conocida como β eliminación, y es una de las principales reacciones de terminación observadas en las polimerizaciones por coordinación (figura 8b).

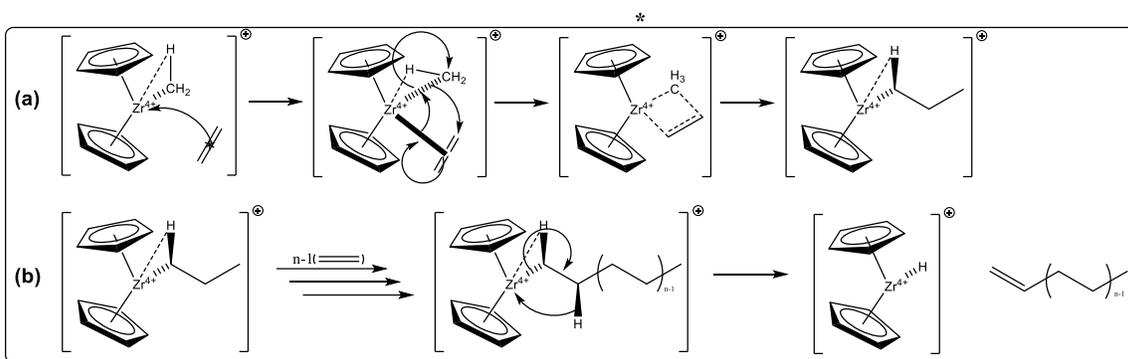


Figura 8. Mecanismo Cossee-Arlman: etapa de inserción (a), polimerización y terminación (b)¹⁶.

1.6 Modificación de metilaluminoxano

Tomando en cuenta lo anterior, se hace obvia la necesidad de modificar al metilaluminoxano de forma que su estabilidad sea mayor y su agregación menor. Se ha determinado que la actividad catalítica mejora considerablemente cuando las partículas de catalizador se encuentran en escala nanométrica^{17, 18}. Por otra parte, modificar la morfología del sistema catalítico repercute directamente sobre la morfología del polímero sintetizado lo cual se busca adecuar para la obtención de materiales con una calidad aceptable con relación a su densidad de masa aparente.

Uno de los problemas más comunes que se presentan cuando se emplean nanocatalizadores es la dispersión de estos en el medio en el que se encuentran, generalmente en forma coloidal (microescala), por lo que en ocasiones se hace uso de surfactantes para mantenerlos dispersos en el medio. En un trabajo preliminar sobre la estabilización del sistema catalítico circonoceno/MAO, se reportó que la modificación de MAO con aditivos poliméricos u oligoméricos basados en polialquilmtracrilatos (PnAMA), favorece la formación de arreglos homólogos a micelas inversas en solventes de baja polaridad, garantizando la dispersión y aumentando su actividad¹⁹⁻²². En la figura 9 se

representa esquemáticamente el arreglo entre el MAO y el PnAMA. La interacción de un compuesto polar, como el MAO con los grupos acrilatos (oxígenos) de los PnAMAs tienden a formar arreglos moleculares, tipo micelas inversas, en solventes inertes como el hexano o isooctano. La parte más polar se encuentra en el centro de la partícula (núcleo) y las cadenas hidrocarbonadas del PnAMA son afines al disolvente no polar (coraza)

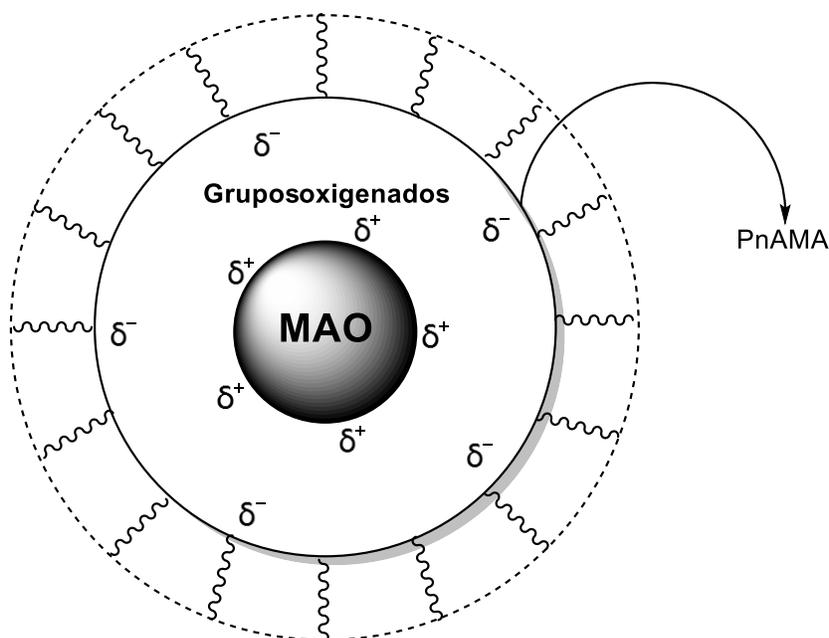


Figura 9. Arreglo tipo micela inversa de MAO con PnAMA, centro electrofílico, coraza solvofílica.

Este tipo de estructuras poliméricas con interacciones que forman nano arreglos podrían ser empleados como estabilizadores o soportes de catalizadores en reacciones orgánicas y algunos tipos de reacciones de polimerización.

Desde otro punto de vista, este procedimiento conlleva a la heterogenización del sistema ya que el MAO permanecerá inmovilizado en el centro de las micelas, donde podrá hacer su función de co-catalizador, al adicionar un metaloceno a las partículas estabilizadas.

La catálisis heterogénea previene en general la degradación del sistema y en ocasiones permite una fácil recuperación del catalizador, aunque en este tipo de reacciones, a pesar de heterogenizar el sistema, generalmente los catalizadores no son recuperados, quedando en muy baja proporción en el material polimérico²³.

Ventura et al., realizó estudios preliminares de diferentes *PnAMA*'s para la estabilización de MAO y posteriormente la heterogenización de metallocenos, como el *n*-BuCp₂ZrCl₂, los cuales fueron probados en la polimerización de etileno²⁴. En el presente trabajo, se utilizarán los *PnAMA*'s que mostraron mayor capacidad de estabilización del MAO a nivel nanométrico, formando nanoactivadores. También se estudiará su capacidad de activación a diferentes condiciones de polimerización y con otro tipo de sistemas como los aluminohidruros de circonocenos.

1.7 Poliestarilmetacrilato: origen y aplicaciones

El poli(octadecilmetacrilato) o poliestearilmetacrilato (PSMA), ha sido utilizado desde la década de 1980, como “cepillos moleculares” para la estabilización de coloides²⁵. Su síntesis vía RAFT y ATRP ha sido perfeccionada por Matyjaszewski et al.²⁶⁻³⁰, además de ser producido de forma controlada y con diferentes pesos moleculares y polidispersidades en equipos de química combinatoria en el Laboratorio de Materia Suave de la Universidad de Jena en Alemania³¹.

Uno de los factores determinantes en la efectividad de la estabilización coloidal de materiales análogos es la polidispersidad del mismo. Milner et al., propone que a menor polidispersidad, mucho mejor y más controlable es el efecto estabilizador³². Pese a su empleo como agentes estabilizadores, su aplicación como nano-activador de catalizadores ha sido muy poco estudiado. Ventura, en 2017 encontró que este tipo de aditivos modifican la actividad de sistemas catalíticos orientados a la polimerización de etileno²⁴.

Sabiendo que para los casos en los que se emplean polímeros como el PSMA, la polidispersidad y el peso molecular son las propiedades determinantes cuando se busca algún efecto estabilizante, se ha planteado también la evaluación de diferentes alquilsiloxanos tanto lineales como cíclicos con diferentes sustituyentes alquílicos que van desde metilos hasta grupos octadecilo. La idea de los siloxanos como estabilizadores se ha propuesto con relación a la sílice porosa, utilizada en los procesos comerciales, y que ha resultado ser uno de los soportes con mejores resultados.

1.8 Alquilsiloxanos: origen y aplicaciones

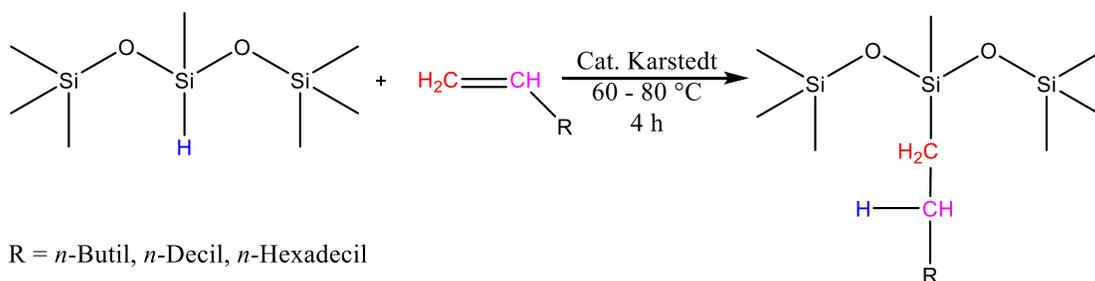
El origen de los alquilsiloxanos es completamente sintético, es decir, no están presentes de forma natural. Entre las aplicaciones más conocidas de los siloxanos se encuentra por ejemplo, el uso cosmético de compuestos como la dimeticona o polidimetilsiloxano, el cual provee un efecto protector sobre la piel, haciendo que la misma retenga su humedad³³. Asimismo, otras sustancias análogas de siloxanos funcionan como lubricantes minerales de origen sintético³⁴, plastificantes y aditivos para el mejoramiento de la extrusión/inyección de plásticos³⁵, mejoramiento de la capacidad de fotocurado en recubrimientos plásticos³⁶, como anfífilos zwitter-iónicos en recubrimientos orgánicos de estructuras submarinas³⁷ e incluso como novedosos recubrimientos auto ensamblados con características superhidrofóbicas y auto limpiantes³⁸.

Regularmente, los polisiloxanos se sintetizan a partir de la apertura de anillos D3 o D4 de siloxanos cíclicos³⁹⁻⁴², mientras que los alquilsiloxanos tanto lineales como cíclicos provienen de reacciones catalíticas bien sea empleando catalizadores de platino, hierro, cobalto o rodio⁴³⁻⁵⁰.

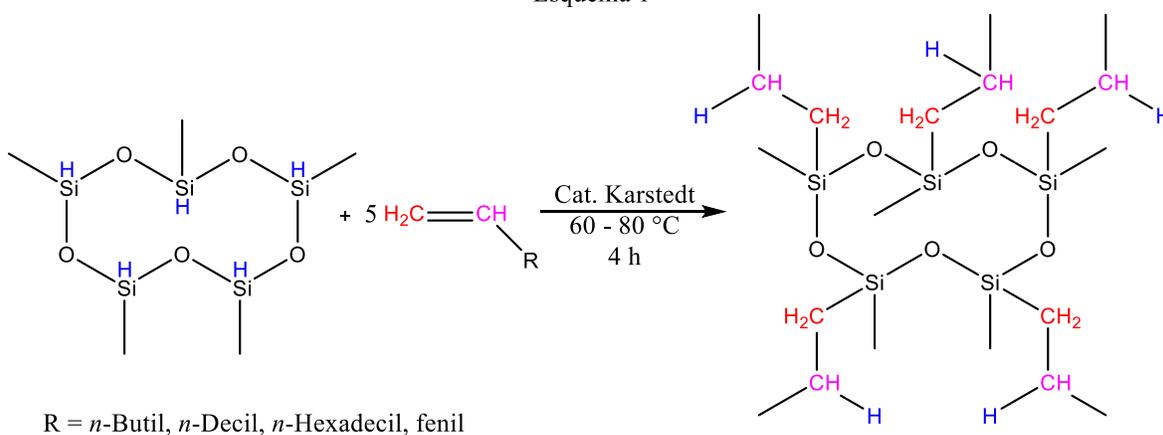
Sangokoya, en sus patentes⁵¹⁻⁵⁵, refiere un uso muy particular de los siloxanos en donde se produce la formación de compuestos de inclusión del tipo clatrato iónico líquido de nuevas especies de aluminio. Otra de las estrategias planteadas para la obtención de polietilenos basados en los sistemas descritos anteriormente corresponde al empleo de siloxanos que por reacción con metilaluminos formen dichos clatratos y especies dimetilaluminio las cuales finalmente mejoran la actividad de sistemas.

1.9 Reacciones de hidrosililación catalítica para la obtención de alquilsiloxanos

La hidrosililación catalítica consiste en la eliminación de un enlace Si-H y formación de uno Si-C⁴⁵.



Esquema 1



Esquema 2

Figura 10. Reacciones de hidrosililación catalítica para la síntesis de alquilsiloxanos lineales (esquema 1) y alquilsiloxanos cíclicos (esquema 2).

Como puede observarse en la figura 10, la relación molar entre la función silano y la olefina a reaccionar es de 1:1 mientras que la cantidad de catalizador recomendada está en el orden de 10^{-5} - 10^0 %mol⁴⁵. De acuerdo con los reportes sobre el catalizador de Karstedt, se sabe que este complejo está compuesto por ligandos siloxanos-olefinínicos y centros metálicos de platino(0) como una mezcla de isómeros *tri* o *tetra* coordinados, el cual se representa en la Figura 11.

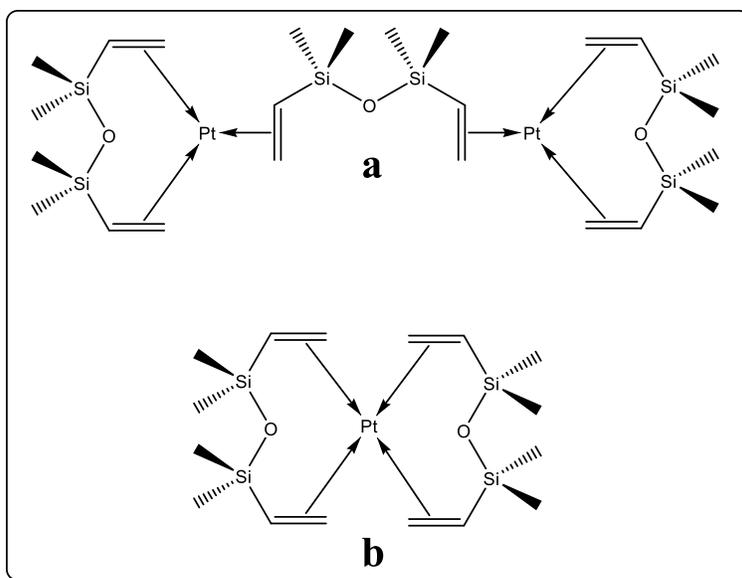


Figura 11. Catalizador de Karstedt en solución, presenta equilibrio entre los isómeros **a** y **b**⁴⁵.

Esta reacción además, cumple con el siguiente ciclo (Figura 12) también denominado mecanismo de Chalk-Harrod⁵⁶.

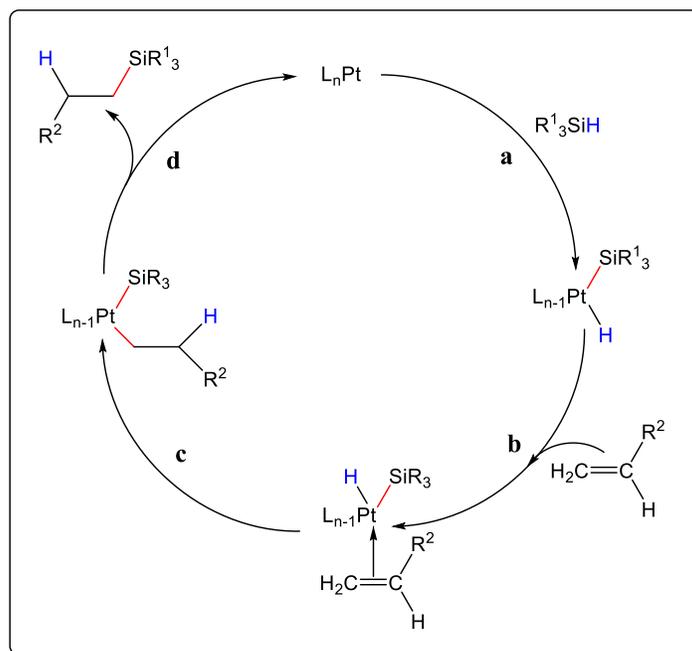


Figura 12. Ciclo catalítico de Chalk-Harrod para la hidrosilación de un silano en presencia del catalizador de platino(0) desarrollado por Karstedt⁴³.

En este ciclo de hidrosilación haciendo uso de catalizadores de platino(0) se pueden distinguir cuatro etapas: (a) adición oxidativa de hidruro; (b) inserción η^2 de la olefina; (c) adición anti-

markovnikov de hidruro sobre la olefina y formación del enlace σ -alquilo; (d) eliminación reductiva del producto hidrosililado y restitución de la especie catalítica.

En el presente trabajo de tesis se probaron nuevos compuestos alquilsiloxanos como estabilizadores de MAO. Para el propósito de esta investigación, se utilizó el catalizador de Karstedt al 2 % de Pt en xilenos, mientras que los sustratos empleados fueron heptametiltrisiloxano (HMTS) y pentametilciclopentasiloxano (MCPS) así como diversas olefinas, tal como se describe en detalle en las siguientes secciones.

1.10 Poliolefinas, síntesis y producción

De todas las poliolefinas, particularmente los polietilenos (PE) y los polipropilenos isotácticos (i-PP), se emplean en el día a día con una amplia gama de aplicaciones. Estos representan el 50 % en masa de todos los polímeros producidos a nivel mundial y desde el punto de vista de los costos, representan al grupo de los económicamente más viables⁵⁷. La producción de poliolefinas en general cumple con los requisitos del desarrollo sustentable y la química verde. El desarrollo de reacciones libres de solvente, de plásticos de bajo peso para la ingeniería y la reciclabilidad de estos, son argumentos de peso para aseverar lo anterior.

El polietileno es la poliolefina más simple y como material, está constituido en general por una mezcla de regiones amorfas y cristalinas en diferente proporción. Dicha consistencia está determinada por el método de síntesis, que influye directamente en la estructura de sus cadenas lineales o ramificadas. Aunque en principio el polietileno no parece ser un material muy sofisticado, el control sobre su estructura y morfología dirige sus usos a aplicaciones más finas de mayor valor agregado, por lo que en la actualidad existe un marcado interés por controlar las características físicas de sus cadenas⁵⁸.

Las poliolefinas pueden ser producidas mediante polimerizaciones radicálicas, obteniendo polímero ramificado (polietileno de baja densidad PEBD) y por vías catalíticas coordinativas donde se forma polímero casi lineal con muy pocas ramificaciones (polietileno lineal de baja densidad PLBD, polietileno de alta densidad PEAD y polipropileno isotáctico i-PP) debido a su alta quimio y estereoselectividad⁵⁹⁻⁶¹. Los polímeros sintetizados por vía radicalaria conducen en su mayor parte a comoditos mientras que aquellos provenientes de la catálisis se dirigen en mayor proporción a productos de ingeniería o de especialidad. Cada uno de estos polímeros se diferencia por su estructura lineal o ramificada y en el caso del polipropileno, por su microestructura, isotáctica,

atáctica o sindiotáctica. El PEBD posee mayor cantidad de zonas amorfas que el PLBD y que el PEAD como se representa en el ordenamiento de sus cadenas en la figura 13.

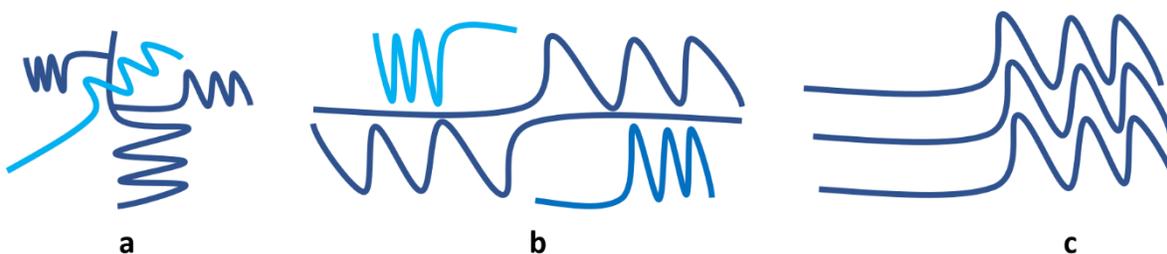


Figura 13. Tipos de polietileno según su grado de cristalinidad: (a) LDPE; (b) LLDPE; (c) HDPE.

El interés de esta investigación radica en incrementar la actividad del precursor catalítico incrementando el área superficial del activador (MAO) facilitando la etapa de activación del catalizador, manteniendo confinado o heterogenizado al sistema en partículas tipo micela formadas por un polialquilmecrilato, que sea activo a la polimerización de etileno.

1.11 Cálculos computacionales para el estudio de la estabilización del MAO.

Una buena parte de los resultados obtenidos de la mecánica cuántica han sido aplicados en modelos y algoritmos computacionales que permiten realizar cálculos de propiedades de un sistema fisicoquímico particular, comenzado por la energía molecular. La relativa simplicidad de los modelos hace posible la obtención de resultados en lapsos cortos de tiempo.

Existen diversos métodos que se ajustan específicamente al sistema en estudio. La cantidad de átomos y la presencia de metales de transición (y/o lantánidos) son criterios excluyentes para ciertos tipos de métodos.

El método más sencillo se denomina 'Mecánica Molecular'. Este método permite estudiar prácticamente cualquier tipo de sistema sin ningún tipo de limitaciones. Utiliza ángulos y distancias de enlace típicas para pares atómicos conocidos, así como también las repulsiones electrostáticas entre átomos, grupos funcionales y pares electrónicos. Se utiliza como punto de partida en cálculos posteriores. Una forma relativamente sencilla de obtener una energía relativa de una determinada geometría molecular consiste en calcular la energía potencial de una molécula (V) suponiendo que los núcleos están sometidos a un campo de fuerza (*force field*), que es el resultado de la suma de una serie de términos que simulan las tensiones de los enlaces, de sus ángulos, sus torsiones, las fuerzas de *van der Waals*, las *coulombicas* y los puentes de hidrógeno:

$$V = V_{enlaces} + V_{ángulos} + V_{diedros} + V_{vdW} + V_{coulomb} + V_H$$

Ecuación I

Todos estos términos corresponden a distintos aspectos que influyen en la energía molecular como función de la geometría. De esta manera, el potencial asociado a las tensiones de los enlaces intenta acercarse a la variación de la energía potencial cuando cambia la longitud de cualquiera de los enlaces de la molécula:

$$V_{enlaces} = \sum_{\forall \text{ enlace}} K_l (l - l_0)^2$$

Ecuación II

En segundo lugar, se tiene un término que trata de simular el costo energético de las deformaciones de los ángulos de enlaces partiendo del supuesto de que θ es el valor de cada ángulo para la geometría considerada y θ_0 es el valor óptimo, mientras que K_θ sería la constante adecuada:

$$V_{ángulos} = \sum_{\forall \text{ ángulo}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

Ecuación III

Luego se tiene un término que considera —de la misma manera que los anteriores— la contribución a la energía potencial de la deformación de los ángulos diédricos definidos entre cuatro átomos enlazados consecutivamente.

La contribución a la energía potencial por concepto de las fuerzas de las interacciones de *van der Waals*, entre átomos que no pertenecen a la misma molécula o que, formando parte de dicha molécula, se encuentran en posiciones relativas 1,4 o más alejadas, se representan usando un potencial de *Lennard-Jones*,

$$V_{vdW} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}$$

Ecuación IV

Donde r_{ij} es la distancia entre una pareja de átomos i y j , mientras que A_{ij} , así como B_{ij} , son respectivamente unas constantes que no cambian siempre y cuando la pareja de átomos sea del mismo tipo de hibridación (por ejemplo, un carbono sp^2 y el oxígeno de un carbonilo).

Finalmente, el término relacionado con las fuerzas coulombicas toma en consideración la interacción entre dos átomos que no pertenecen o que se encuentran en posiciones relativas 1,4 o más alejadas:

$$V_{coulomb} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}}$$

Ecuación V

Aquí nuevamente r_{ij} es la distancia entre una pareja de átomos i y j , mientras que q_i y q_j son las cargas de dichos átomos y ϵ , es la constante dieléctrica del medio.

Siguiendo este esquema podemos seguir introduciendo parámetros para describir la energía potencial de una molécula, como el término correspondiente a los puentes de hidrógeno V_H , pero es necesario reiterar que el formalismo de la mecánica molecular es limitado y los resultados obtenidos deben ser usados con cuidado, especialmente si la estructura presenta sistemas de enlaces- π conjugados. Sin embargo, muchos de los programas de cálculo computacional disponibles en la actualidad siguen incorporando este método (MM) para el cálculo de energías moleculares, las cuales a su vez son usadas para desarrollar optimizaciones geométricas y análisis conformacional. No obstante, se debe tener cuidado con las estructuras 'energéticamente optimizadas' por este método, pues tienen un importante margen de error debido a las limitaciones propias del método y a la posibilidad de obtener mínimos locales.

Una forma mucho más exacta de encontrar la energía asociada a una geometría específica de una molécula se obtiene a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger y los postulados de la mecánica cuántica. Mediante esta metodología será posible obtener no sólo la energía del sistema molecular, sino una descripción de su estructura electrónica, debido a que la función de onda molecular permite obtener una detallada descripción de la densidad electrónica del entorno molecular.

En general, la función de onda de un átomo se puede expresar como el producto de las funciones mono-electrónicas (primitivas):

$$\phi = \chi_1 \cdot \chi_2 \cdot \chi_2 \cdots \chi_i$$

Ecuación VI

Mientras que la parte espacial de cada átomo será representada por medio de una función de Slater (STO, del inglés: *Slater Type Orbitals*), la cual a su vez será el resultado de aproximar utilizando una combinación lineal de funciones de Gauss (GTO, del inglés: *Gaussian Type Orbitals*).

En lo que respecta a los orbitales moleculares, se asume una expresión prototípica similar:

$$\psi = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3 \cdots \varphi_i$$

Ecuación VII

Con el método CLOA (Combinación Lineal de orbitales Atómicos, versión hispanizada del *LCAO: Linear Combinations of Atomic Orbitals*), los orbitales moleculares mono electrónicos φ_i serán obtenidos mediante una combinación lineal de los orbitales atómicos de los átomos que integran la molécula:

$$\varphi_i = \sum_J^{\forall \text{ O.A.}} c_{ij} \cdot \chi_j$$

Ecuación VIII

Las cualidades de la función de onda molecular resultante, especialmente su calidad, vendrán a depender —entre otras cosas— de la calidad y cantidad del conjunto de orbitales atómicos (O.A.), lo que recibe el nombre de ‘base’. Entonces, calcular la función de onda consiste en determinar el conjunto de coeficientes c_{ij} que hacen mínima la energía de la molécula. Debido a que cada electrón se encuentra sometido al campo eléctrico de los restantes, cada orbital molecular monoeléctrico φ_i dependerá de los demás, y la búsqueda del mejor conjunto de coeficientes deberá ser iterativa. Este tipo de acercamiento al problema se denomina ‘campo auto-consistente’ (SCF del inglés: *Self-Consistent Field*).

Como una primera aproximación metodológica se pueden utilizar los llamados *métodos semiempíricos*⁶² que vienen a considerar exclusivamente los electrones de la capa de valencia. Este método omite del cálculo de interacciones interelectrónicas y, a fin de compensar esta simplificación, se modifican empíricamente los parámetros de las fórmulas para que los resultados de los cálculos coincidan al máximo con los resultados experimentales. Actualmente existen diversos métodos semiempíricos siendo los más conocidos el AM1, PM3, PM6 y PM7. La mayoría de los compuestos de coordinación se estudian con alguno de estos métodos, siendo el más ampliamente utilizado el PM6, puesto que posee suficientes parámetros para los orbitales **d** de los metales de transición⁶³.

Una metodología más exhaustiva omite las aproximaciones semiempíricas y, en este caso, se habla de cálculo *ab-initio* HF-SCF (HF, del inglés: *Hartree-Fock*)⁶⁴, cuya calidad dependerá de la dimensión de la base de cálculo utilizada para representar cada uno de los átomos que componen el sistema molecular en estudio. La base mínima que se utiliza es la STO-3G, una base en la que cada átomo es representado con sus orbitales atómicos totalmente ocupados o, en todo caso, parcialmente ocupados y, a su vez cada uno de los orbitales se representa por medio de tres funciones de Gauss o gaussianas. Otras bases atómicas utilizadas en moléculas de interés significativo son 3-21G, 6-

31G* y cada una de ellas se ajusta a la descripción del orbital de los átomos y moléculas que constituyen el sistema en estudio.

Una metodología alternativa a las HF-SCF, y que ha cobrado importancia en el último lustro especialmente para calcular energía y estructuras electrónicas, son los llamados métodos del funcional de la densidad (DFT, del inglés: *Density Functional Theory*). Aquí se utiliza el teorema de Hohenberg-Kohn^{62, 65}, el cual establece que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las restantes propiedades electrónicas pueden ser calculadas únicamente por medio de la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, de modo que se puede hablar de una energía del estado basal E_0 que es funcional —función de una función— de la densidad electrónica descrita como $E = E_0[\rho_0]$. Luego, el hamiltoniano de una molécula de n electrones se puede describir como:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Ecuación IX

Donde $v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ es la energía potencial entre el electrón i y los núcleos, que depende de las coordenadas (\vec{r}) del electrón i y de las coordenadas nucleares.

Tanto los métodos HF-SCF como el DFT ofrecen ventajas en sistemas relativamente sencillos que contengan menos de cien átomos y contienen tantas funciones de onda para todos los orbitales, como ecuaciones que describen perturbaciones e integrales de solapamiento que permiten obtener resultados mucho más refinados que en otro tipo de cálculos. Sin embargo, representan un elevado costo en el tiempo empleado para obtener dichos cálculos.

En la actualidad existe una amplia gama de *paquetes informáticos* los cuales incluyen los algoritmos desarrollados para efectuar cálculos de diversa índole como los que se mencionan en párrafos anteriores (*Semiempíricos, Hartree-Fock, DFT*). De todos los existentes, resaltan algunos pocos debido a la sencillez de su uso y la efectividad en su aplicación a sistemas netamente inorgánicos y organometálicos. El primero de ellos: MOPAC⁶⁶. Con esta interfaz de cálculo es posible aplicar a un sistema métodos semiempíricos como AM1, PM3, PM6, PM7 y obtener resultados coherentes y de buena calidad en un tiempo muy corto. Esto permite la evaluación de ciertos parámetros de interés de manera rápida, así como buenas geometrías como punto de partida para cálculos más refinados. La estabilidad y grado de asociación del MAO e hidruros de aluminio ha sido estudiado utilizando optimizaciones con bases de cálculo 6-31G(d) con convergencia SCF y posteriormente con DFT y funcional de Becke, obteniéndose distancias de enlace Al-H con 3 – 4 pm más respecto de datos

experimentales proveniente de determinaciones estructurales por rayos X, determinándose que las metodologías funcionan para el estudio de asociaciones cíclicas y tipo caja⁶⁷. Con intención de esclarecer el funcionamiento y el rol del MAO, Zurek et al.¹⁰, ha realizado un modelado de las diversas estructuras de MAO conocidas -lineales y cíclicas- optimizando sus geometrías mediante DFT estableciendo que los agregados más estables son aquellas tipo caja con números de agregación entre 9 – 12. Esta evidencia ha sido sostenida por otros autores como Linnolahti et al.¹², en donde se verifica mediante MS-ESI y cálculos DFT la estructura tipo caja 16,6 la cual es la más estable de todas las estudiadas.

Otros trabajos como el de Mercandelli et al.⁶⁸, reflejan la aplicación de cálculos computacionales para el estudio de la estereo selectividad de ansa-olefinas. En este caso se logró determinar que el paso determinante en la estereoselectividad es la inserción de la olefina; se encontró también que complejos con simetría C_1 , conducen a polímeros estereo regulares, mientras que los de simetría C_2 , al siempre formar el mismo tipo de vacante coordinativa, no generan estereoregularidad en los polímeros lo cual coincide por el resultado obtenido experimentalmente por Hopf et al.⁶⁹, en la síntesis de polipropileno isotáctico. De la misma forma, Belleli et al.^{70, 71}, han utilizado la teoría DFT para calcular las estabilidades relativas del catión circonoceno y contraión aluminóxano clorado, así como las energías implicadas en la coordinación e inserción de la olefina dando como resultado que la etapa determinante de dicha reacción sea la inserción de la olefina.

En estudios más recientes, Jitonnom et al.⁷², ha estudiado los efectos catalizador-co-catalizador de sistemas circonoceno/MAO en la polimerización catiónica por apertura de anillos. En este caso se emplearon funcionales B3LYP para especies orgánicas y metaloides, mientras que para los compuestos de coordinación se emplearon potenciales de núcleo LANL2DZ. Esto permitió la comprensión del rol fundamental del solvente en la estabilización de especies catiónicas, así como los efectos estéricos del ligando, recomendando la modificación de estos. Kuklin por su parte⁷³, realizó un estudio de relación cuantitativa estructura-propiedades en donde se establece que la característica fundamental y determinante de las polimerizaciones por coordinación en sistemas metaloceno/MAO, es el impedimento estérico de los ligandos.

Para el presente estudio se pretende cuantificar algunas propiedades del sistema catalítico estabilizado con polialquilmetacrilatos y siloxanos, con el fin de comprender de una forma más amplia cada una de las interacciones que se suceden a fin de aumentar la actividad de estos sistemas soportados.

1.12 Hipótesis

De acuerdo a lo reportado sobre las interacciones físicas o químicas entre el MAO y polímeros con grupos polares como ácidos acrílicos, grupos ácidos terminales o poliacrilatos como el PSMA, es posible estabilizar nanopartículas de MAO en compuestos alquilsiloxanos lineales y cíclicos, para evitar su aglomeración, con la finalidad de mejorar el proceso de activación de circonocenos y aluminohidruros de circonocenos y aumentar la densidad de masa aparente de los polímeros sintetizados en la polimerización de etileno. Mediante metodologías computacionales se podrán determinar efectos electrónicos-estructurales que permitirán el diseño de compuestos que aumenten la calidad de la morfología de los polietilenos sintetizados.

1.13 Objetivo general

Mejorar la actividad de los sistemas metaloceno/MAO, mediante la adición de aditivos poliméricos a base de polialquilmecrilatos y alquilsiloxanos, así como también, la morfología (densidad de masa aparente) de los polietilenos sintetizados por esta vía.

1.14 Objetivos específicos

- 1 Sintetizar los nanocatalizadores de MAO utilizando poliestearilmetacrilato y alquilsiloxanos lineales y cíclicos, de diferentes tamaños de bloques y pesos moleculares, respectivamente.
- 2 Sintetizar alquilsiloxanos cíclicos de tipo $R_5-Si_5Me_5$ (en donde R = *n*-hexilo, fenetilo y *n*-octadecilo).
- 3 Caracterizar los nanocatalizadores de MAO mediante dispersión de luz (DLS), RMN de 1H , ^{13}C , ^{29}Si .
- 4 Caracterizar la activación de los nanocatalizadores de MAO en presencia de metalocenos y sus derivados (aluminohidruros de metalocenos) mediante RMN de 1H y UV/Vis.
- 5 Polimerizar etileno y alfa-olefinas utilizando los nanocatalizadores de MAO/metaloceno, que resulten más viables, y caracterizar los polietilenos obtenidos por GPC, DSC, RMN, rayos X y determinación de la densidad de masa aparente.

- 6 Establecer un nuevo método y/o protocolo de síntesis que presente ventajas en actividad y morfología de los polímeros con relación a los métodos convencionales, con catalizadores no estabilizados.
- 7 Modelar y calcular computacionalmente los sistemas catalíticos sintetizados con polistearilmetacrilato o siloxanos y relacionarlos con la actividad catalítica mostrada en las reacciones de polimerización.

Capítulo 2: Metodología

2.1 Materiales

MMAO-12 al 7 % Al en tolueno (Sigma-Aldrich), 1,1,1,3,3,5,5,5-octametiltrisiloxano al 98 % (Sigma-Aldrich), 3-dodecil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano al 94 % (Sigma-Aldrich), 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano al 97 % (Sigma-Aldrich), 2,4,6,8,10-pentametilciclopentasiloxano al 96 % (Sigma-Aldrich), Catalizador de Karstedt al 2 % Pt en xilenos (Sigma-Aldrich), 1-Octadeceno al 90 % (Sigma-Aldrich), 1-Hexeno al 99 % (Sigma-Aldrich), Etileno (Infra), THF (Sigma-Aldrich) purificado previamente con destilación en Na-benzofenona, Tolueno secado con malla molecular (Sigma-Aldrich), Hexanos secado con malla molecular (Sigma-Aldrich), estireno 99 % previamente purificado con columna de alúmina (Sigma-Aldrich), benceno-d₆ al 99.8 % secado con malla molecular (Sigma-Aldrich), CDCl₃ al 99 % (Sigma-Aldrich), Poliesterailmetacrilato de 8,900 y 55,100 g mol⁻¹ sintetizado en el Departamento de Química Orgánica y Macromolecular de la Universidad de Jena en Alemania, el cual se purificó disolviéndolo en una mínima cantidad de tolueno y precipitando en acetona, posteriormente se liofilizó durante 24 h a 0 °C, Benzoato de metilo 99 % secado con malla molecular (Sigma-Aldrich).

2.2 Determinación de la composición del MMAO-12

La composición del MMAO-12 fue determinada según el procedimiento reportado en la literatura⁷⁴, mediante la adición de un exceso de THF a la solución de MMAO-12, el cuál funge como un donador para los sitios activos del compuesto y se forman pares iónicos según la reacción mostrada en la figura 14.

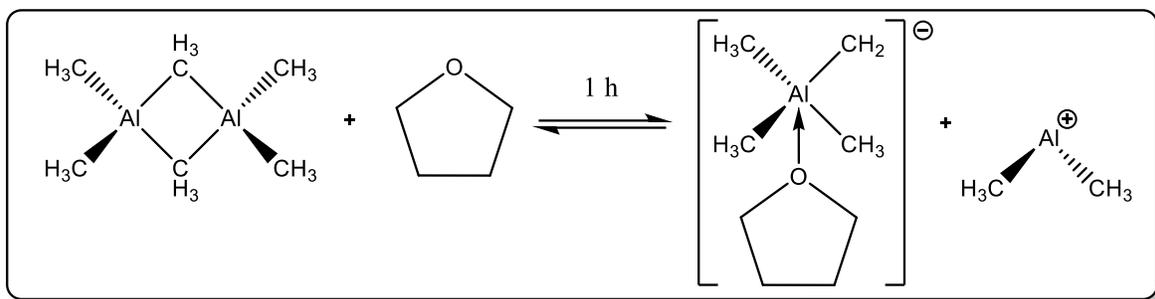


Figura 14. Reacción entre el donador oxigenado (THF) y un dímero de trimetilaluminio empleada para la determinación cuantitativa de la composición de MMAO-12.

En un experimento típico se usa un vial de 10 mL seco, al cual se añaden 5 mL de THF anhidro y 1 mL de solución de MMAO-12 y se agita vigorosamente. Al cabo de 1 h de reacción, se añade 1 mL de C_6D_6 y se adquiere el correspondiente espectro de RMN de 1H . La cantidad en moles de TMA libre se calcula con la integración de la señal en -0.65 ppm en relación con la integración del MAO haciendo una deconvolución cuidadosa de las señales que se superponen en esta región utilizando una rutina estándar en el paquete MNova 14.2.

2.3 Reacciones entre trimetilaluminio y benzoato de metilo

En un vial de 10 mL seco, se añadieron 0.55 mL (4.1 mmol) de benzoato de metilo. Luego de transferir el vial a una caja de guantes, se añadieron 2 mL (4 mmol) de TMA 2 M. La mezcla que corresponde a una relación 1.1:1 permaneció en agitación durante 4 h. Luego de este periodo, la mezcla fue caracterizada mediante RMN. La mezcla fue calentada a 70 °C y caracterizada nuevamente al cabo de 4 h de calentamiento.

2.4 Reacciones entre trimetilaluminio y poliestearilmetacrilato en relación 26:1 (PolyT-1)

A cuatro viales de 10 mL secos, se añadieron 0.6667 g de PSMA a dos de ellos se le añadieron 5 mL de hexano como disolvente (muestras RX01 y RX02). El polímero se disolvió y desgasificó mediante ultrasonido durante 10 min. Luego de trasladar los viales a la caja de guantes, cada una de éstos se trató a dos diferentes condiciones, después de adicionar 1 mL de TMA 2 M en tolueno. La muestra RX01 permaneció a temperatura ambiente durante 4 h, mientras la RX02 se introdujo en un baño de arena a 70 °C durante 4 h. El PSMA en los viales restantes (RX03 y RX04) se disolvió y desgasificó en tolueno mediante ultrasonido durante 10 min. De igual forma luego de trasladar las muestras a la caja de guantes se añadió 1 mL de TMA 2 M a cada una. La muestra RX03 permaneció a

temperatura ambiente durante 4 h, mientras la RX04 se introdujo en un baño de arena a 70 °C durante 4 h. Posterior a este tiempo se realizó la caracterización respectiva a cada una de las muestras. Al co-catalizador basado en esta reacción en hexano, se le denominó PolyT-1.

2.5 Reacciones entre MMAO-12 y poliestearilmetacrilato 26:1.

A cuatro viales de 10 mL secos, se añadieron 0.500 g (0.056 mmol) de PSMA. A dos de ellos se le añadieron 5 mL de hexano como disolvente (en adelante nombrados como RX05 y RX06). El polímero se disolvió y desgasificó mediante ultrasonido durante 10 min. Luego de trasladar los viales a la caja de guantes, se añadió 0.6 mL (1.44 mmol) de MMAO-12 2.4 M. La muestra RX05 permaneció a temperatura ambiente durante 4 h, mientras la RX06 se calentó a 70 °C durante 4 h. El PSMA en los siguientes viales (RX07 y RX08) se disolvió y desgasificó en tolueno mediante ultrasonido durante 10 min. De la misma forma, luego de trasladar las muestras a una caja de guantes se añadió 0.6 mL (1.44 mmol) de MMAO-12 2.4 M. La muestra RX07 permaneció a temperatura ambiente durante 4 h, mientras la RX08 se puso a 70 °C durante 4 h. Posterior a este tiempo se realizó la caracterización respectiva a cada una de las muestras.

2.6 Reacciones entre trimetilaluminio, MMAO-12 y poliestearilmetacrilato (PolyT-2)

A un vial seco de 10 mL, se añadieron 0.0667 g de PSMA (6.74×10^{-3} mmol o 0.17 mmol en funciones éster) y 5 mL de hexanos, la selección de este solvente se relaciona con la necesidad de heterogenizar el sistema catalítico por lo que el uso de un no-solvente es preponderante. El polímero se disolvió y la solución resultante se desgasificó mediante ultrasonido. Dentro de la caja de guantes se añadieron, 1 mL de TMA 2 M (2 mmol) y posteriormente 2 mL de MMAO-12 2.4 M (4.8 mmol) correspondiente a una relación de Al/O de 40 (de aluminio total a oxígenos carboxílicos). La solución resultante permaneció a temperatura ambiente durante 4 h y posteriormente fue caracterizada mediante RMN-¹H, DOSY-¹H y DLS. A esta mezcla se le denominó PolyT-2.

2.7 Reacciones entre MMAO-12 y alquilsiloxanos (SiloxM)

Esta serie de co-catalizadores se preparó mezclando 2 mL (4.8 mmol) de MMAO-12 2.4 M con una cantidad de alquilsiloxano lineal (OMTS, HMTS, DHMTS o OHMTS) equivalente al 2.62 %mol en viales secos, estimado según la cuantificación de TMA total en el MMAO-12.

Para el caso de los alquilsiloxanos cíclicos, se mezclaron 2 mL de MMAO-12 al 7 % en Al con un 1.05 %mol del siloxano correspondiente (HMCPs, EMCPs o OMCPs) con la finalidad de mantener la

relación O:Al previamente utilizada. Cada una de las soluciones resultantes se caracterizó mediante RMN-¹H.

2.8 Reacciones de hidrosililación catalítica

Los alquilsiloxanos lineales se sintetizaron a partir del 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano y las olefinas 1-hexeno y 1-octadeceno vía hidrosililación catalítica, utilizando el catalizador de Karstedt, siguiendo el método reportado por Hayashi ⁷⁵, con algunas modificaciones en el proceso de purificación, haciendo uso de sílica desactivada.

En el siguiente esquema representa la síntesis para estos compuestos.

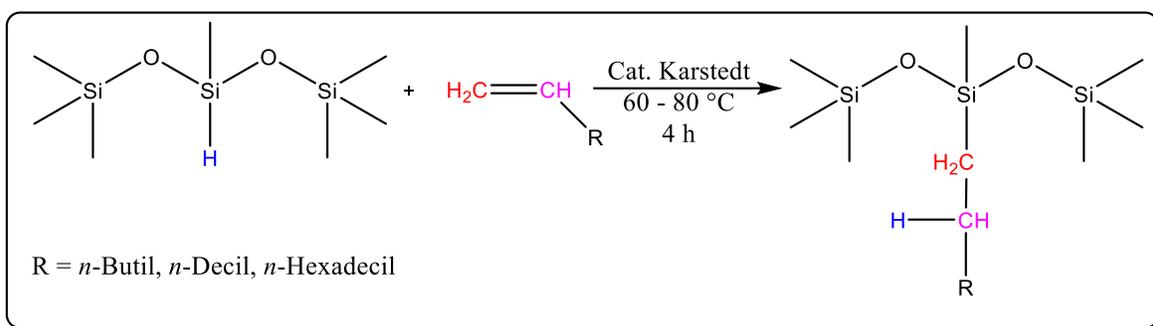


Figura 15. Esquema de reacción para la síntesis de alquilsiloxanos lineales.

En una reacción típica se añaden 10 mL de tolueno seco a un balón de dos bocas de 100 mL al cual se realizaron tres purgas consecutivas de argón/vacío. Posteriormente se ajustó la temperatura a 45 °C y después se realizó la adición de 0.02 mL (1.05×10^{-6} mol) de catalizador de Karstedt. Finalmente, se añadió el 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (HMTS) y luego la olefina correspondiente en relación molar 1:1. En la tabla 1 se resumen las cantidades empleadas en cada reacción a 60 °C (80 °C para el OHMTS) y 800 rpm, así como su correspondiente rendimiento luego de su purificación.

La purificación se realizó mediante cromatografía de columna (60 x 2.5 cm) la cual fue empacada con sílica gel de 200 – 400 mesh, que fue previamente activada a 130 °C durante 4 h y posteriormente desactivada con acetona en una relación de volumen 3:1 respecto a la sílica. El crudo de reacción se evaporó a volumen mínimo punto en el cual se detiene la evolución de vapores y luego fue diluido en 10 mL de hexanos. Finalmente, esta solución se hizo pasar por la columna previamente preparada empleando 60 mL de hexanos como eluyente. Nuevamente la

solución obtenida se evaporó al vacío, a temperatura ambiente. Los productos puros fueron caracterizados mediante diferentes técnicas de RMN.

De forma totalmente análoga, los siloxanos cíclicos se sintetizaron a partir de la reacción entre 2,4,6,8,10-pentametilciclopentasiloxano (MCPS) con 1-hexeno, estireno y 1-octadeceno respectivamente, también empleando la hidrosililación catalítica, reportada por Hayashi⁷⁵ como se representa en el figura 16. De igual manera, la tabla 2 resume las condiciones y reactivos utilizados en la síntesis de cada uno de los compuestos a 80 °C y 800 rpm. En general se realizó un procedimiento similar al utilizado en la síntesis de los alquilsiloxanos lineales, pero en estos casos solo se adicionaron 0.01 mL del catalizador de Karstedt (5×10^{-7} mol) y esta vez la relación estequiométrica entre silano y olefina fue de 1:5. Otro punto de diferencia es que la adición de la olefina se realizó de forma lenta, en un lapso de 20 min.

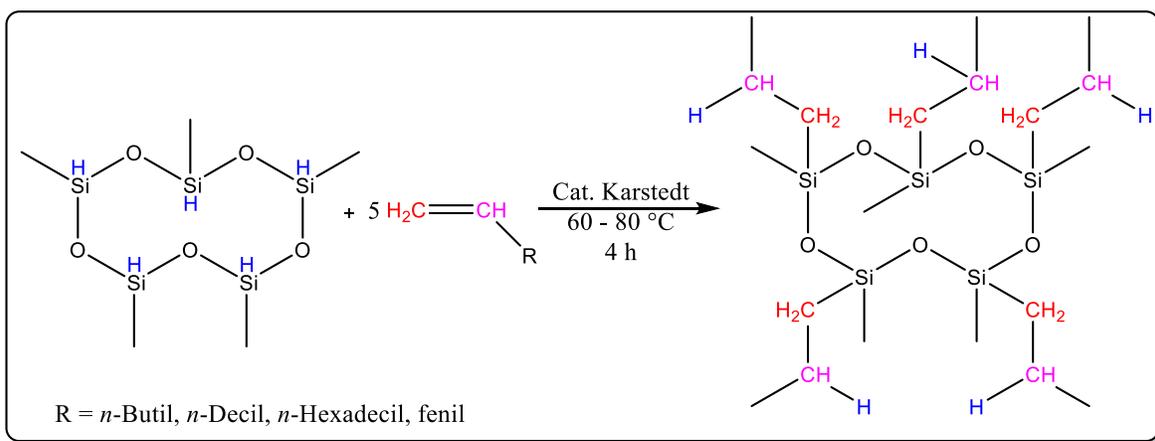


Figura 16. Esquema de reacción para la síntesis de alquilsiloxanos cíclicos.

La purificación se realizó mediante cromatografía de columna (60 x 2.5 cm) la cual fue empacada con sílica gel de 200 – 400 mesh, que fue previamente activada a 130 °C durante 4 h y posteriormente desactivada con acetona en una relación de volumen 3:1 respecto a la sílica. El crudo de reacción se evaporó a volumen mínimo punto en el cual se detiene la evolución de vapores y luego fue diluido en 10 mL de hexanos. Finalmente, esta solución se hizo pasar por la columna previamente preparada empleando 60 mL de hexanos como eluyente. Nuevamente la solución obtenida se evaporó al vacío, a temperatura ambiente.

En la tabla 1, se resumen las condiciones empleadas para la síntesis de cada uno de los compuestos.

Tabla 1. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de alquilsiloxanos lineales.

Compuesto	Reactantes		V _{HMTS} (mL)	V _{olefina} (mL)	% R	Aspecto físico
	silano	olefina				
OMTS ⁺	NA	NA	NA	NA	NA	Líquido incoloro
HHMTS	HMTS	1-hexeno	2.24	1.02	92.0	Líquido incoloro
DHMTS ⁺	NA	NA	NA	NA	NA	Líquido incoloro
OHMTS	HMTS	1-octadeceno	2.50	2.95	91.7	Líquido amarillento
MMCPS ^{**}	NA	NA	NA	NA	NA	NA
HMCPS	MCPS	1-hexeno	1.00	2.00	86.7	líquido incoloro
EMCPS	MCPS	estireno	1.00	2.00	80.0	gel incoloro
OMCPS	MCPS	1-octadeceno	1.00	5.60	79.3	sólido café
HMCPS	MCPS	1-hexeno	1.00	2.00	86.7	líquido incoloro

*MMCPS: compuesto modelo empleado en cálculos computacionales; ⁺Compuestos comerciales

2.9 Ensayos de polimerización con 1-hexeno

Las pruebas de polimerización de 1-hexeno, siguiendo reportes de la literatura⁷⁶, se realizaron en un balón de dos bocas limpio y seco al cual se añadieron los co-catalizadores sintetizados con 10 mg del metalloceno para producir una relación Al/Zr de 800. El proceso de activación tuvo una duración de 10 min bajo agitación y atmósfera de Argón. Finalmente se añadieron 20 mL de hexano o tolueno según fuera el caso y se calentó a 50 °C. En este punto se adicionaron 20 mL de 1-hexeno y se evaluó el rendimiento luego de 1 h de reacción.

2.10 Reacciones de polimerización de etileno

Para los co-catalizadores PolyT-1 y PolyT-2, se utilizó el reactor con vaso de vidrio de 600 mL previamente secado en estufa a 130 °C durante 12 h. El vaso se colocó en el reactor y se secó nuevamente durante 1 h en vacío a 80 °C con el fin de remover trazas de O₂/H₂O. Posteriormente el vaso se cargó con 60 ml de hexanos y se realizaron tres purgas argón/vacío. Por otra parte, a la mezcla del co-catalizador PolyT-1 (o PolyT-2 según fuere el caso) se añadió una cantidad de 0.0033 g del catalizador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ disuelto en 1 mL de tolueno dentro de una caja seca (con atmósfera de N₂). El total de la mezcla resultante se inyectó al reactor y se fijó la agitación a 800 rpm. Finalmente, se verificó el sistema de registro digital de consumo de etileno y se abrió la válvula de etileno cuya presión fue establecida a 42 psi seguido por el registro de datos con una rutina de adquisición en Labview[®]. Al culminar de 1 h se detuvo el registro de datos y la agitación, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se liberó la presión remanente de etileno. Luego de esto, se añadieron 10 mL de metanol acidificado para terminar la reacción. Se realizaron tres lavados con metanol y uno con hexanos. El producto filtrado se secó durante 24 h a 60 °C para posteriormente ser pesado.

De una forma similar, para los co-catalizadores SiloxM, se utilizó el reactor de alta presión marca Parr con vaso de vidrio de 600 mL previamente secado en estufa a 130 °C durante 12 h. El vaso se colocó en el reactor y se secó durante 1 h en vacío a 80 °C con el fin de remover trazas de O₂/H₂O. Posteriormente el vaso se cargó con 100 mL de hexanos y se realizaron tres purgas argón/vacío. Por otra parte, a la mezcla del co-catalizador SiloxM se añadió una cantidad de 0.0033 g del catalizador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ disuelto en 1 mL de tolueno. El total de la mezcla resultante se inyectó al reactor y se fijó la agitación a 800 rpm. Finalmente, se verificó el sistema de registro digital de consumo de etileno y se abrió la válvula de etileno cuya presión fue establecida a 42 psi seguido por el registro de datos con una rutina de adquisición en Labview®. Al culminar de 1 h se detuvo el registro de datos y la agitación, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se liberó la presión remanente de etileno. Luego de esto, se añadieron 10 mL de metanol acidificado para terminar la reacción. Se realizaron tres lavados con metanol y uno con hexanos. El producto filtrado se secó durante 24 h a 60 °C para posteriormente ser pesado.

Para aquellos casos en los que se empleó un aluminohidruro de circonoceno (ver información suplementaria), se utilizó 1 mL de la solución del catalizador (7.9 x10⁻⁶ mol) y previo a la adición del sistema catalítico, se adicionó 1 mL de TiBA como purificador, para la eliminación de trazas de agua puesto que los aluminohidruros de circonocenos son altamente sensibles frente a la humedad.

En la tabla 2 se resumen las composiciones de cada uno de los sistemas catalíticos estudiados.

Tabla 2. Composición de los sistemas catalíticos utilizados en las polimerizaciones de etileno.

Sistema	Co-catalizador	Catalizador	Purificador	Al/Zr	Al/O
1	PolyT-1	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ (0.0010 g)	NA	810	1
2	PolyT-2	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ (0.0033 g)	NA	830	40
3	SiloxM-1	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ (0.0033 g)	NA	590	76
4	SiloxM-2	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ (0.0033 g)	NA	590	76
5	SiloxM-3	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ (0.0033 g)	NA	590	76
6	SiloxM-4	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ (0.0033 g)	NA	590	76
7	SiloxM-5	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ (0.0033 g)	NA	590	76
8	SiloxM-6	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ (0.0033 g)	NA	590	76
9	SiloxM-7	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ (0.0033 g)	NA	590	76
10	SiloxM-1	AlHZr (1 mL)	TiBA (1 mL)	590	76
11	SiloxM-2	AlHZr (1 mL)	TiBA (1 mL)	590	76
12	SiloxM-3	AlHZr (1 mL)	TiBA (1 mL)	590	76
13	SiloxM-4	AlHZr (1 mL)	TiBA (1 mL)	590	76
14	SiloxM-5	AlHZr (1 mL)	TiBA (1 mL)	590	76
15	SiloxM-6	AlHZr (1 mL)	TiBA (1 mL)	590	76
16	SiloxM-7	AlHZr (1 mL)	TiBA (1 mL)	590	76

2.11 Caracterización de muestras

La preparación de las muestras para los análisis de RMN de ^1H , ^{13}C y DOSY- ^1H , se realizó bajo atmósfera de nitrógeno en tubos de 5 mm con válvula de evacuación, utilizando 0.5 mL del analito y 0.1 mL de benceno- d_6 (o CDCl_3) en un espectrómetro *Bruker*[®] Avance III HD 400N de 400 MHz, equipado con un sistema de control de temperatura BCU y una sonda multinuclear de 5 mm BBI-decoupling de detección inversa (con capacidad de gradientes sobre el eje Z). La adquisición de los espectros se realizó a 300 K. Los experimentos DOSY se llevaron a cabo utilizando pulsos para la eliminación de corrientes Eddy, utilizando rampas de gradientes comprendidas entre un 15 a 85 % de la potencia total del gradiente en el eje Z, con la finalidad de mejorar la resolución. En la dimensión indirecta se registraron un total de 25 puntos en todos los casos. El procesado de esta información se llevó a cabo empleando el software *Bruker*[®] Dynamics Center en su versión más actual mientras que para todos los espectros uni- y bidimensionales, se utilizó MNova 14.2.

Las muestras para FT-IR se prepararon en una celda para líquidos con ventana de KBr y se prepararon bajo atmósfera de nitrógeno, en la caja de guantes, inyectando 0.3 mL de analito (producto crudo de reacción) en la celda y los datos se adquirieron en un espectrofotómetro *Thermo-Scientific*[®] Nicolet 6700. Los análisis de ATR/FT-IR se llevaron a cabo en solución, aplicando las muestras líquidas puras sobre la ventana de diamante del instrumento *Thermo-Scientific*[®] Nicolet iS50.

Los análisis realizados mediante espectroscopía de UV/Vis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro *Shimadzu*[®] UV2410 de doble haz y las muestras fueron preparadas añadiendo 2 mL del analito (producto crudo) a una celda de cuarzo. Las celdas de referencia y de medición están ópticamente emparejadas.

Las medidas de DLS se realizaron en un espectrofotómetro *Microtrac*[®] Nanotracs Wave II en celda de acero inoxidable con ventana de zafiro con 1 mL de solución o mezcla del analito a una concentración ≤ 0.1 g/mL, las cuales fueron preparadas en la caja de guantes, bajo atmósfera de nitrógeno.

Los espectros de masas MALDI/TOF se obtuvieron en un espectrómetro *Bruker*[®] AutoFlex equipado con un detector de tiempo de vuelo. Se emplearon dos matrices diferentes (DCTB y DHB) las cuales se prepararon disolviendo 10 mg de la matriz en 1 mL de tolueno seco. 20 mg de las muestras puras fueron disueltos en 2 mL de tolueno. Finalmente, se diluyeron 2 μL de estas últimas soluciones en las

soluciones de la matriz. Las potencias de láser fueron ajustadas según los requerimientos de cada muestra.

Los análisis DSC de los polímeros obtenidos se llevaron a cabo utilizando un calorímetro de barrido diferencial *TA Instruments*[®] DSC 2500 Discovery Series, y 0,0093 g de muestra en atmósfera de N₂/O₂ utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

Las muestras para la GPC/SEC se prepararon disolviendo 0.02 g del polímero en triclorobenceno a una concentración de 1,57 g mL⁻¹ y se analizaron utilizando un volumen de inyección de 200 µl en un instrumento *Agilent Technologies*[®] PL-GPC 220 equipado con un conjunto de columnas lineales de poliestireno reticulado (PLgel 10 µM). El tiempo total de ejecución fue de 65 min, a 140° C. Se aplicó previamente una calibración universal en un rango de 1,95 - 3,25 K MW con estándares de PS y se corrigió para estudios de alta temperatura.

Las muestras para el SEM se montaron en un soporte de aluminio utilizando cinta de cobre conductora. Una vez montadas, las muestras se recubrieron con una fina capa de oro y finalmente se obtuvieron las imágenes utilizando un microscopio Topcon SM-510.

Todos los estudios de polimerización se realizaron en un reactor Parr Instruments[®] con sistema de presurización-vacío y un caudalímetro Aalborg[®] calibrado de 600 mL min⁻¹ acoplado a un sistema de adquisición de datos *National Instruments*[®] CompactDAQ.

La densidad aparente (BD) del polvo de polietileno se determinó según el método ASTM-D1895B, pesando el polímero en una probeta graduada (sin compactar la muestra). Como resultado se registró el peso del polímero para un volumen determinado.

Los cálculos computacionales se llevaron a cabo modelando cada una de las estructuras poliméricas y alquilsiloxanos y posteriormente obteniendo las estructuras de mínima energía utilizando el software MOPAC2016⁶⁶ con el método semiempírico PM3. Para garantizar que dichas estructuras representan un mínimo global, se realizaron cálculos de análisis vibracional para cada una de las estructuras obtenidas. En los casos en los que dicha estructura no correspondió a un mínimo global en energía, se siguió la metodología IRC⁷⁷ (coordinada de reacción intrínseca), para obtener un verdadero mínimo. Finalmente, los valores de energías electrónicas y termodinámicas se obtuvieron empleando un cálculo de punto singular de energía para cada una de las estructuras utilizando el método semiempírico PM7.

Con base en cada una de las estructuras calculadas, se realizó un estudio de las interacciones entre siloxanos y cationes dimetilaluminio, empleando dinámica molecular (MD) utilizando el campo de fuerzas ReaXFF⁷⁸ que se encuentra implementado en el software AMS®.

Capítulo 3: Resultados y discusión

3.1 Pruebas preliminares de interacción entre benzoato de metilo y trimetilaluminio

Con la finalidad de justificar los posibles efectos del PSMA en la estabilización de MMAO-12, se realizaron experimentos entre benzoato de metilo (un éster pequeño cuya reactividad debe en principio, ser superior al grupo éster del PSMA) y TMA, según lo descrito en la sección 2.3 fueron caracterizados mediante RMN de ^1H al culminar de 4 h a dos temperaturas diferentes (27 y 70 °C) debido a que el MAO siempre posee cantidades variables de TMA dependiendo del método de síntesis que se haya empleado, es decir, dentro de la mezcla de MMAO-12 pueden suceder diferentes interacciones entre oxígeno y los dos tipos de aluminio(III) presentes en la mezcla. Posteriormente se discutirán las interacciones análogas que se suceden entre siloxanos y TMA/MMAO-12.

En la figura 17 se muestran los espectros correspondientes al trimetilaluminio (figura 17a) y cuando éste se mezcla con benzoato de metilo (figura 17a y 17b respectivamente). Las señales en 3.21 ppm, 3.14 ppm, 1.60 ppm, -0.62 ppm y -0.68 ppm (ver figura 17d) corresponden a $\text{H}_3\text{C-Al}$ en 0.32 ppm y óxidos de TMA del tipo $\text{H}_3\text{C-Al-O-}$ en 0.61 ppm. Ningún desplazamiento corresponde a algún producto de reacción consistente con lo reportado en la literatura⁷⁹, en general que no sean señales de óxidos. En la figura 18 se presenta la asignación de los desplazamientos químicos para cada una de las especies identificadas en cada una de las reacciones.

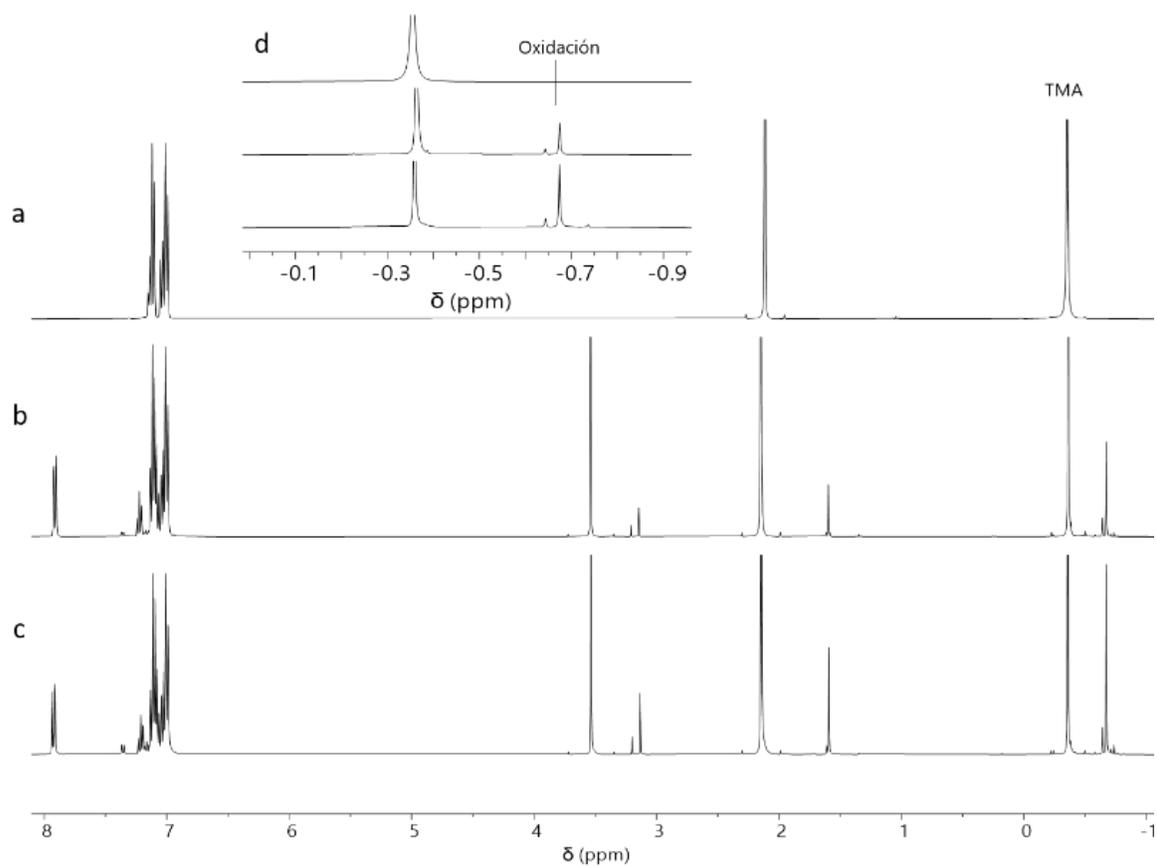


Figura 17. RMN-¹H a 400 MHz (C₆D₆) para TMA (a), mezcla de BzOMe y TMA luego de 4 h a 27 °C (b), mezcla de BzOMe y TMA luego de 4 h a 70 °C (c) y una ampliación de la región comprendida entre -0.1 y -0.9 ppm (d).

Adicionalmente a los productos de reacción encontrados, fue posible observar desplazamientos en las señales en los metilos correspondientes al TMA, en la región de -0.1 a -0.7 ppm (figura 17d) ya que en las etapas iniciales de estas reacciones se forman diferentes especies de TMA coordinadas al oxígeno carboxílico del éster, de acuerdo a lo reportado por Pasykiewics, sin embargo, la extensión de esta reacción es nula respecto a lo reportado⁷⁹, ya que la temperatura estudiada en el presente trabajo es considerablemente menor a la utilizada en dicho reporte (70 °C vs 150 °C). La razón por la cual se seleccionó esta temperatura radica en que las polimerizaciones de etileno se llevarán a cabo a 70 °C por lo que fue necesario conocer el comportamiento de los sistemas empleados a esta temperatura.

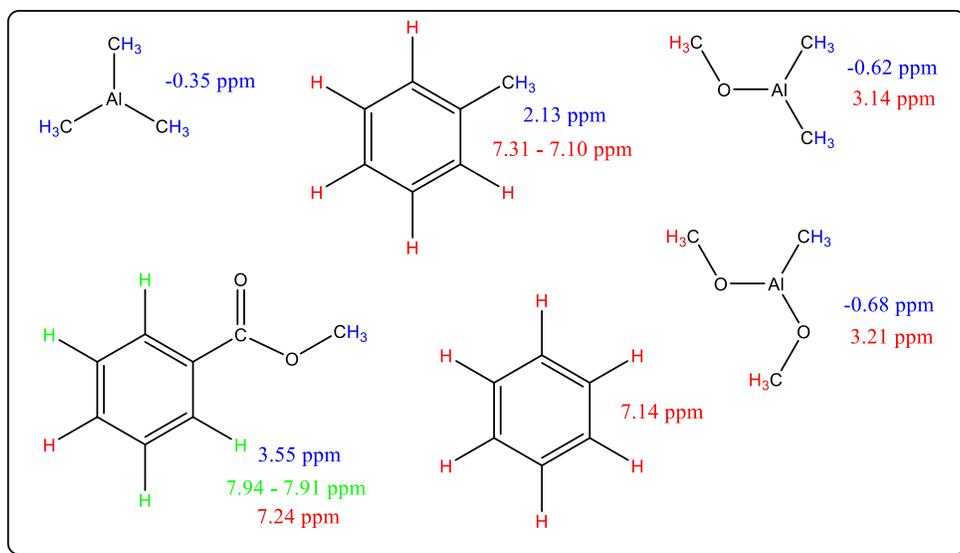


Figura 18. Asignación de los desplazamientos químicos para las especies identificadas en las reacciones entre TMA y BzOMe.

Adicionalmente para confirmar la presencia de cada especie en la mezcla, se realizó la adquisición de un espectro de DOSY- ^1H con el cual las especies presentes en una mezcla se ordenan en función de su velocidad de difusión en solución, ya que esta magnitud es directamente proporcional al peso molecular y diámetro hidrodinámico y confirma la relación entre grupos de señales y la formación de un compuesto de coordinación entre el BzOMe y TMA. En la figura 19 se observan de forma paralela a la dimensión del desplazamiento químico los grupos de señales que se encuentran correlacionados (marcadas con diferentes colores). El eje de difusión se encuentra ordenado de forma natural, es decir, las especies de menor tamaño y peso molecular se encuentran en la parte inferior (lo que indica menor velocidad de difusión).



Figura 19. Espectro DOSY-¹H para la mezcla 1:1 BzOMe y TMA. La franja amarilla agrupa las señales de los dos componentes, TMA y BzOMe difundiendo a una tasa relativamente similar.

Los productos de oxidación (franja en rojo) se encuentran altamente asociados, por lo tanto difunden mucho más lento que el resto de las especies, además el proceso de oxidación del TMA conduce a diversos productos⁸⁰.

3.2 Caracterización del poliestearilmetacrilato (PSMA)

Con la finalidad de conocer las características del poliestearilmetacrilato utilizado en este trabajo, se realizó un estudio mediante RMN de ¹H. Se sabe que en la síntesis vía RAFT de este polímero, se empleó el ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]pentanóico como agente de transferencia (CTA) y se conoce que los polialquilmecrilatos polimerizados por esta vía poseen en sus extremos al agente utilizado, al menos a temperatura ambiente⁸¹. En la figura 20 se presenta el espectro RMN de ¹H junto con sus correspondientes asignaciones, en donde se confirma la estructura de este.

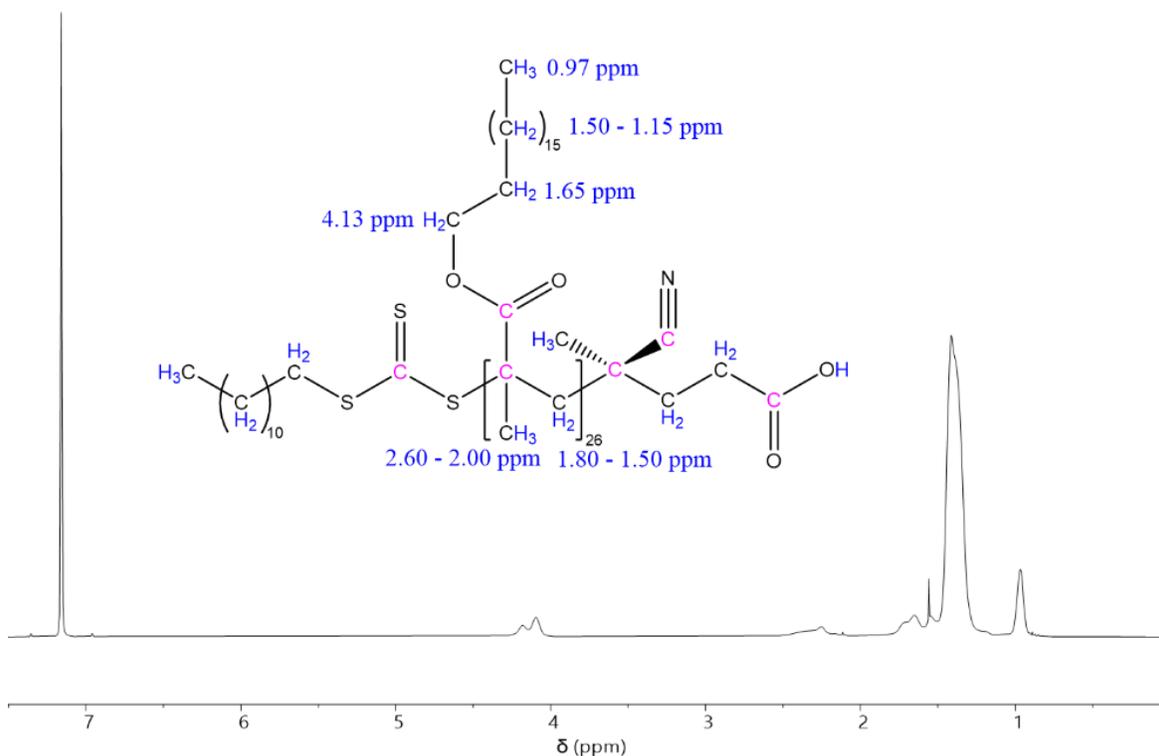


Figura 20. Asignación del espectro de RMN- ^1H para el PSMA de $8,900 \text{ g mol}^{-1}$ a 400 MHz en C_6D_6 .

El grupo metileno adyacente al oxígeno en 4.13 ppm presenta un desdoblamiento debido a las diferentes orientaciones que el mismo puede tener en la cadena polimérica e inclusive debido a las interacciones con el solvente⁸², específicamente las interacciones tipo π entre el grupo carboxilo y el benceno. Por otra parte, los grupos terminales no pueden detectarse debido a que se encuentra en muy baja proporción respecto del total de grupos de protones del esqueleto del polímero.

Luego de la confirmación de la estructura química del PSMA se procedió a realizar un análisis de tamaño de partícula con el fin de conocer el comportamiento del polímero en solventes de baja polaridad como hexano y tolueno, cuyas constantes dieléctricas son $\text{EPS}_{\text{hex}} = 2.03$, $\text{EPS}_{\text{tol}} = 2.32$, $\text{EPS}_{\text{agua}} = 78.5$ a una concentración de 0.1 g/mL . En la figura 21 se muestra la distribución de tamaños de partícula determinados vía DLS (Dynamic light scattering) por dispersión de luz, en ambos solventes, donde se observa una diferencia muy marcada en tamaños de partícula, comparando los diámetros hidrodinámicos (D_h) $D_h^{\text{tolueno}} = (194.55 \pm 0.37) \text{ nm}$; $D_h^{\text{hexano}} = (3.879 \pm 1.78 \times 10^{-4}) \text{ nm}$ y se entiende que por esta razón el PSMA es un sistema muy susceptible a pequeños cambios en la polaridad del medio.

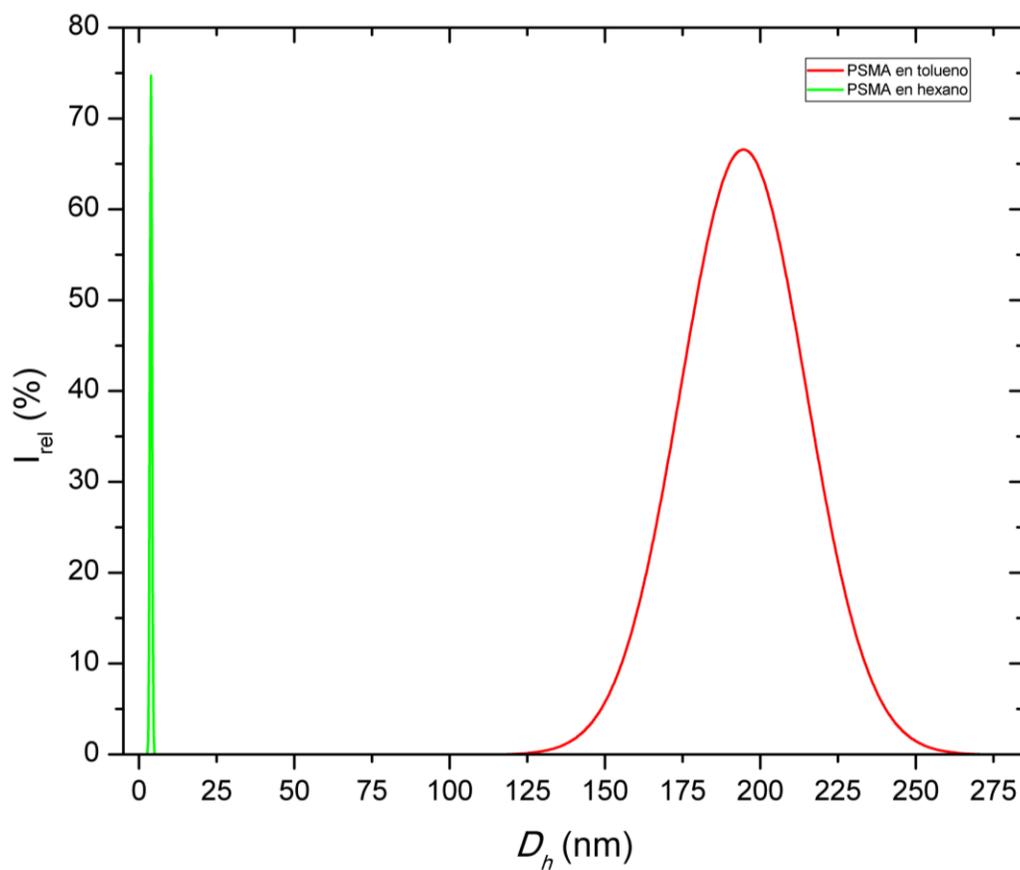


Figura 21. Distribución de diámetros hidrodinámicos para el PSMA disuelto en tolueno (rojo) y en hexano (verde) a concentraciones similares de 0.1 g mL^{-1} .

La observación anterior se puede atribuir a que el tolueno es capaz de expandir las cadenas de PSMA, reduciendo las fuerzas cohesivas entre éstas, a diferencia del hexano, donde las cadenas se contraen. El PSMA tiene cierto carácter polar localmente en los grupos éster, afines a la parte polar del tolueno, lo cual evita las interacciones intermoleculares de las cadenas del polímero, es decir, el tolueno actúa en estas condiciones como un solvente Θ .

A fin de comprender la diferencia de tamaños de partícula del PSMA en solución que fueron observados por DLS, se realizaron cálculos de energías de solvatación. En la tabla 3 se resumen cada una de las propiedades calculadas.

Tabla 3. Propiedades termodinámicas calculadas mediante el método PM7 para un PSMA de 4 unidades repetitivas.

Compuesto	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	$\Delta H_f^{\text{tolueno}}$ (kcal mol ⁻¹)	$\Delta H_f^{\text{hexano}}$ (kcal mol ⁻¹)	ΔH_s (kcal mol ⁻¹)	
				tolueno	hexano
PSMA (4 u.r.)	-940.53	-1023.80	-1012.15	-83.27	-72.62

La diferencia entre la entalpía de solvatación del PSMA en hexano y tolueno es de -16.62 Kcal/mol, esta es la diferencia entre un buen y mal solvente para este polímero. El PSMA al interactuar de una forma más efectiva con el tolueno tiende a extenderse, y comportarse como una cadena “ideal” por lo que se observa un diámetro hidrodinámico de 194.55 nm. Por otra parte, se sabe que la solubilidad de un polímero está determinada por el potencial químico del solvente (Ec. X). Para el caso de la solubilidad en hexano y conociendo que el PSMA posee grupos estearilo, el término relacionado con la interacción intramolecular es preponderante sobre el resto observándose en DLS un diámetro hidrodinámico de 3.88 nm. Este resultado es lógico, pues la fuerza secundaria de atracción más importante entre cadenas poliméricas es la de Van der Waals. En la figura 22 puede apreciarse un modelo que muestra la tendencia asociativa en las cadenas estearílicas del PSMA.

$$\mu_1 = -\frac{\partial G_{11}^{inter}}{\partial \eta_2} - \frac{\partial G_{11}^{intra}}{\partial \eta_2} + \frac{\partial G_{12}}{\partial \eta_1}$$

Ecuación X

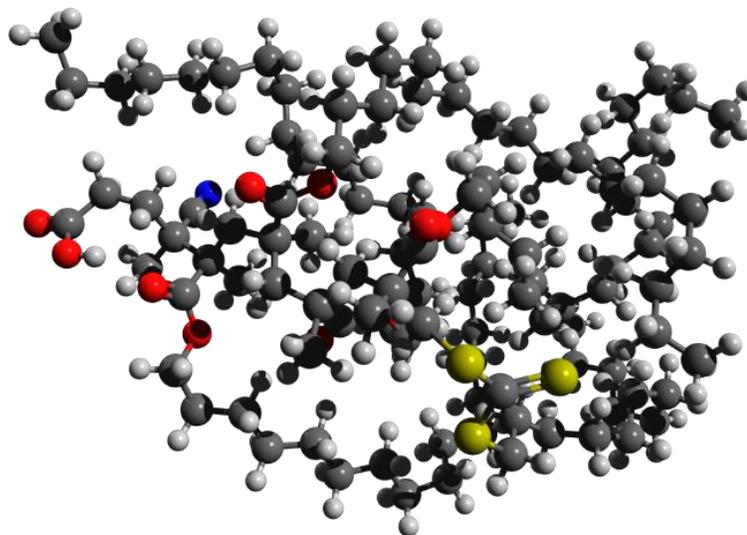


Figura 22. Estructura de mínima energía para un PSMA de 4 unidades repetitivas calculado mediante PM7 y empleando el algoritmo de minimización MOZYME (átomos en código CPK).

3.3 Determinación de la composición del MMAO-12

El metilaluminoxano modificado MMAO-12 de la casa comercial Sigma-Aldrich, se define como un copolímero oligomérico inorgánico con composición 95:5 en cuanto a grupos metilos respecto de

grupos *n*-octilos⁸³. La incorporación de grupos *n*-octil en el MMAO se realiza con la finalidad de hacer más soluble este compuesto en tolueno. A su vez, este copolímero, suele tener diversas estructuras tanto lineales, como tipo caja⁷¹, por lo que el producto que se comercializa como una solución en tolueno al 7 % en masa de aluminio, es una mezcla compleja de las diversas conformaciones de dichas estructuras con cantidades variables de trimetilaluminio (TMA). Por otra parte, se conoce que esta cantidad de TMA influye directamente en la capacidad activante de la mezcla cuando se hace reaccionar con metallocenos del grupo 4 como sistema catalítico utilizado en la síntesis de polietilenos⁸⁴. El espectro típico de RMN de ¹H del MMAO-12 se muestra en la figura 23a mientras que en la 23b se puede ver el resultado del experimento realizado con la adición de THF anhidro para la determinación cuantitativa de su composición química.

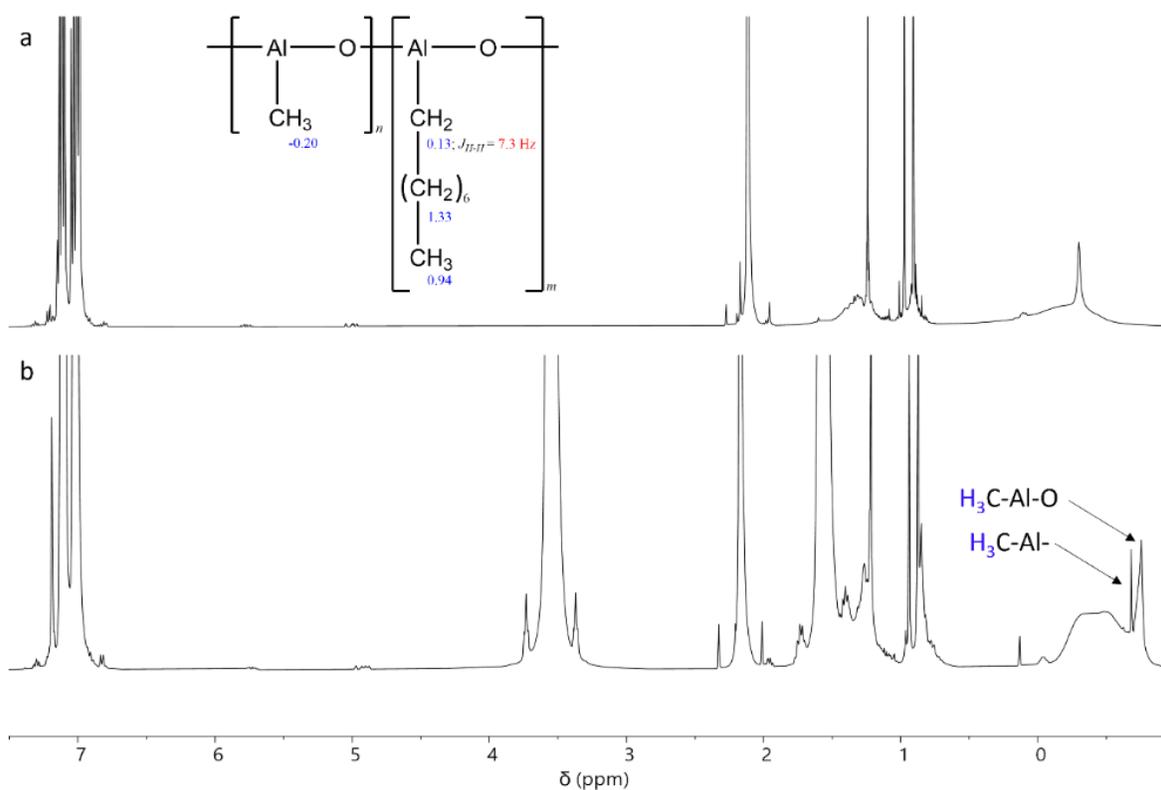


Figura 23. Espectro de RMN-¹H a 400 MHz en C₆D₆ para el MMAO-12 (a) y una mezcla 10:1 THF y MMAO-12 (b).

En la figura 23b puede observarse como la adición de THF produce un aducto de Lewis que se identifica por la aparición de dos nuevas señales a baja frecuencia. Aquella que se encuentra a menor frecuencia corresponde al TMA libre mientras que la que se encuentra a su derecha corresponde a la especie activadora o Me₂Al⁺; la parte ancha corresponde al metilaluminoxano. Luego de una integración cuidadosa de la región comprendida entre 0 y -1 ppm utilizando

deconvolución de las señales, se obtuvieron los siguientes resultados en cuanto a la composición del MMAO-12 (se anexa como material suplementario, hoja de cálculo con los valores de las integrales).

Tabla 4. Composición molar del MMAO-12

MAO (%mol)	<i>n</i> -OctilAO (%mol)	Me ₂ Al ⁺ (%mol)	TMA libre (%mol)	TMA total (%mol)
94	6	2.62	4.74	7.36

De esta manera fue posible obtener la composición molar del MMAO-12 en cuanto su a contenido residual de TMA total y de activador. Este último valor, representa la cantidad base para el cálculo de otros posibles compuestos donadores de oxígeno como se podrá ver más adelante. Adicionalmente, los subíndices *n* y *m* en la figura 23a pueden ser sustituidos por los valores calculados 94 y 6 respectivamente.

3.4 Interacciones entre PSMA y TMA

Para analizar con detalle la reacción entre el PSMA y el TMA (siempre presente en las soluciones de MMAO-12), se estudió por separado la reacción del PSMA con TMA 2 M en tolueno. Se empleó una relación molar de 26:1 de TMA respecto al PSMA de 8,900 g mol⁻¹ (debido a que el grado de polimerización del PSMA es de 26 y por tanto posee 26 funciones éster) y se procedió a evaluar el resultado de las reacciones en hexano o tolueno, a dos temperaturas: 27 °C y 70 °C. En ambos casos se percibió una reacción altamente exotérmica luego de la adición de TMA, así como la evolución de gas en las soluciones, indicativo de la formación de CH₄, lo cual puede provenir de una reacción de hidrólisis con los extremos ácidos del polímero. En la tabla 5 se resumen algunas observaciones experimentales en las reacciones de PSMA con TMA, luego de 4 h de reacción y posteriormente a 24 h y 96 h.

Tabla 5. Observaciones experimentales de las reacciones entre PSMA y TMA a diferentes condiciones.

Reacción	Solvente	Temperatura (°C)	Observaciones		
			4 h	24 h	96 h
RX01	Hexano	27	Aspecto homogéneo	Aspecto homogéneo	Aspecto homogéneo
RX02	Hexano	70	Aspecto homogéneo	Aspecto homogéneo	Sólidos dispersos
RX03	Tolueno	27	Aspecto homogéneo	Aspecto homogéneo	Aspecto homogéneo
RX04	Tolueno	70	Aspecto homogéneo	Aspecto homogéneo	Sólidos dispersos

[PSMA] = 10⁻³ mol L⁻¹

Al cabo de 96 h las reacciones llevadas a 70 °C en ambos disolventes presentan sólidos precipitados y dispersos, indicando un cambio en la agregación de las partículas. La exposición al aire de cada

una de las muestras mostró poca reactividad por lo que se presumió algún cambio en el TMA, ya que es una especie altamente pirofórica cuando se expone a trazas de oxígeno y/o agua.

Posteriormente las mezclas de PSMA/TMA se analizaron por FT-IR en solución (figura 24 y 25). Tomando como referencia la banda de 1732 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ del PSMA, se observaron claramente desplazamientos batocrómicos que se relacionan con un cambio en el ambiente electrónico del grupo funcional. Además de esto, el ensanchamiento de las bandas del carbonilo sugiere su participación o interacción en un nuevo enlace químico. Esta evidencia concuerda con los resultados obtenidos en pruebas preliminares en donde se sugiere la formación de aductos de Lewis entre ésteres y trimetilaluminio.

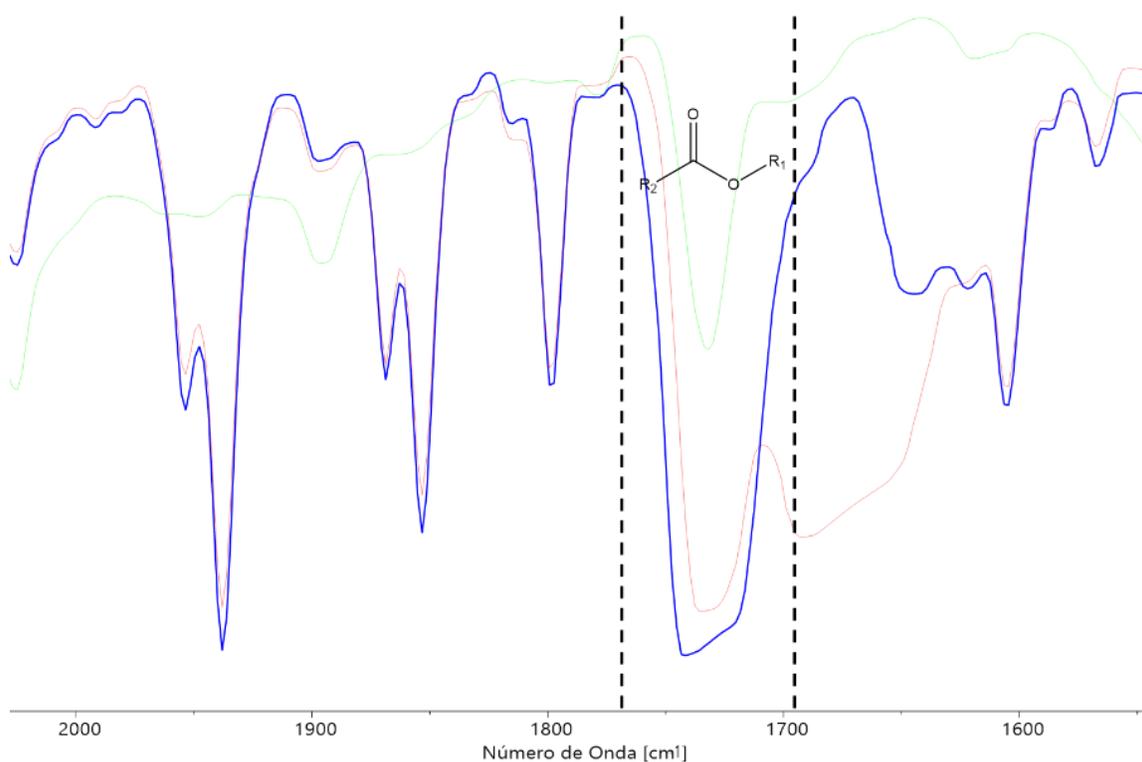


Figura 24. Espectros de FT-IR para el PSMA disuelto en hexano (verde), mezcla 26:1 TMA/PSMA luego de 4 h a 27 °C en hexano (rojo) y la misma mezcla al cabo de 4 h a 70 °C.

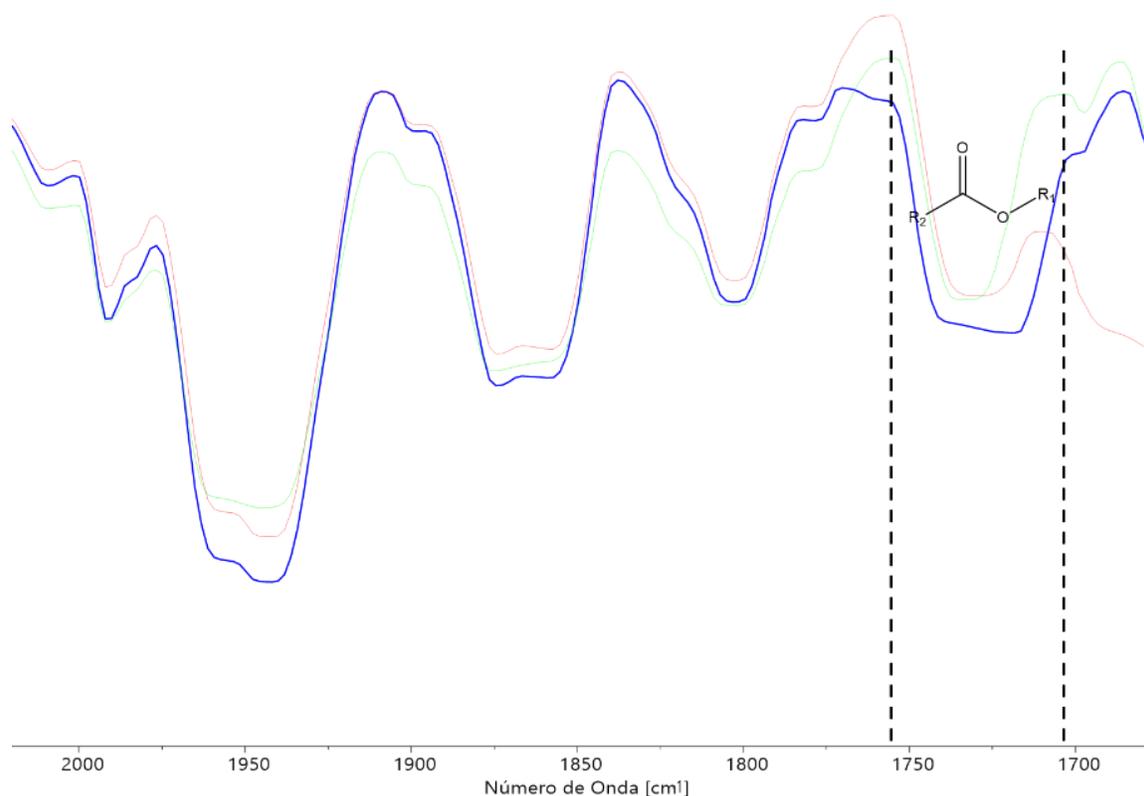


Figura 25. Espectros de FT-IR para el PSMA disuelto en tolueno (verde), mezcla 26:1 TMA/PSMA luego de 4 h a 27 °C en tolueno (rojo) y la misma mezcla al cabo de 4 h a 70 °C (azul).

Luego de analizar el comportamiento de esta mezcla en cada solvente y a diferentes temperaturas, se concluyó que no existe un efecto determinante en ninguna de estas variables respecto a la formación de un aducto de Lewis entre los dos compuestos mientras que respecto al tamaño de partícula sí se demostró un cambio, como se discutió en secciones anteriores.

En la tabla 6 se agrupan los cambios en el número de onda del carbonilo para cada una de las mezclas evaluadas.

Tabla 6. Diferencias en la energía de la banda de estiramiento carbonilo en cada muestra respecto a la del PSMA.

Muestra	$\nu(\text{C=O})$ (cm^{-1})	$\Delta\nu(\text{C=O})$ (cm^{-1})
PSMA	1732	--
RX01	1727	5
RX02	1729	3
RX03	1728	4
RX04	1729	3

Al analizar estas mezclas por RMN de ^1H , también fue posible encontrar diferencias relacionadas con un cambio en el ambiente electrónico de los protones metílicos del TMA, por efecto de la

coordinación del oxígeno carboxílico de los grupos éster y el cambio de disolvente. En la figura 26 se comparan los desplazamientos químicos del TMA en cada una de las mezclas, en donde para el conjunto de experimentos llevado a cabo en hexano (figuras 26c y 26d), se produce un desplazamiento a baja frecuencia, mientras para las mezclas en tolueno, los desplazamientos son observados a mayores frecuencias (figuras 26e y 26f). Adicionalmente, la señal correspondiente a metilenos adyacentes al grupo éster $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$, se presentan desplazamientos, plegamiento y ensanchamiento respecto a la misma señal en el polímero libre. La figura 27 muestra una ampliación de la región entre 4.0 y 4.6 ppm relacionada con nuevas interacciones, lo cual sugiere que el TMA orienta a los grupos carbonilos. El ensanchamiento por su parte puede estar relacionado con el contacto de grupos contiguos a un átomo con núcleo cuadrupolar como es el aluminio(III). La figura 27 también muestra la región ampliada entre 0 y -0.8 ppm, donde se observa la aparición de nuevas señales, correspondientes a especies de TMA coordinado, óxidos del TMA y formación de MAO *in situ* por reacción con el extremo ácido del PSMA (ensanchamiento de toda la región).

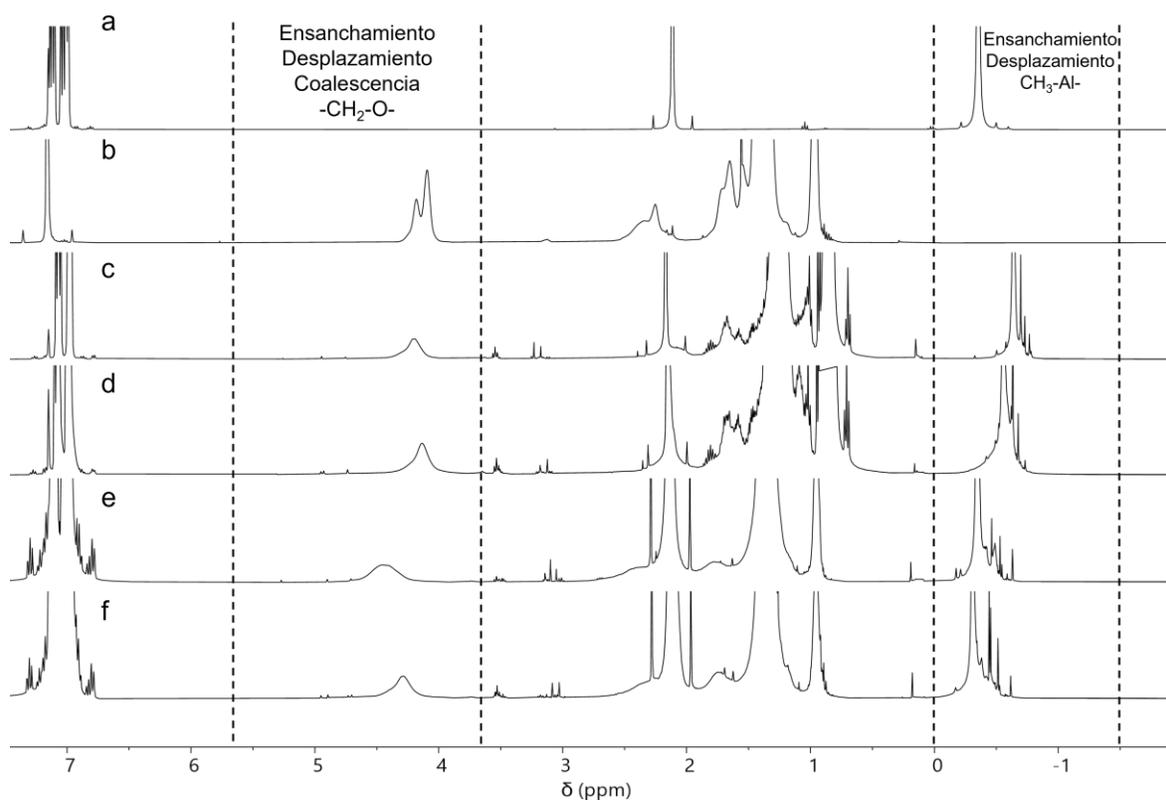


Figura 26. Espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ a 400 MHz para TMA (a), PSMA (b), PSMA + TMA 4 h a 27 °C en hexano (c), PSMA + TMA 4 h a 70 °C en hexano (d), PSMA + TMA 4 h a 27 °C en tolueno (e) y PSMA + TMA 4 h a 70 °C en tolueno (f).

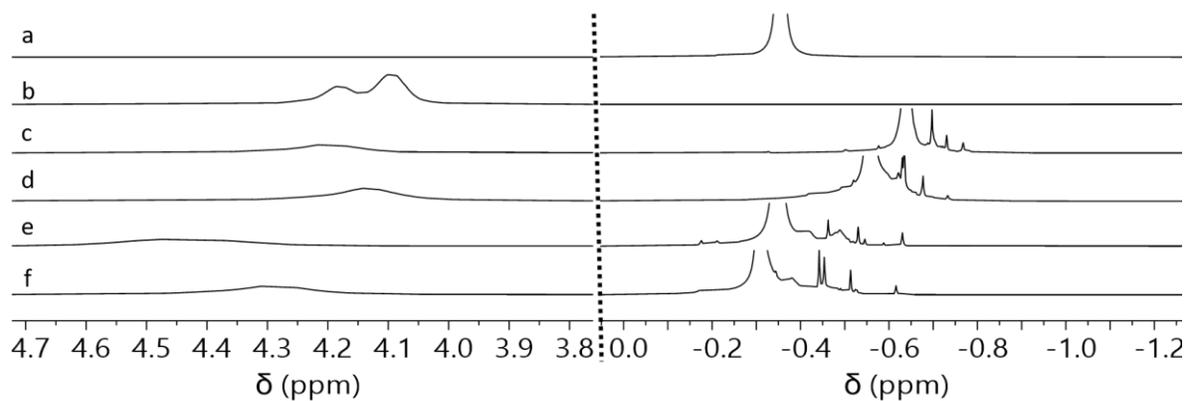


Figura 27. Ampliación de las regiones de $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ (izquierda) y $\text{CH}_3\text{-Al-}$ (derecha) para los espectros de la figura 26.

Adicionalmente a los efectos anteriores, las señales de TMA presentan signos de oxidación (señales entre 3.50 y 3.05 ppm y -0.62 ppm), también se observa un ensanchamiento en esas señales que coinciden con la formación *in situ* de metilaluminoxano⁸⁵ por reacción entre el TMA y el extremo ácido del polímero, tal como se describe en la figura 28.

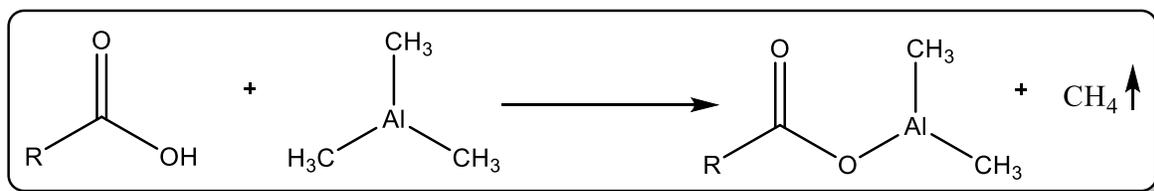


Figura 28. Reacción entre un grupo ácido y trimetilaluminio.

Nuevamente, el análisis mediante DOSY-¹H, muestra la presencia de aductos de Lewis entre el PSMA y el TMA (figura 29).

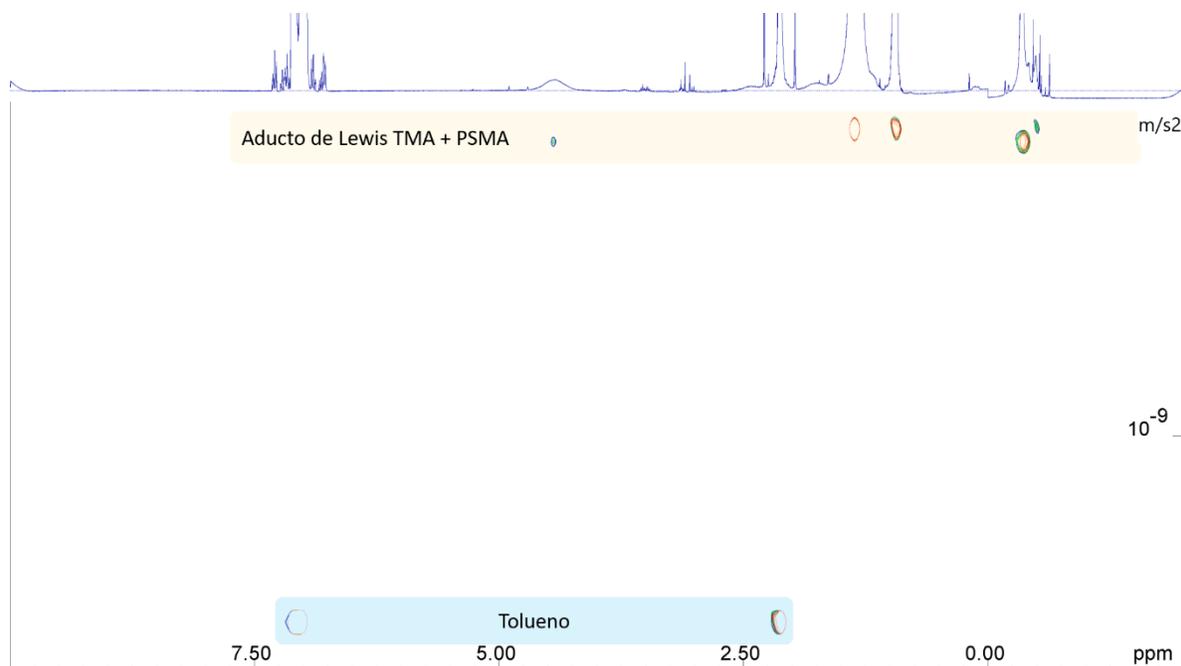


Figura 29. Espectro DOSY-¹H para la muestra 26:1 TMA-PSMA en hexanos a 27 °C.

Este análisis también muestra que el aducto de Lewis formado se encuentra asociado a cualquier forma de metilaluminoxanos (franja amarilla en la figura 29) *in situ*, concluyendo que el PSMA interactúa con el TMA a través de la coordinación o reacción de sus grupos ácidos terminales.

Una vez establecida experimentalmente, la capacidad coordinante del PSMA hacia el TMA en solventes de baja polaridad y diferentes temperaturas, se modeló un sistema constituido por una unidad de PSMA con sus respectivos grupos extremos y se evaluó su interacción con una molécula de TMA. Los resultados obtenidos indican una termodinámica favorable para su obtención, con una entalpía de formación de $-301.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ y una energía libre de Gibbs de $-172.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (a 298 K). Adicionalmente puede observarse como cambia la geometría del TMA de trigonal planar a tetraédrica distorsionada (figura 30), forma en la que pueden favorecerse la formación de puentes metilo. Esta energía libre de Gibbs indica que la formación de estos aductos es un proceso espontáneo lo cual se encuentra en un todo de acuerdo con las observaciones experimentales.

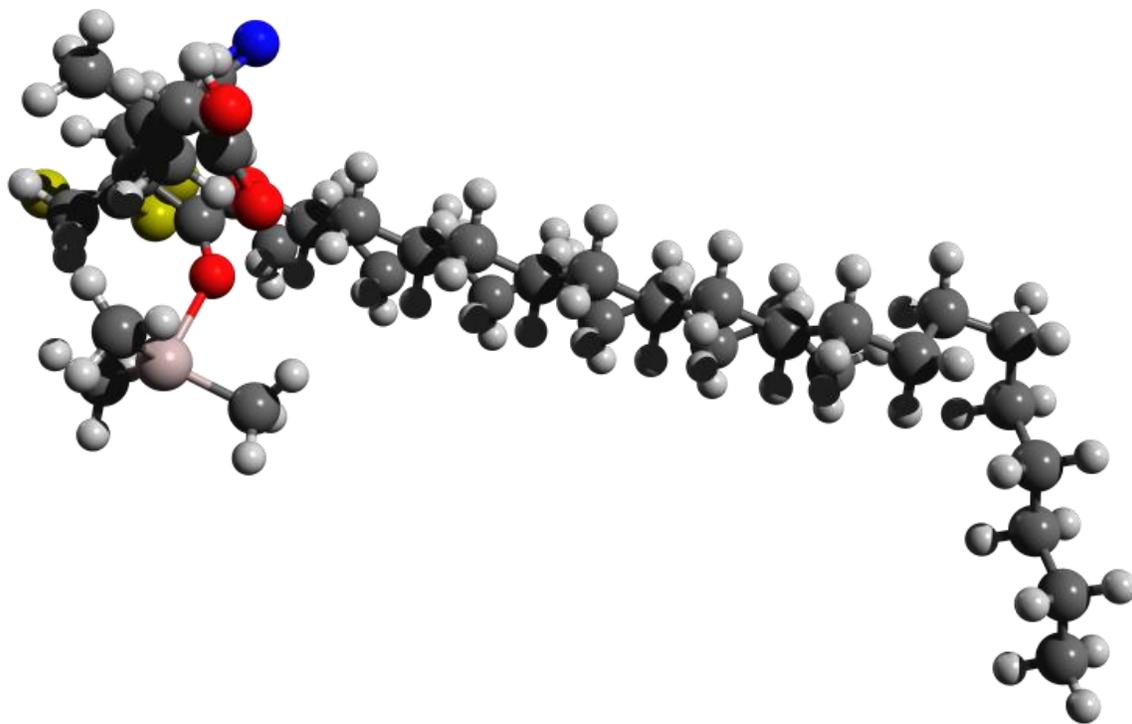


Figura 30. Estructura de mínima energía optimizada mediante PM7 para una unidad de PSMA que coordina vía C=O a un átomo de aluminio(III) (rosa) de TMA (átomos en código CPK).

Este sistema está basado en las interacciones entre los oxígenos carboxílicos del PSMA y el aluminio(III) del TMA (PolyT-1, mezcla 26:1 TMA-PSMA en hexanos) fue probado como co-catalizador en la polimerización de etileno y 1-hexeno y sus resultados se discutirán más adelante.

3.5 Interacciones entre MMAO-12 y PSMA

De manera similar a lo desarrollado en la sección anterior, se estudiaron por separado las interacciones entre el MMAO-12 y el PSMA en una relación 26:1, es decir, un átomo de aluminio por cada función éster del polímero.

Partiendo de esta estequiometría, se procedió a evaluar el resultado de las reacciones entre el PSMA y el MMAO-12 en hexano o tolueno, a dos temperaturas: 27 °C y 70 °C. Desde el momento de la adición de la solución de MMAO-12 a la solución de polímero, es posible observar la evolución de gas en los dos disolventes a diferentes temperaturas ya que, nuevamente puede haber una reacción entre el extremo ácido del PSMA y el TMA contenido en la solución de MMAO-12, tal como se determinó en la sección anterior. En la tabla 7 se resumen las características observadas luego de 4 h de reacción y posteriormente a 24 h y 96 h.

Tabla 7. Observaciones experimentales para las reacciones entre MMAO-12 y PSMA a diferentes condiciones.

Reacción	Solvente	Temperatura (°C)	Observaciones		
			4 h	24 h	96 h
RX05	Hexano	27	Aspecto homogéneo	Solución viscosa	Gel
RX06	Hexano	70	Aspecto homogéneo	Solución viscosa	Gel
RX07	Tolueno	27	Aspecto homogéneo	Solución viscosa	Gel
RX08	Tolueno	70	Solución viscosa	Solución viscosa	Gel

[PSMA] = 1.5×10^{-3} mol L⁻¹

De las observaciones presentadas en la tabla 7, es claro que conforme transcurre el tiempo se acentúa el proceso de gelificación. En hexano, al culminar de 96 h puede observarse un gel en el cual se absorbió completamente el solvente, por lo que en principio podría pensarse en la posibilidad de formación de algún sistema anfitrión/huésped en donde algún aducto entre MMAO-12 y PSMA conforman al anfitrión y el solvente se convierte en un huésped⁸⁶, sin embargo, los espectros de infrarrojo para estas reacciones no muestran desplazamientos importantes centrados en la banda de carbonilos. En la figura 31 se muestran los espectros de FT-IR para las reacciones en hexano.

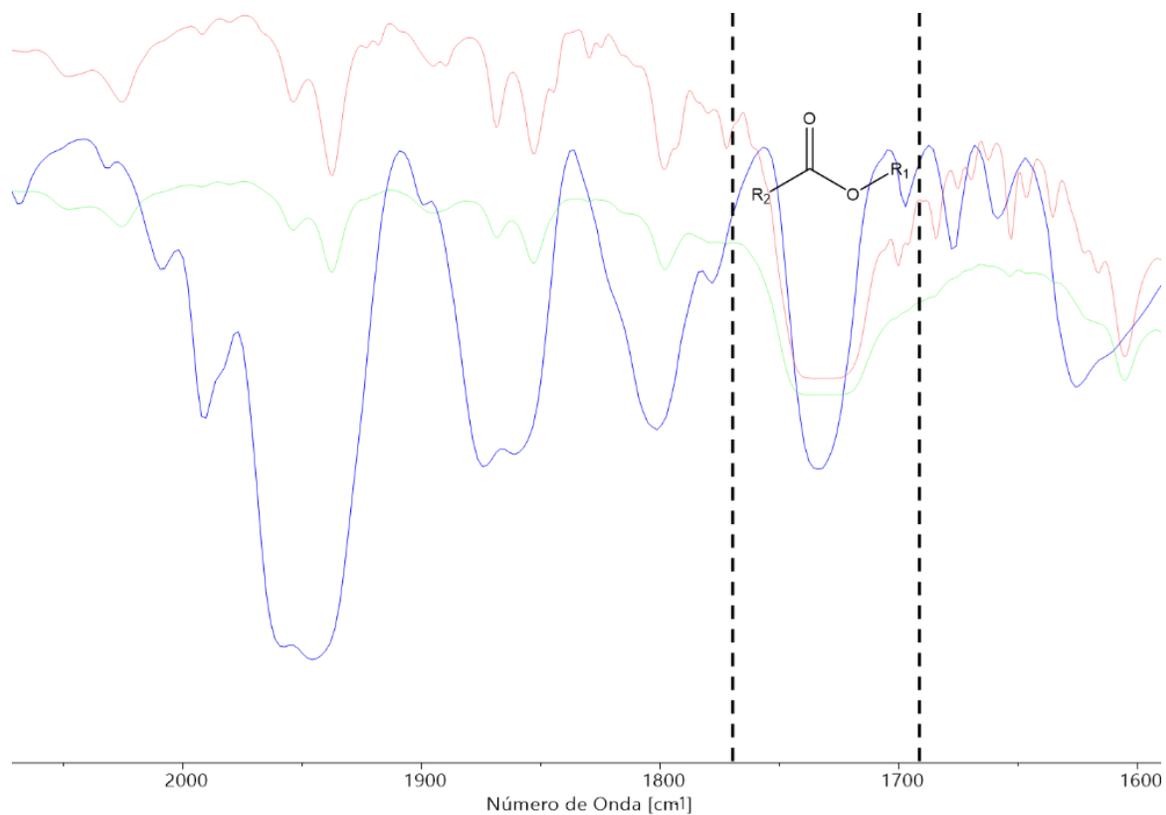


Figura 31. Espectro FT-IR en la región de carbonilos para PSMA (azul), MMAO-12 + PSMA en hexano a 27 °C (rojo) y MMAO-12 + PSMA en hexano a 70 °C.

En este conjunto de reacciones, no se observa desplazamiento en la banda de carbonilo por lo que se asumen que no existe ninguna interacción coordinante entre los grupos carbonilo y el metilaluminoxano. De igual forma, las reacciones en tolueno no muestran ningún desplazamiento considerable (figura 32) que sugiera la formación de algún tipo de enlace de coordinación. En todos los casos solo se observa ensanchamiento de las bandas lo cual no necesariamente se relaciona para este caso con la formación de enlaces, sino más bien con interacciones fuertes con el solvente (geles físicos) o con fenómenos de intercambio químico⁸⁷.

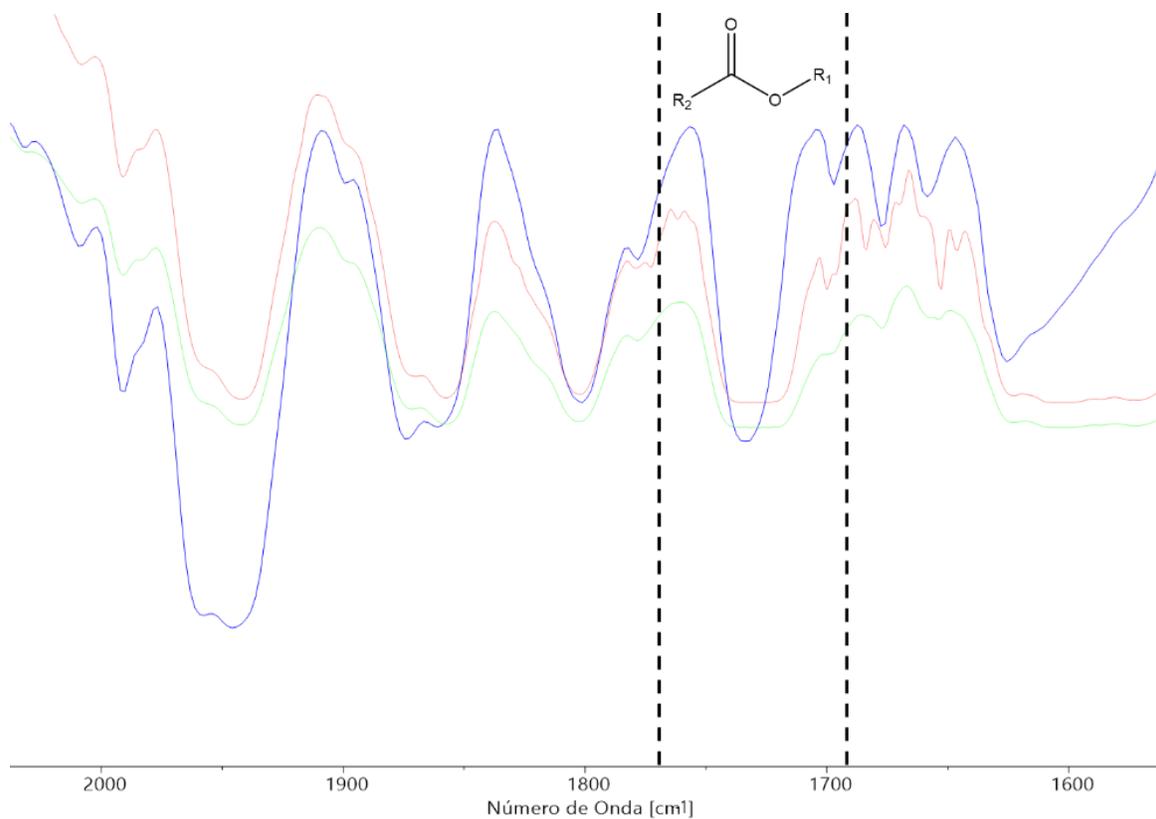


Figura 32. Espectro FT-IR en la región de carbonilos para PSMA (azul), MMAO-12 + PSMA en tolueno a 27 °C (rojo) y MMAO-12 + PSMA en tolueno a 70 °C.

Comparando los espectros de RMN de ^1H para cada experimento (figura 33), se observa claramente un ensanchamiento de prácticamente todas las señales lo cual es una característica típica en sistemas gelificados. Además, puede constatar el consumo total del TMA (señal en -0.26 ppm en la figura 33b) por reacción con el extremo ácido del polímero, tal como se describió en la sección anterior. Para estos experimentos también es posible ver que las señales del metileno adyacente al éster $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ (4.30 – 4.00 ppm) permanecen desdobladas por lo que no existe un efecto orientador de ninguna especie de aluminio.

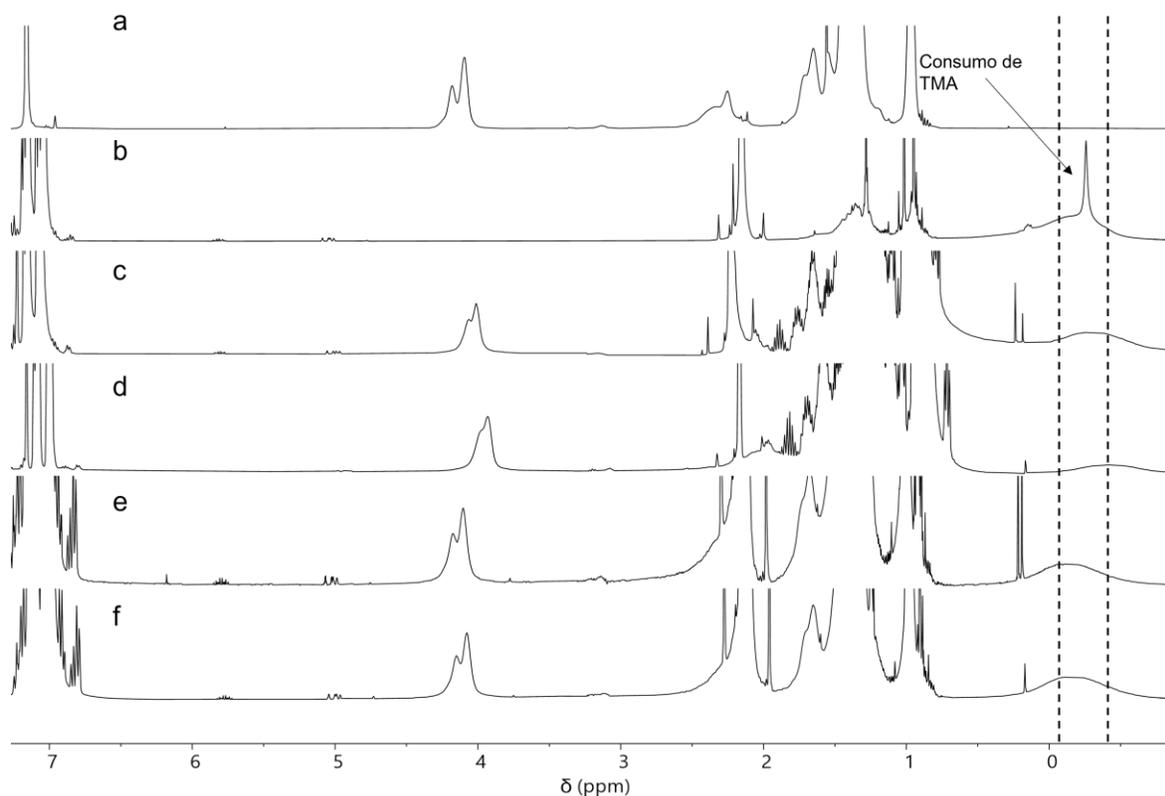


Figura 33. Espectros RMN- ^1H a 400 MHz en C_6D_6 para PSMA (a), MMAO-12 (b), mezclas 26:1 PSMA/MMAO-12 en hexano a 27 °C (c), en hexano a 70 °C (d), en tolueno a 27 °C (e) y en tolueno a 70 °C (f).

De esta manera puede asegurarse que no existe ninguna interacción favorable entre los carbonilos del PSMA y los centros de aluminio(III) del MMAO-12, por el contrario el consumo de TMA es un efecto adverso, ya que esta especie tiene un papel preponderante en la activación del catalizador tal como se refiere en la literatura⁸⁸.

El análisis del espectro de DOSY- ^1H , también coincide con lo observado por FT-IR, donde no se observan indicios de interacciones por especies que difundan a la misma o similares velocidades en la solución, concluyendo que no existe ninguna fuerza cohesiva o enlace químico entre los reactantes. En este caso (figura 34) se evaluó la mezcla en hexanos a 27 °C pudiendo notar que las especies de mayor peso molecular, hacia la parte superior del espectro, no coinciden con ninguna especie de aluminio.



Figura 34. Espectro DOSY-¹H para MMAO-12/PSMA 26:1 en hexanos a 27 °C.

Puesto que no existe ninguna interacción favorable entre los dos reactantes, pero el TMA es consumido por los extremos de las cadenas, es necesario considerar otras alternativas de forma tal que se mantengan ciertas cantidades de TMA sin reaccionar para que así, éste pueda propiciar la activación.

3.6 Interacciones entre TMA, MMAO-12 y PSMA en hexano (PolyT-2).

Como ya se ha discutido a lo largo de este manuscrito, el TMA es una sustancia que permanece presente en el MMAO-12 debido que es su precursor de síntesis, pero que además diversos estudios revelan que este compuesto se une a los extremos de las estructuras tipo caja del MAO, en una proporción de 6 unidades de TMA por cada 16 de MAO¹². Sabiendo esto, un sistema co-catalizador ideal, debe poseer TMA, MAO y algún donador -preferentemente neutro-, que favorezca la ionización y la formación de especies activadoras del tipo Me₂Al⁺. En ese sentido, se planteó la preparación de una mezcla de TMA/MMAO-12/PSMA en una relación 2:4.8:0.17 en hexanos, tal como se enfatizó en la sección metodológica. La idea general de esta mezcla es utilizar la capacidad coordinante de los oxígenos carboxílicos hacia el aluminio(III) del TMA de forma que este sirva como punto de anclaje -vía puentes metilo- para el MMAO-12 (figura 35) además, de esta forma se garantiza que no se consuma todo el TMA presente en el MMAO-12. Se seleccionó al

hexano como medio, ya que el polímero en este solvente adquiere tamaños de partícula pequeños, lo cual contribuye a una mayor área superficial del sistema heterogenizado en el PSMA.

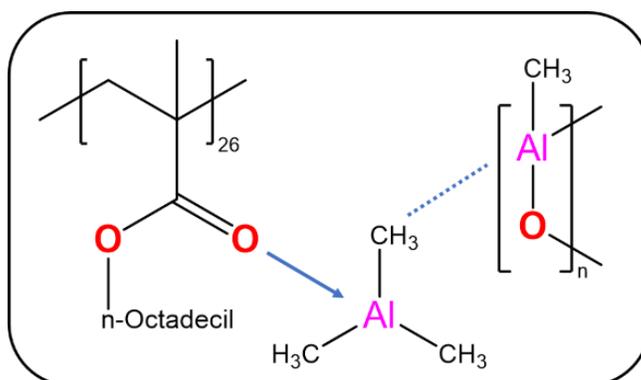


Figura 35. Esquema de interacciones propuesto entre los componentes del co-catalizador PolyT-2 en hexano, en donde el TMA funge como la fuerza cohesiva entre MMAO-12 y PSMA.

Por otro lado, fue posible constatar mediante DLS que el diámetro hidrodinámico de las partículas conformadas por el PolyT-2 se reduce conforme se añade TMA y posteriormente MMAO-12 alcanzando un tamaño de 27.05 nm (figura 36).

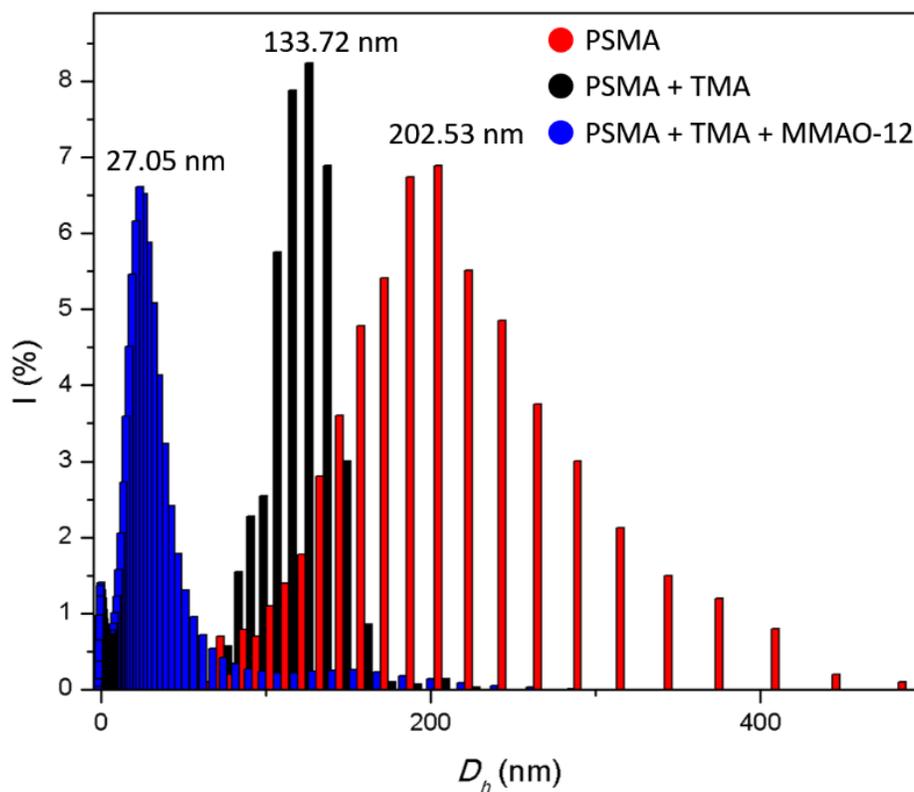


Figura 36. Distribución de diámetros hidrodinámicos para el PSMA (rojo), PSMA + TMA (negro) y PSMA + TMA + MMAO-12 (azul).

La contracción del diámetro hidrodinámico se relaciona con las interacciones del tipo coordinante pero también con las interacciones fuertemente polares por parte de los orbitales π de los carbonilos y puesto que el solvente no posee efecto estabilizador (tipo surfactante), el aumento de la polaridad de la mezcla conforme se añaden los componentes, termina por colapsar fuertemente el diámetro hidrodinámico de las partículas formadas en hexano.

En un análisis de DOSY- ^1H de esta mezcla se puede observar que existen varios tipos de especies dentro de la mezcla. Como en casos anteriores el arreglo en la dimensión de difusión (eje vertical) en la figura 37 es inverso, es decir, las especies cuyos pesos moleculares son más bajos están ubicados en la parte inferior del espectro. De esta forma puede establecerse que existe TMA libre probablemente en forma de dímero o agregados de orden superior puesto que difunde más lento que especies como el tolueno y el hexano. Más arriba, en el mismo espectro DOSY- ^1H , es posible encontrar MMAO-12 sin interacciones con ninguno de los otros componentes y por encima de este, el conjunto TMA/MMAO-12/PSMA el cual representa el componente de mayor peso molecular en la mezcla. Cabe destacar que en este caso no es posible ver las señales del PSMA debido a la proporción en la que se encuentra en la mezcla.

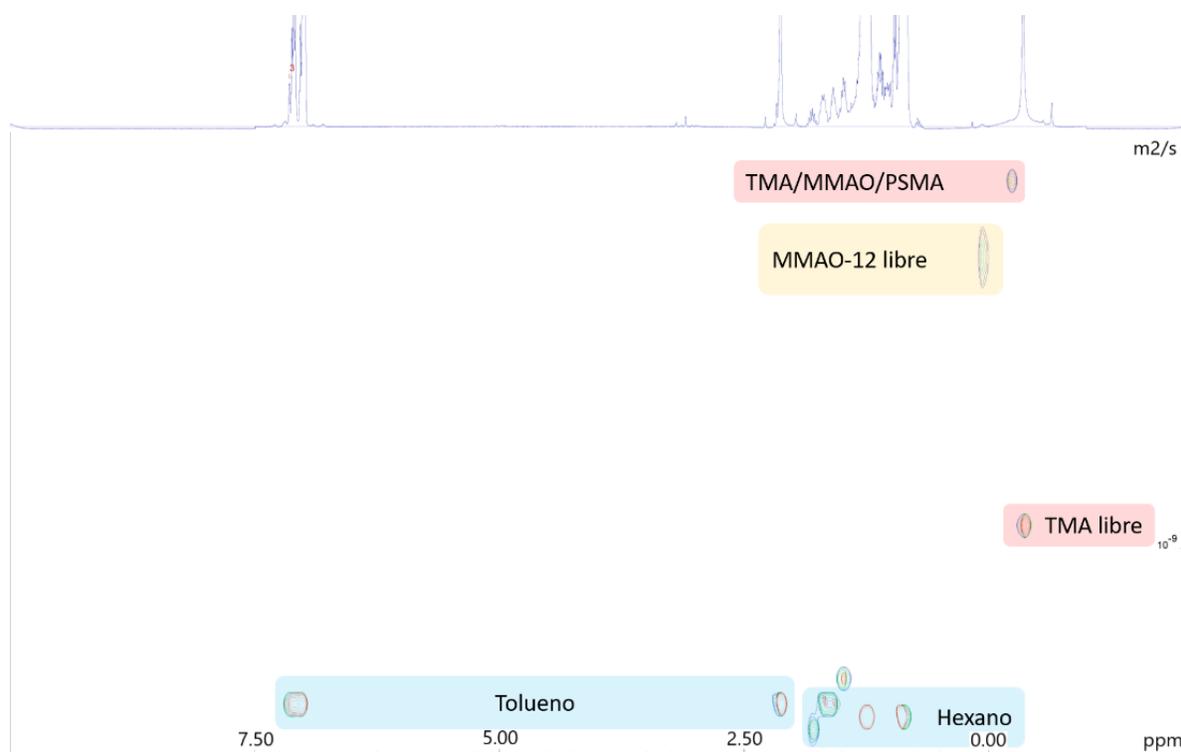


Figura 37. Espectro de DOSY ^1H para la mezcla PolyT-2.

La mezcla TMA/MMAO-12/PSMA en adelante llamada PolyT-2, fue empleada como co-catalizador en la polimerización de etileno y sus resultados se discutirán en secciones posteriores.

3.7 Caracterización de siloxanos lineales obtenidos por hidrosililación catalítica de 1,1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (HMTS) con 1-hexeno y 1-octadeceno.

En esta sección se describirán los análisis espectroscópicos tanto para los productos de síntesis como para aquellos siloxanos comerciales, con la finalidad de verificar su identidad. La presentación de estos resultados llevará un orden creciente respecto de la cadena alquílica del siloxano correspondiente.

3.7.1 1,1,1,3,3,5,5,5-octametiltrisiloxano (OMTS).

Este producto comercial se analizó con la finalidad de comprobar y verificar su pureza para su posterior uso en la preparación de los co-catalizadores. El espectro de RMN de ^1H (figura 38), muestra dos señales anchas, correspondientes a cada uno de los dos tipos de grupos metilos presentes en la molécula: RMN- ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 0.09 (d, $J = 2.1$ Hz, 18H), 0.04 (d, $J = 2.2$ Hz, 7H). El espectro de este compuesto coincide con el reportado ⁸⁹, mostrando las señales características de los siloxanos a frecuencias bajas y en la expansión adicionada al espectro se observa la multiplicidad mencionada en las señales.

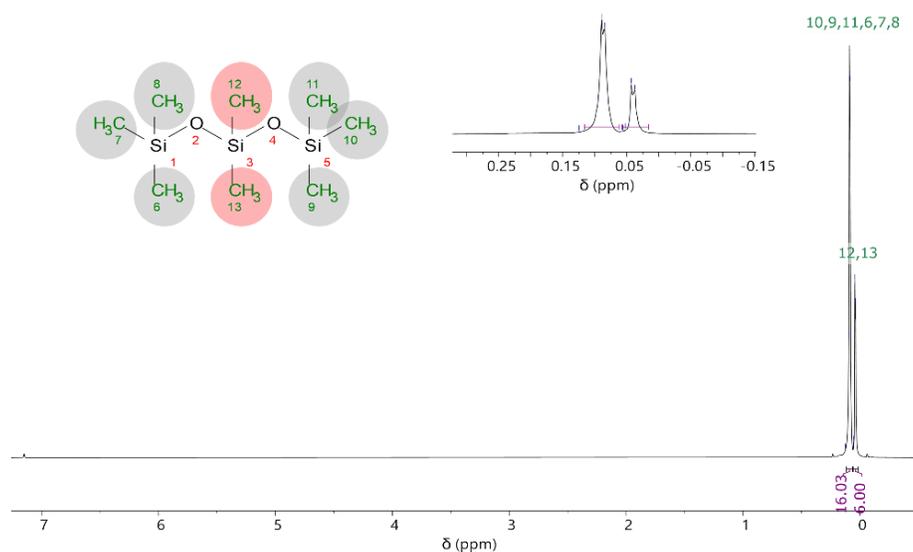


Figura 38. RMN- ^1H (400 MHz, C_6D_6 , t.a.) para el OMTS y su asignación estructural correspondiente.

También se verificó el análisis de este compuesto mediante ATR/FT-IR cuyo espectro muestra las bandas esperadas, correspondientes al estiramiento C-H de los grupos metilos, también el estiramiento Si-C en 1255 cm^{-1} , 836 cm^{-1} y 790 cm^{-1} , así como el estiramiento simétrico Si-O-Si en 1040 cm^{-1} . En la figura 39 pueden corroborarse cada una de las asignaciones mencionadas.

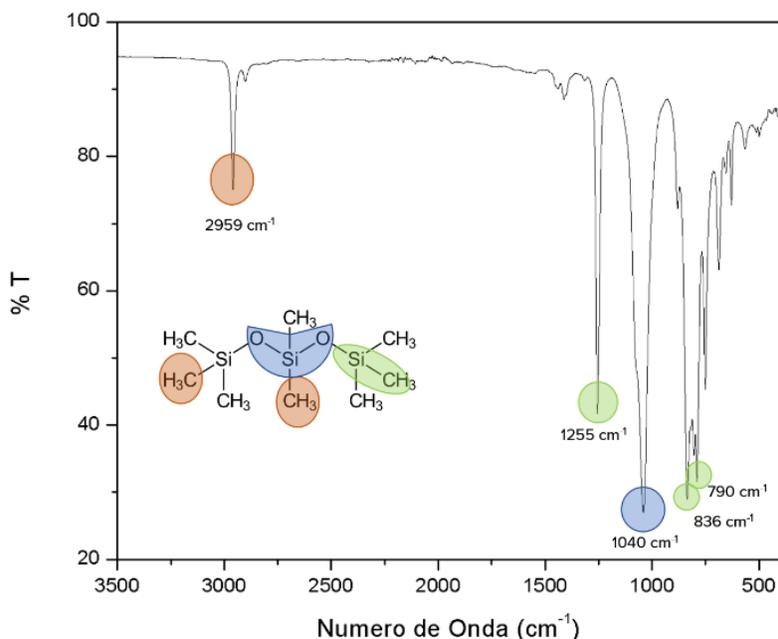


Figura 39 . Espectro de ATR/FT-IR para el 1,1,1,3,3,5,5,5-octametiltrisiloxano (OMTS) y la asignación correspondiente de sus bandas.

3.7.2 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-hexiltrisiloxano (HHMTS).

El HHMTS fue sintetizado a partir del HMTS y 1-hexeno utilizando el catalizador de Karstedt como se describió en la parte experimental, con base en el método reportado ⁵⁰, obteniendo un rendimiento del 92 %. El análisis de este producto de síntesis mediante RMN de ^1H mostró las señales correspondientes de todos los grupos de protones unidos directamente a átomos de silicio (regularmente a campo alto) y la cadena alquílica de n-hexilo; RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 1.39 – 1.23 (m, 8H), 0.91 (t, 3H), 0.48 (t, J = 9.5, 6.1 Hz, 2H), 0.11 (s, 18H), 0.02 (s, 3H). Los desplazamientos y la integración coinciden con el compuesto sintetizado. En la figura 40, se muestran las asignaciones correspondientes a cada grupo de protones de la estructura química del HHMTS. Cabe señalar que este compuesto no ha sido anteriormente reportado en la familia de los siloxanos, y por lo tanto representa una contribución importante a este trabajo de tesis.

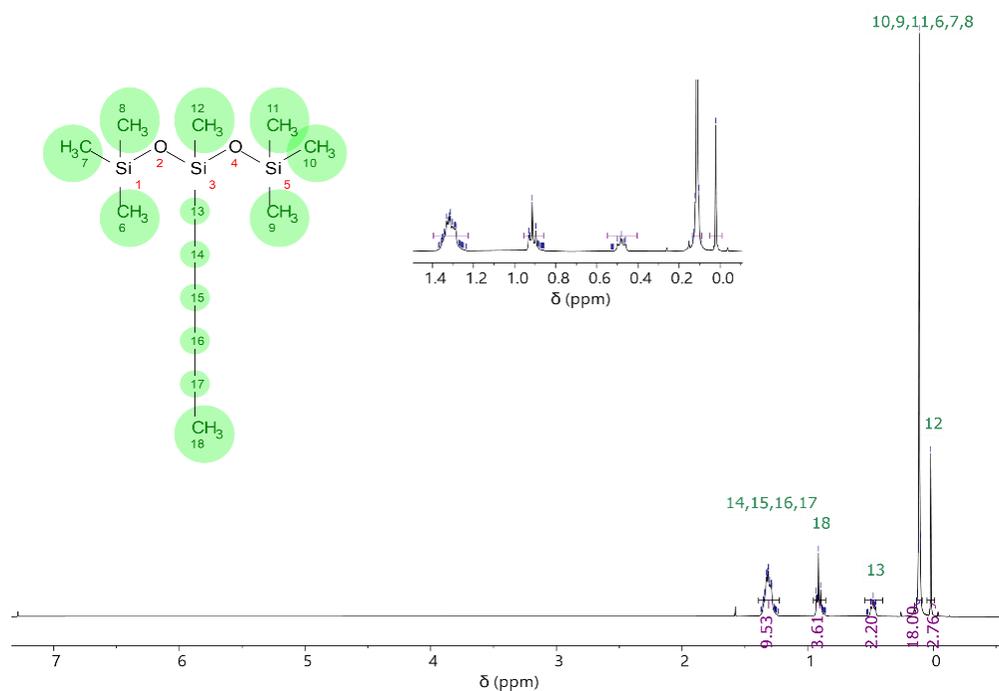


Figura 40. RMN- ^1H (400 MHz, C_6D_6 , t.a.) para el HHMTS y su asignación estructural correspondiente.

De manera complementaria, se obtuvo su espectro de ATR/FT-IR en el que se observan los modos vibracionales característicos de esta molécula: estiramiento C-H de metilos $2956 - 2924 \text{ cm}^{-1}$, estiramiento C-H de metilenos en 2856 cm^{-1} , torsión C-H de metilenos entre $1459 - 1409 \text{ cm}^{-1}$, estiramiento Si-C y balanceo fuera del plano en 1253 cm^{-1} y entre $836 - 752 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente y estiramiento del conjunto O-Si-O en 1041 cm^{-1} . En la figura 41, se muestran cada una de estas asignaciones.

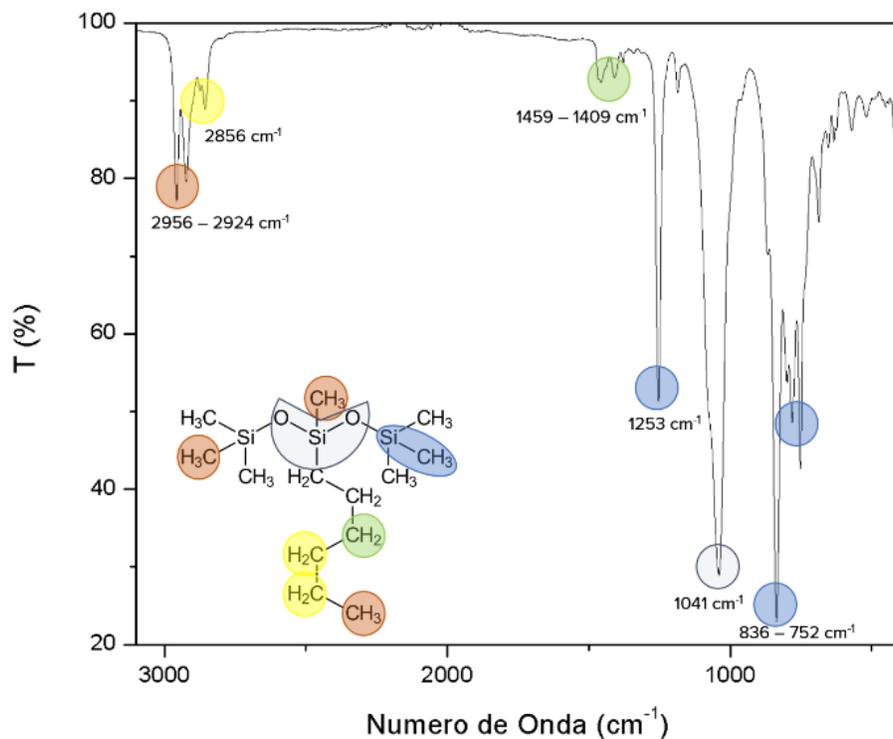


Figura 41. Asignación de las bandas ATR/FT-IR para el compuesto 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-hexiltrisiloxano (HHMTS).

El análisis de este producto de síntesis mediante MALDI/TOF-MS arroja un pico de ion molecular en 303.952 Da. Este compuesto cuya fórmula molecular condensada es $C_{13}H_{34}O_2Si_3$ posee un M_w de 306.2 Da aproximadamente por lo que, en principio, el ion molecular no corresponde a la masa del compuesto, sin embargo, si se realiza una comparación entre el patrón isotópico observado con uno calculado queda claro que el pico analizado es efectivamente el ion molecular, pero con un error de 2.25 Da aproximadamente. En la figura 42 se presenta una ampliación de la región cercana al peso molecular, en donde se compara el patrón isotópico con uno calculado teóricamente. Asimismo, en la tabla 8, se muestra el peso molecular de cada uno de los siloxanos empleados en este trabajo, con su correspondiente pico de ion molecular experimental obtenido mediante MALDI/TOF-MS y el calculado. Es necesario mencionar también, que las diferencias en masa están asociadas comúnmente a deficiencias en el método de detección empleado, así como también al uso de una matriz adecuada. Para estos análisis solo se dispuso de dos matrices, DHB y DHCB.

Tabla 8. Pesos moleculares para los siloxanos comerciales y sintetizados.

Compuesto	Mw (g/mol)	m/Z (Da)
OMTS	236.5329	NA
HHMTS	306.6669	303.93
DHMTS	390.8277	NA
OHMTS	474.9885	444.052 (-C ₂ H ₆)
HMCPS	721.4415	723.304
EMCPS	821.3935	828.68
OMCPS	1563.0495	1565.373

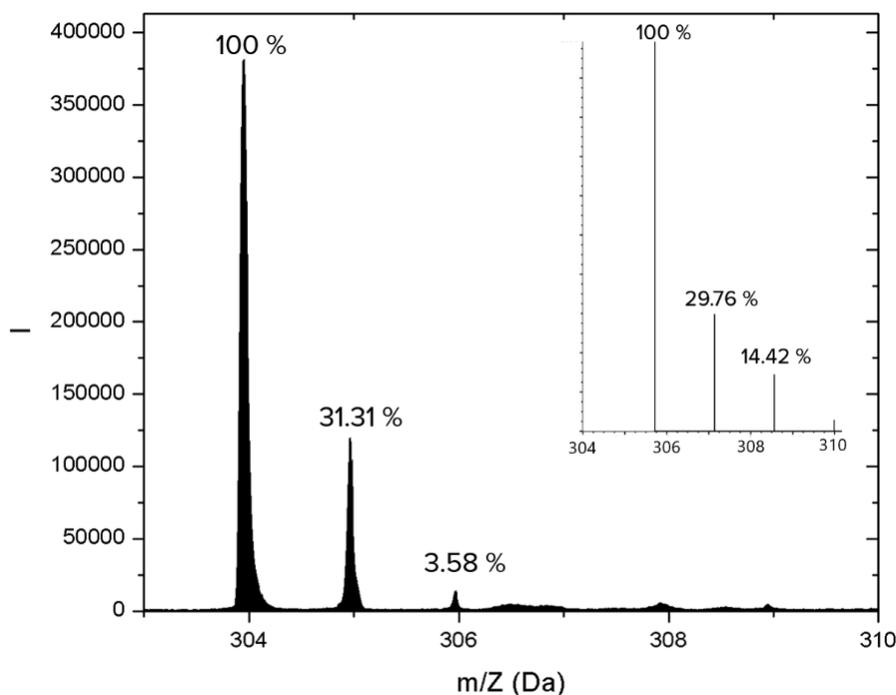


Figura 42. Espectro de MALDI/TOF-MS del HHMTS en la región del ion molecular comparado con un patrón de isótopos calculado.

3.7.3 3-dodecil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (DHMTS)

De manera similar al OMTS, este producto comercial se analizó con el fin de confirmar su pureza e identidad. La espectroscopía de RMN de ¹H evidencia las señales correspondientes a metilos y metilenos tanto unidos a silicio, como los pertenecientes a la cadena alquílica de dodecilo: RMN-¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 1.55 – 1.44 (m, 2H), 1.44 – 1.25 (m, 18H), 0.91 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 0.62 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 0.17 (s, 18H), 0.14 (s, 3H). El análisis reveló que este compuesto corresponde coherentemente a la estructura propuesta, como se puede observar en la figura 43. En este espectro, comienza a aparecer el efecto de ensanchamiento de señales por efecto de la relajación

espín-espín (T2) para los protones pertenecientes a metilenos a dos y tres enlaces del silicio (señales 9 y 10 en la figura 43). Si se le compara con casos anteriores como el del HHMTS, el efecto de adición de unidades metileno es bastante claro y se manifiesta espectroscópicamente sobre el T2.

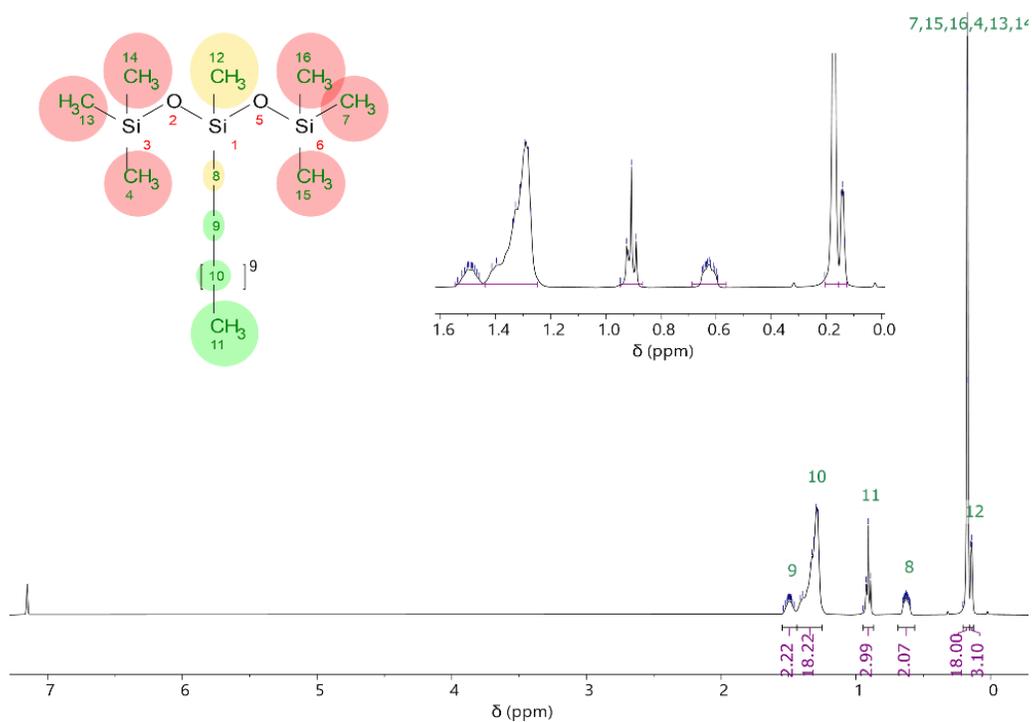


Figura 43. RMN-¹H (400 MHz, C₆D₆, t.a.) para el DHMTS y su asignación estructural correspondiente.

El espectro de ATR/FT-IR (figura 44) para esta sustancia muestra -como es de esperar- las bandas correspondientes a: estiramiento C-H de metilos 2957 – 2922 cm⁻¹, estiramiento C-H de metilenos en 2853 cm⁻¹, torsión C-H de metilenos entre 1460 – 1400 cm⁻¹, estiramiento Si-C y balanceo fuera del plano en 1255 cm⁻¹ y entre 837 – 753 cm⁻¹ respectivamente, y estiramiento del conjunto O-Si-O en 1040 cm⁻¹. Conforme las cadenas alquílicas se hacen más largas, se observan más bandas correspondientes a vibraciones de conjunto por debajo de los 600 cm⁻¹.

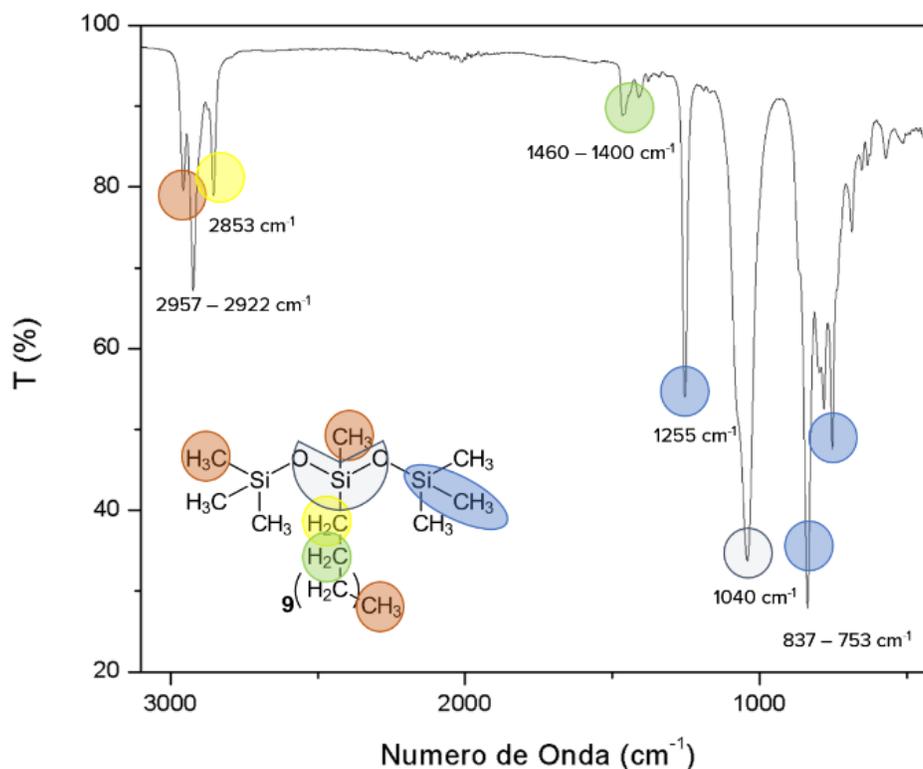


Figura 44. Asignación de bandas de ATR-FTIR para el compuesto 3-dodecil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (DHMTS).

Debido a que el DHMTS es un compuesto de origen comercial, se decidió no realizar un análisis exhaustivo mediante MALDI/TOF-MS ya que fue posible verificar su identidad mediante las técnicas mostradas anteriormente.

3.7.4 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-octadeciltrisiloxano (OHMTS)

El OHMTS es otro de los siloxanos obtenido en este trabajo como se describe en la parte experimental con un rendimiento del 91.7 %. El producto de síntesis caracterizado mediante RMN de ^1H , mostró las siguientes señales (400 MHz, C_6D_6) δ 1.45 – 1.35 (m, 1H), 1.27 (d, $J = 5.9$ Hz, 33H), 0.87 (t, $J = 7.1, 6.1$ Hz, 3H), 0.54 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H), 0.11 (s, 18H), 0.05 (s, 3H). La cuidadosa integración, coincide con la estructura molecular esperada y en la figura 45 se pueden constatar las asignaciones realizadas.

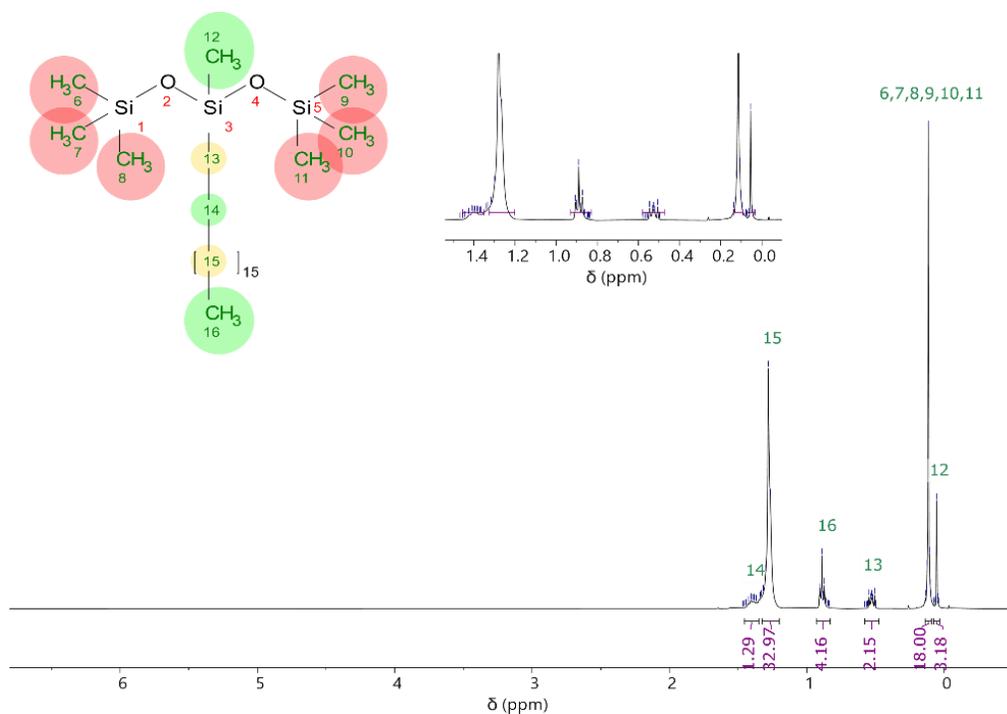


Figura 45. RMN- ^1H (400 MHz, C_6D_6 , t.a.) para el DHMTS y su asignación estructural correspondiente.

En lo referente a la espectroscopía de ATR/FT-IR, se encontró nuevamente, correspondencia con los grupos funcionales y modos vibracionales fundamentales presentes en la molécula: estiramiento C-H de metilos $2957 - 2922 \text{ cm}^{-1}$, estiramiento C-H de metilenos en 2853 cm^{-1} , torsión C-H de metilenos entre 1465 cm^{-1} , estiramiento Si-C y balanceo fuera del plano en 1254 cm^{-1} y entre $838 - 753 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, y estiramiento del conjunto O-Si-O en 1041 cm^{-1} .

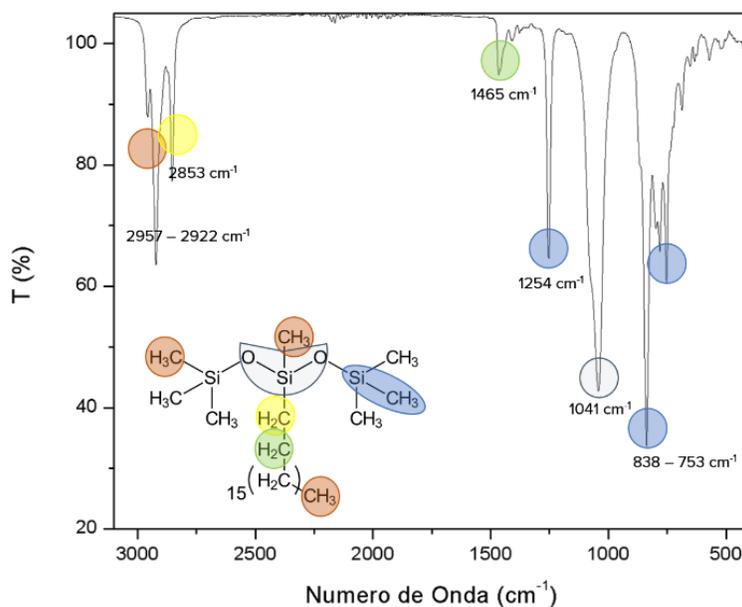


Figura 46. Asignación de bandas de ATR-FTIR para el compuesto 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-octadeciltrisiloxano (OHMTS).

El OHMTS es un siloxano que no había sido anteriormente reportado, por lo cual su caracterización se complementó mediante espectrometría de masas, donde el espectro de MALDI/TOF para esta sustancia en la matriz DCTB muestra una pérdida de dos unidades metilo ($-C_2H_6$), donde solo es posible observar un pico para esta especie situado en 444.052 Da. El patrón calculado para esta especie corresponde en buena medida al patrón observado, sin embargo, se conoce que la influencia de la matriz sobre la ionización del compuesto en ocasiones hace mucho más lábiles algunos enlaces⁹⁰ además de que a mayor longitud de las cadenas alquílicas se observa mayor tendencia a fragmentaciones múltiples. En la figura 47 se muestra el espectro correspondiente a este análisis en la región de interés.

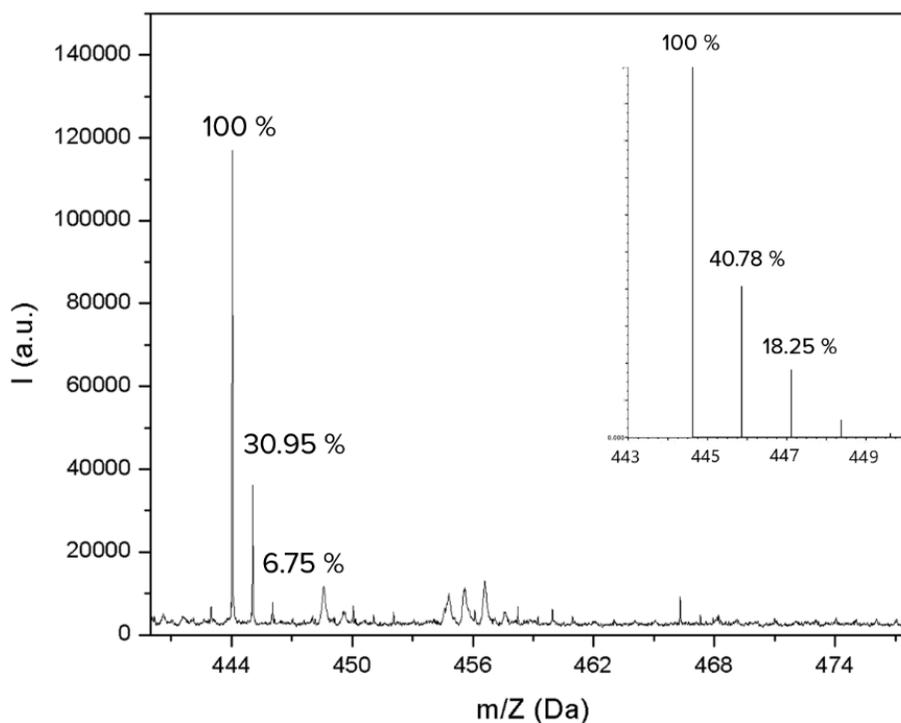


Figura 47. Espectro de MALDI/TOF-MS en donde se observa un ion molecular correspondiente a la pérdida de dos metilos ($-C_2H_6$) para el 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-octadeciltrisiloxano (OHMTS).

Los resultados de caracterización obtenidos confirman la estructura química del compuesto sintetizado.

3.8 Caracterización de siloxanos cíclicos obtenidos por hidrosililación catalítica de 2,4,6,8,10-pentahexilpentametilciclopentasiloxano (MCPS) con 1-hexeno, estireno y 1-octadeceno

La síntesis de los siloxanos cíclicos a partir del 2,4,6,8,10-pentahexilpentametilciclopentasiloxano y diferentes alquenos, supuso problemas en cuanto a la sustitución de las 5 posiciones en la reacción de hidrosililación, probablemente por el impedimento estérico de los sustituyentes. Siguiendo los procedimientos utilizados para la síntesis de alquilsiloxanos lineales, en donde la adición del catalizador es el último paso para iniciar la reacción⁹¹, solo se obtuvo la sustitución de 4 posiciones, de acuerdo a los resultados de caracterización de estos compuestos. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada reacción y sus correspondientes modificaciones para la obtención de los productos pentasustituídos.

3.8.1 2,4,6,8,10-pentahexilpentametilciclopentasiloxano (HMCPS)

En la figura 48, puede observarse que de acuerdo con los valores de integración del espectro de RMN de ^1H la sustitución de las cadenas alquílicas en el anillo del siloxano de diez miembros con cinco silicios para alquilación, las integraciones corresponden solo a 4 posiciones, debido a que la señal marcada con el número 41 en 4.75 ppm, corresponde a 1 protón enlazado a silicio sin sustituir. RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 4.71 (q, $J = 1.9$ Hz, 1H), 1.32 (hd, $J = 11.2, 4.6$ Hz, 32H), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H), 0.55 (dq, $J = 15.4, 7.7$ Hz, 8H), 0.28 – 0.04 (m, 15H).

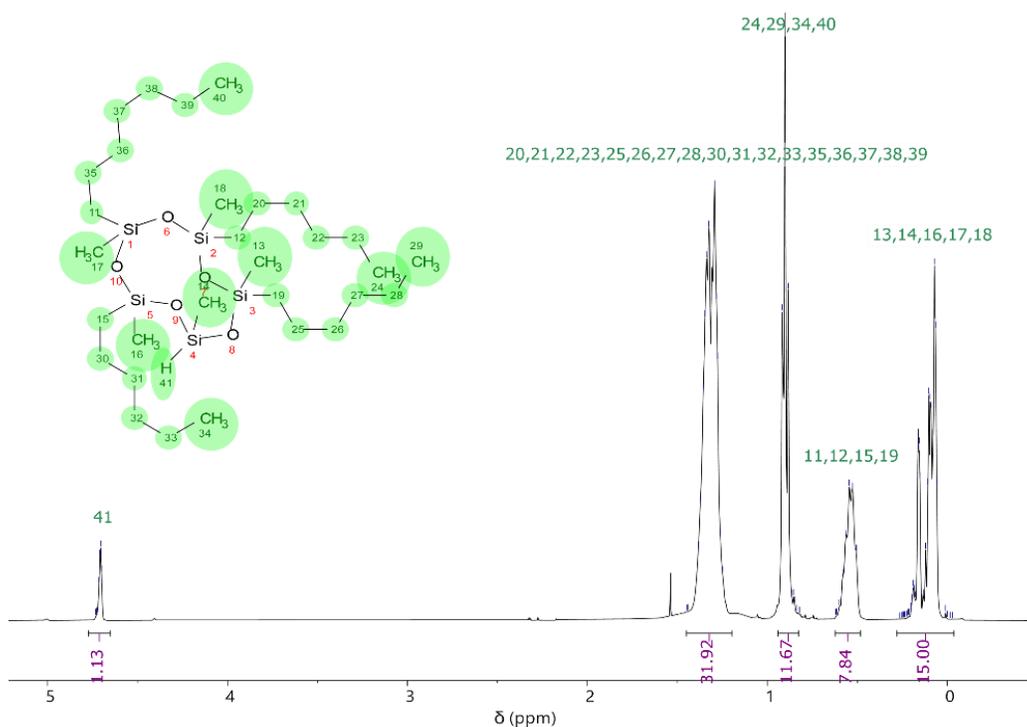


Figura 48. RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) para el 4-HMCPS y su asignación estructural correspondiente.

Tomando en cuenta el ciclo catalítico de la reacción de hidrosililación (figura 12, sección 1.9) en donde el primer paso es una adición oxidativa de siloxano e hidrógeno sobre el centro de platino, se decidió cambiar el orden de adición de forma que, se garantice la formación del primer intermediario de reacción.

De esta manera, se adicionó el catalizador y seguidamente el siloxano, de forma que se cumpla con el primer paso de adición oxidativa lo cual experimentalmente genera un complejo de color amarillo. La adición de olefina en lugar de siloxano en esta primera etapa establecería un equilibrio dinámico entre el ligando y la misma olefina lo cual limita la adición oxidativa (Fig. 49). En el primer caso mostrado en la figura, ocurre un intercambio entre una de las coordinaciones del ligando y la

olefina, sin embargo, en el segundo, un exceso podría incluso inhibir la actividad catalítica debido a la formación de un aducto más estable.

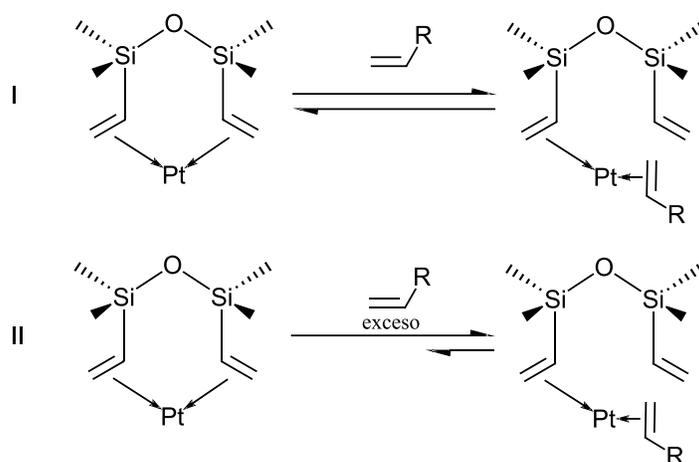


Figura 49. Representación del equilibrio dinámico que se establece entre el catalizador y la olefina si se usa una relación 1:1 (I) o si se emplea un exceso (II).

Por esta última razón también se optó por añadir la olefina de forma lenta, permitiendo que cada sustitución se lleve a cabo en etapas, individual y progresivamente, sin generar impedimentos estéricos y/o electrónicos sobre las demás posiciones. Siguiendo este procedimiento, además, pueden obtenerse grados de sustitución controlables que pueden ir de 1 a 5, así como con diferentes olefinas sobre el mismo ciclosiloxano a una temperatura similar a la que se utilizó para los siloxanos lineales.

Finalmente, con las modificaciones al método reportado se obtuvo el producto penta-sustituido y su espectro de RMN de ¹H se muestra a continuación (figura 50). Además, en la figura 16 (Metodología sección 2.8) se compara el cambio de la señal correspondiente al protón directamente unido a silicio, con el producto tetra sustituido y penta-sustituido respectivamente.

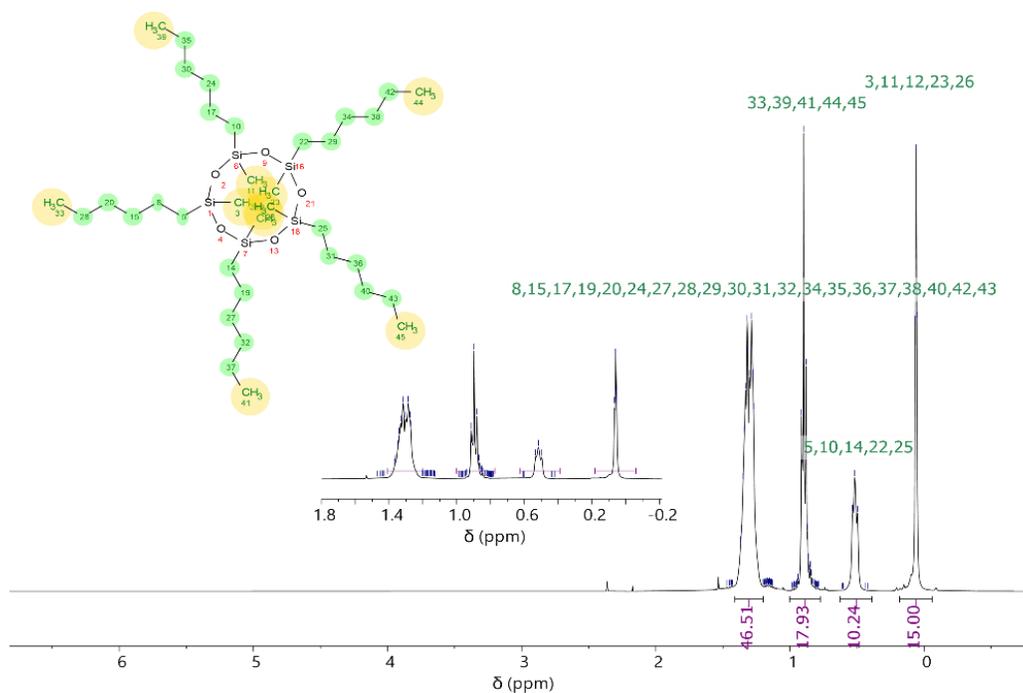


Figura 50. RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) para el HMCPS y su asignación estructural correspondiente.

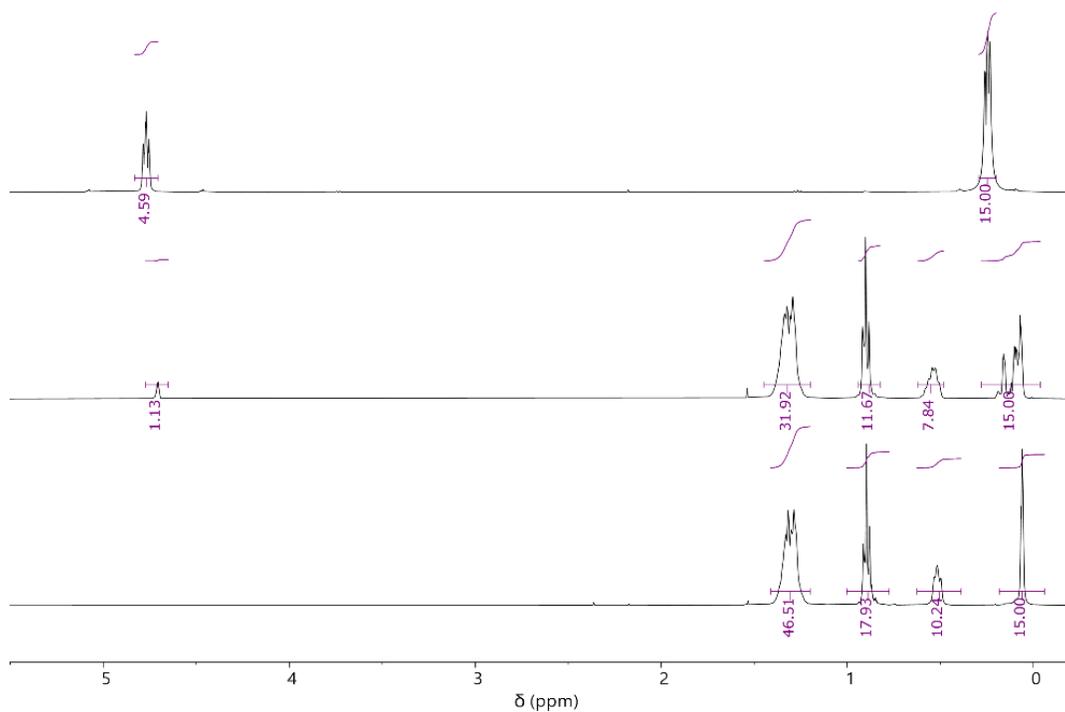


Figura 51. RMN- ^1H para el reactante pentametilciclopentasiloxano MCPS (a), producto cuando se sigue el procedimiento reportado (b) y cuando se añade primero el catalizador con el siloxano (c).

Con la finalidad de comprobar que las cadenas de *n*-hexilo tienen conectividad y que además se encuentran correctamente unidas a los átomos de silicio, se practicó un análisis del HMCPs mediante un experimento TOCSY-¹H (**T**otal **C**orrelation **S**pectroscop**Y**), en el cuál existe una transferencia de polarización continua entre protones vecinos. En la figura 52 se aprecia la forma en la que los protones pertenecientes al grupo metileno que está unido al silicio (0.52 ppm) tienen correlación con cada una de las señales de metilenos y metilo del resto de la cadena. De la misma manera, sucede con el resto de las señales ya que existe una transferencia de polarización magnética extendida sobre el sistema alquílico. De esta manera se corrobora que la síntesis del 2,4,6,8,10-pentahexilpentametilciclopentasiloxano (HMCPs) se llevó a cabo de manera efectiva y en alto rendimiento 87.2 %. También puede observarse una correlación entre los primeros metilenos (que se encuentran directamente unidos al silicio) y con los metilos unidos al silicio en 0.52 y 0.06 ppm. Esta correlación es producto de lo que espectroscópicamente se denomina como un “artefacto” y está relacionado con una interacción a distancia del tipo NOE (Nuclear Overhauser Effect), pues la secuencia de pulso en este caso permite la transferencia de polarización a esa distancia interatómica.

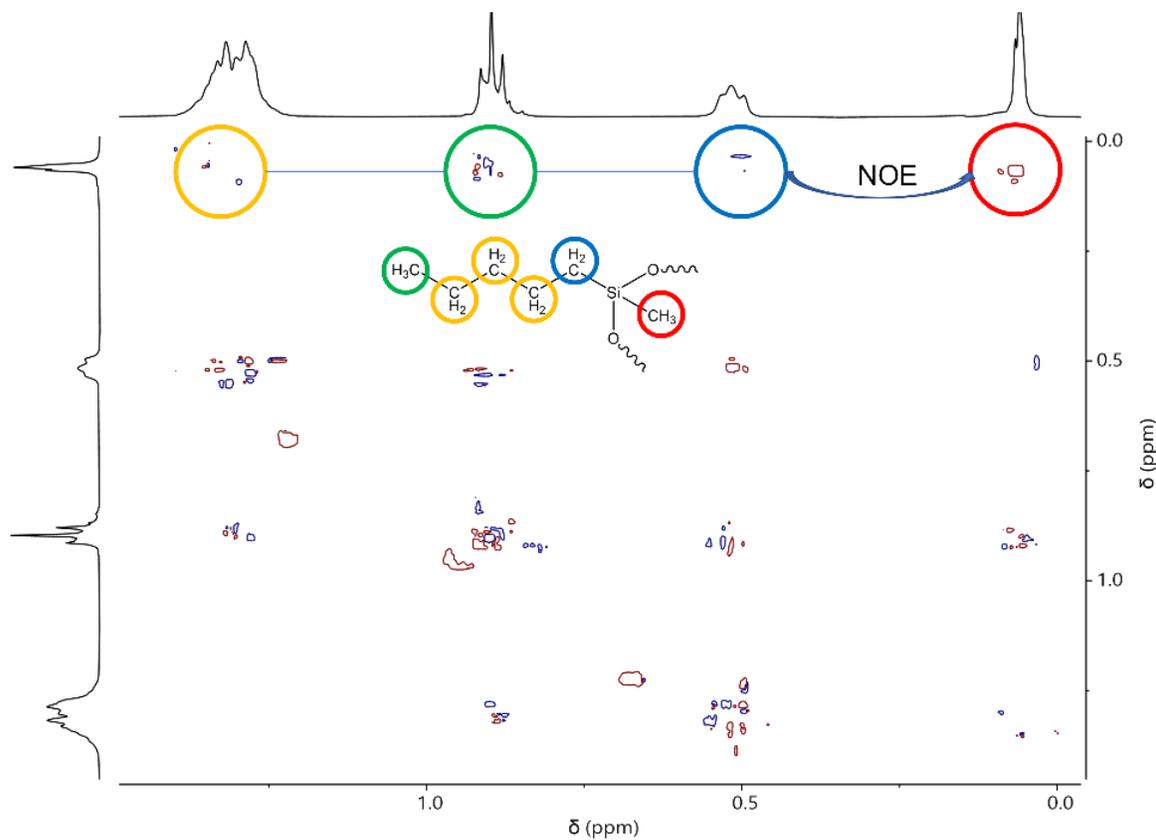


Figura 52. Espectro TOCSY ¹H para y conectividad para el compuesto HMCPs.

El efecto del cambio en el orden de adición de los reactivos, también se comprobó con espectroscopia de FT-IR. En este caso los espectros de ATR/FT-IR presentados en la figura 53 se comparan y muestran cómo la sustitución de las 5 posiciones se lleva a cabo de manera efectiva cambiando el orden de adición (curva en azul), ya que la banda correspondiente al estiramiento Si-H situada en 2163 cm^{-1} (curva en negro) desaparece conforme se sustituyen todas las posiciones de los silanos.

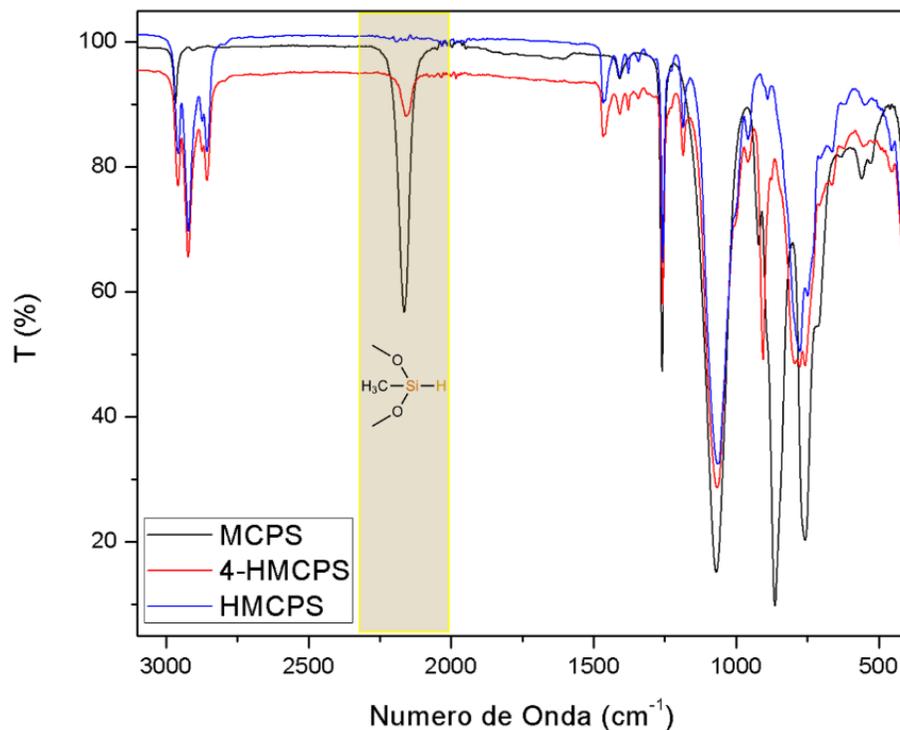


Figura 53. Comparación de los espectros de ATR/FT-IR para el material de partida (negro), la sustitución de 4 posiciones (rojo) y del producto pentasustituido (azul).

Asimismo, el espectro de MALDI/TOF-MS muestra un pico de ion molecular (723.304 Da) junto a un patrón de isótopos que es congruente con la masa del producto sintetizado (Fig. 19).

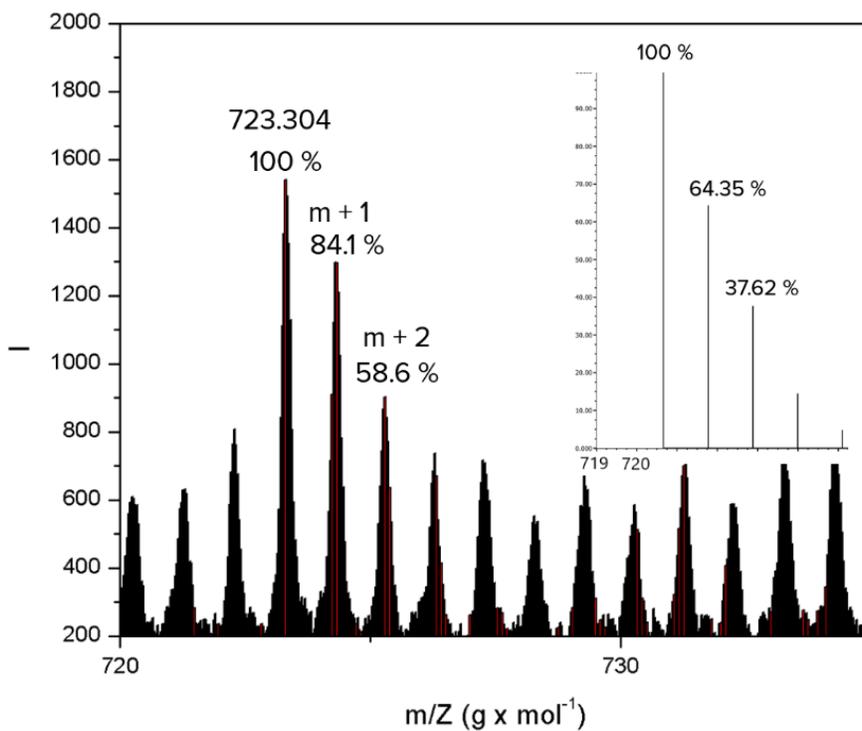


Figura 54. Espectro de MALDI/TOF-MS para el compuesto 2,4,6,8,10-pentahexilpentametilciclopentasiloxano (HMCPs).

3.8.2 2,4,6,8,10-pentafenetilpentametilciclopentasiloxano (EMCPS)

En la síntesis del EMCPS se utilizó estireno como agente alquilante, haciéndolo reaccionar con el MCPS, utilizando el catalizador de Kardstedt, bajo condiciones similares a las descritas en el método reportado. Al igual que en el caso anterior, inicialmente el procedimiento no condujo al producto esperado pentasustituido (figura 55), al observar una señal cuya integral corresponde a un protón silano sin sustituir.

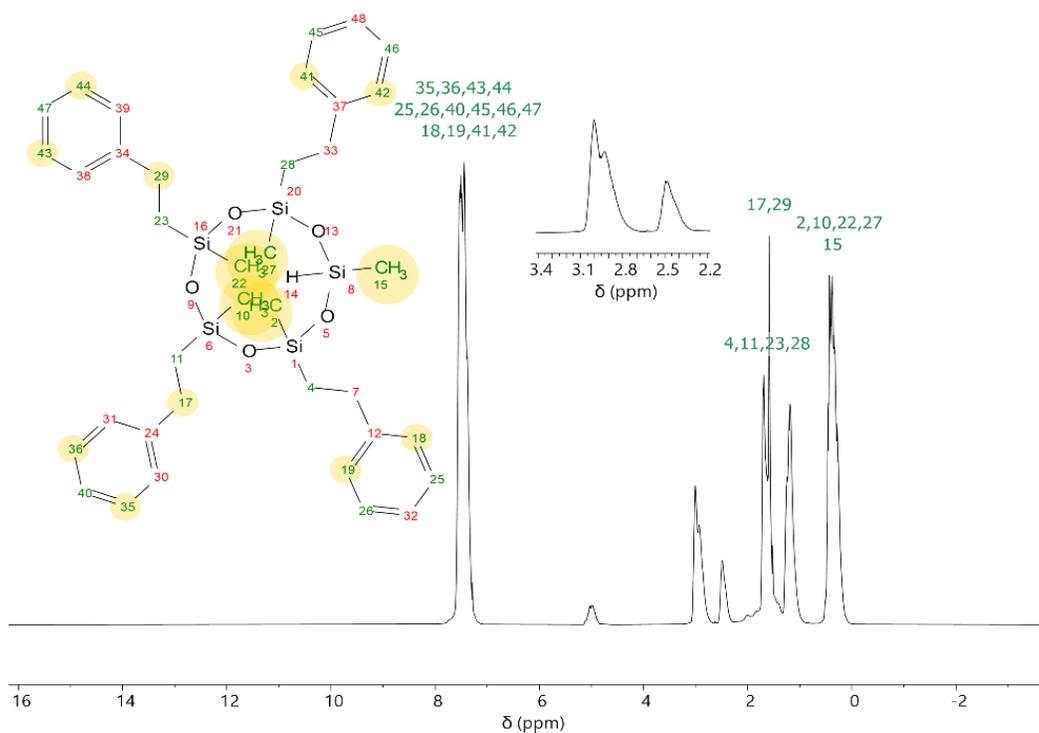


Figura 55. RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) para el 4-EMCPS y su asignación estructural correspondiente.

Las señales mostradas en la ampliación del espectro entre 2.70 – 2.20 ppm no corresponden a la estructura del compuesto tetrasustituido, y probablemente se deban a algún subproducto del estireno monómero. Luego de realizar la modificación en la adición de los reactantes, pudo obtenerse una sustitución completa evidenciado por la desaparición de la señal silano anteriormente presente en 5.00 ppm, sin embargo, el análisis de RMN de ^1H revela nuevamente las dos señales que no corresponden directamente a la estructura mostrada.

En la figura 56 se muestra el espectro de RMN de ^1H para el producto de síntesis del cuál se observan dos señales en 2.73 y 2.24 ppm aproximadamente, que no corresponden con la estructura del producto principal. La procedencia de estas señales se relaciona con la auto polimerización térmica del estireno, la cual en su primera etapa forma el compuesto 1,2-difenilciclobutano⁹², cuya asignación también se muestra en la figura 56. La relación existente entre las señales, indica que el compuesto cíclico no esperado, representa un 7.25 %mol del total de la muestra.

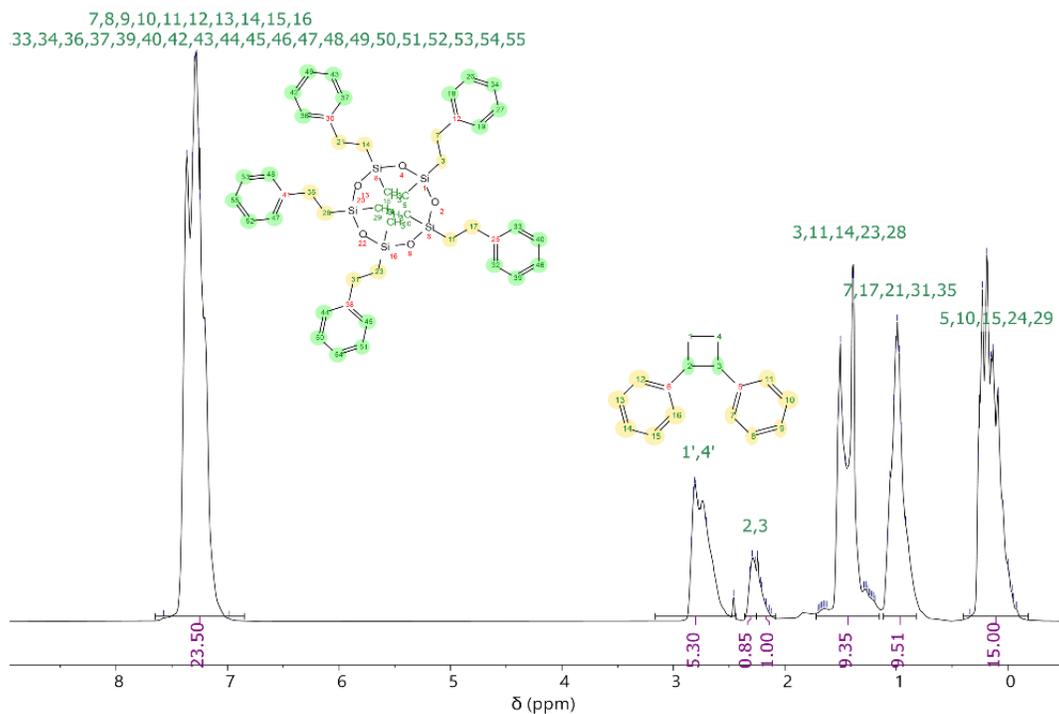


Figura 56. RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3 , t.a.) para el EMCPS y su asignación estructural correspondiente.

A continuación, se presenta el espectro correspondiente al ATR/FT-IR (figura 57) de este compuesto. Nuevamente es posible verificar que cada uno de los modos vibracionales característicos se encuentran presentes. En cuanto al análisis mediante MALDI-TOF/MS cuyo espectro se muestra en la figura 58, se puede corroborar una masa del ion molecular de 828.68 Da, que corresponde estructuralmente al compuesto propuesto vía RMN de ^1H .

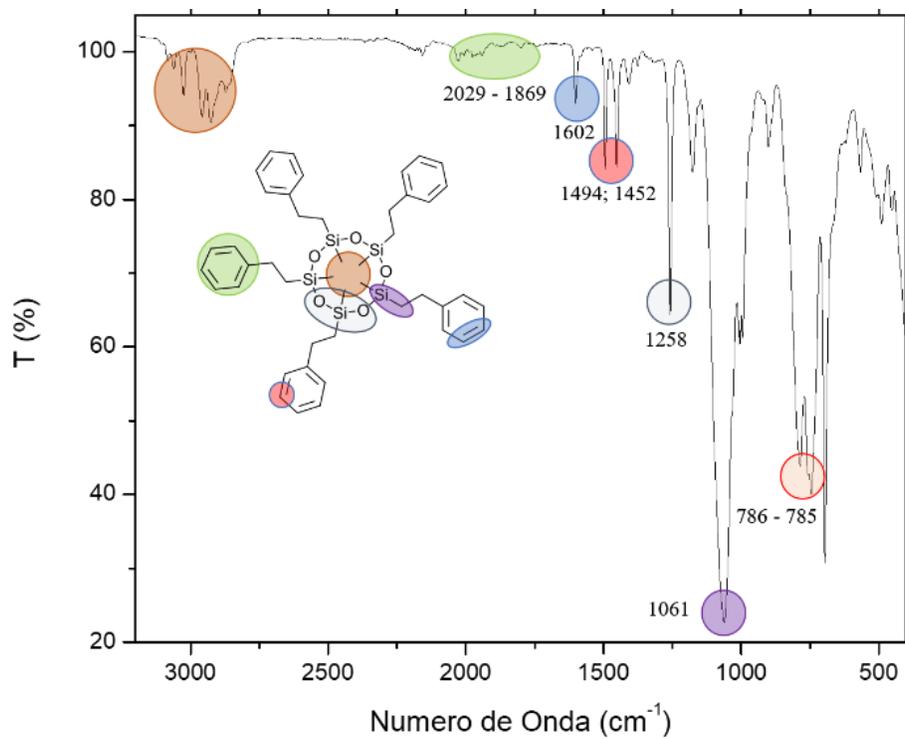


Figura 57. Espectro de ATR/FT-IR para el EMCPs y sus correspondientes asignaciones.

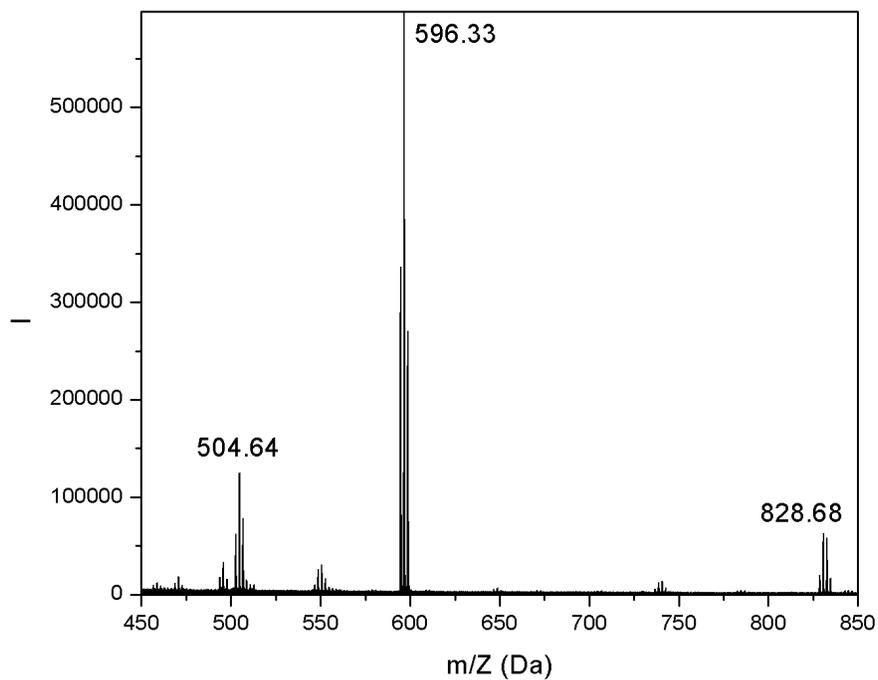


Figura 58. Espectro de MALDI-TOF/MS para el EMCPs. Solo es posible observar un pico que puede corresponder al ión molecular, sin embargo, la región se encuentra solapada con otros y no es posible comparar el patrón isotópico.

3.8.3 2,4,6,8,10-pentametilpentaoctadecilciclopentasiloxano (OMCPS)

Este compuesto se sintetizó de manera efectiva tomando en cuenta los problemas presentados anteriormente con un rendimiento de 81.7 %. Inicialmente se pensó que debido al gran volumen molecular del 1-octadeceno, la reacción se vería impedida en algún punto de la sustitución, sin embargo, la adición lenta de la olefina compensó estos posibles efectos estéricos.

En la figura 59 se muestra el espectro de RMN de ^1H para el 2,4,6,8,10-pentametilpentaoctadecilciclopentasiloxano (OMCPS) el cuál presenta las señales típicas de metilos y metilenos para una especie de este tipo, y la integración de éstas corresponde a la proporción esperada para el compuesto pentasustituido.

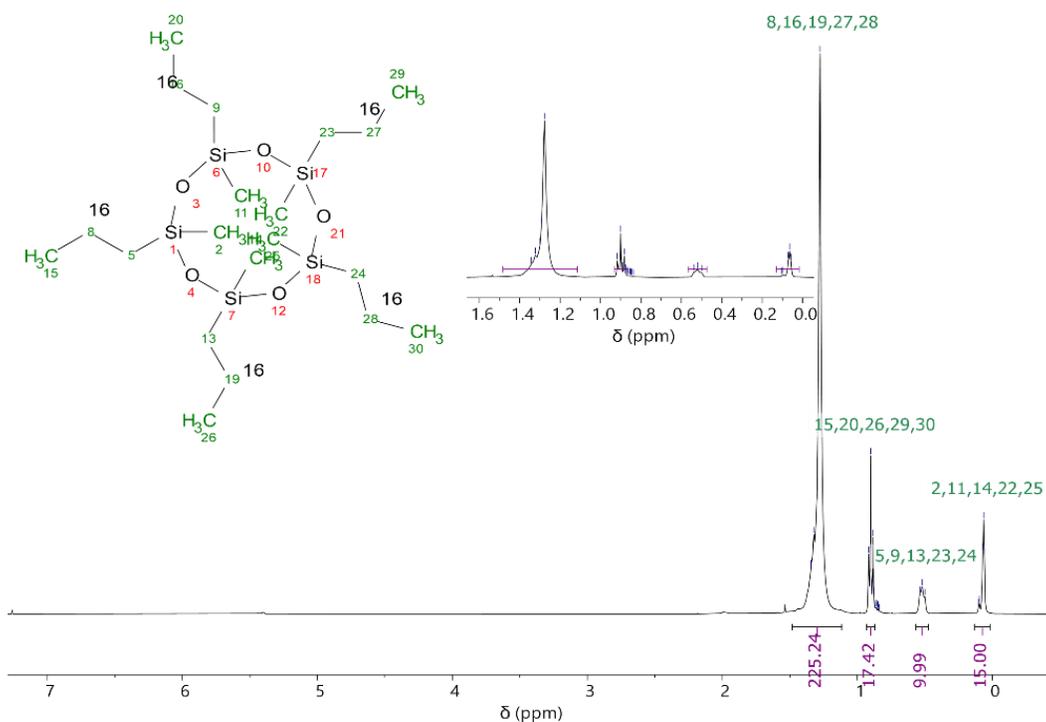


Figura 59. Espectro de RMN- ^1H para el 2,4,6,8,10-pentametilpentaoctadecilciclopentasiloxano (OMCPS).

Particularmente este compuesto exhibe características físicas cuasi-poliméricas como es, por ejemplo, su estado de agregación sólido. Además, dichas características se manifiestan como ensanchamiento de las señales de los dos grupos de metilenos (en 1.28 y 0.52 ppm) en el espectro de RMN de ^1H .

Para este compuesto también se realizó un experimento TOCSY- ^1H con el fin de probar la conectividad de la cadena alquílica. En la figura 60 se puede constatar la correlación existente a lo

largo de las cinco cadenas de *n*-octadecilo, por lo que se establece que el producto efectivamente corresponde a la estructura asignada. Esta evidencia permite asegurar la presencia de estos sistemas de espín en la molécula.

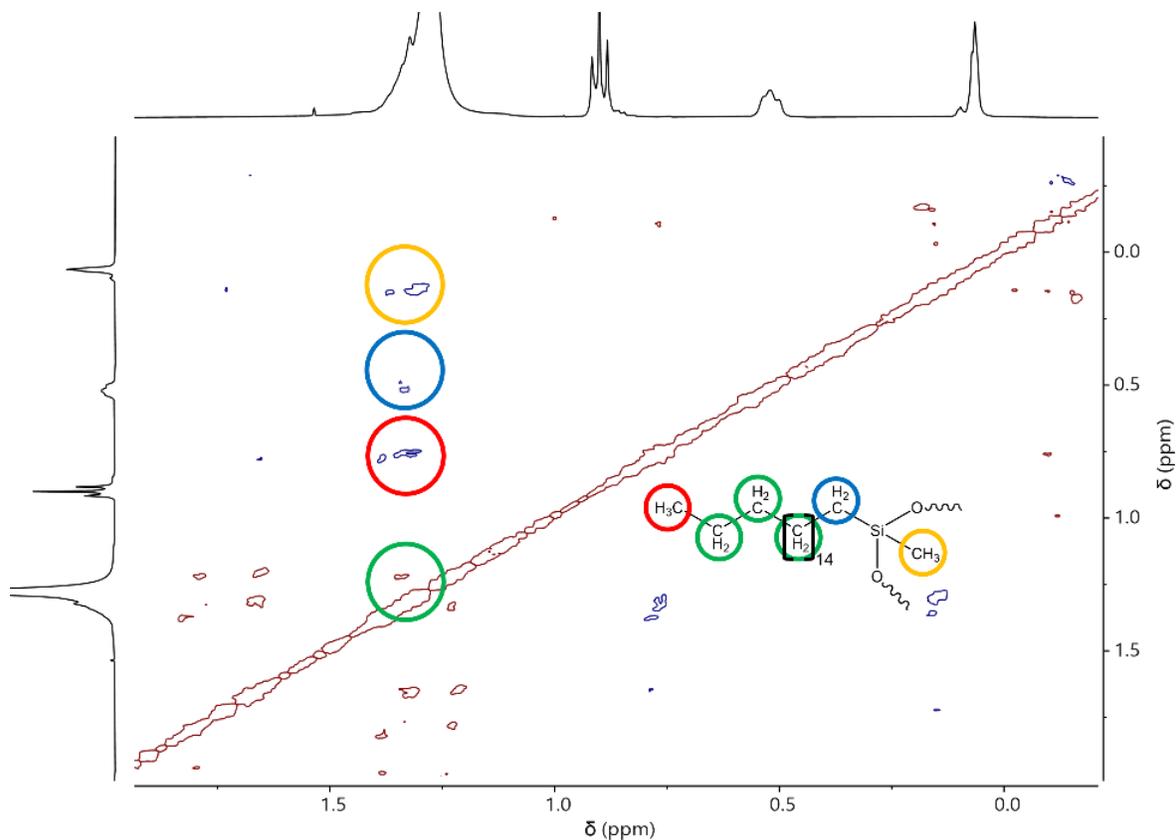


Figura 60. TOCSY ^1H para el OMCPs y sus correlaciones correspondientes.

La espectroscopía de ATR/FT-IR del OMCPs muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta (figura 61) mientras que el análisis por espectrometría de masas MALDI-TOF/MS también indica un pico de ion molecular en 1565 Da correspondiente a la masa de este compuesto (figura 62), lo cual confirma la estructura química esperada para esta especie cíclica sustituida con grupos octadecilo.

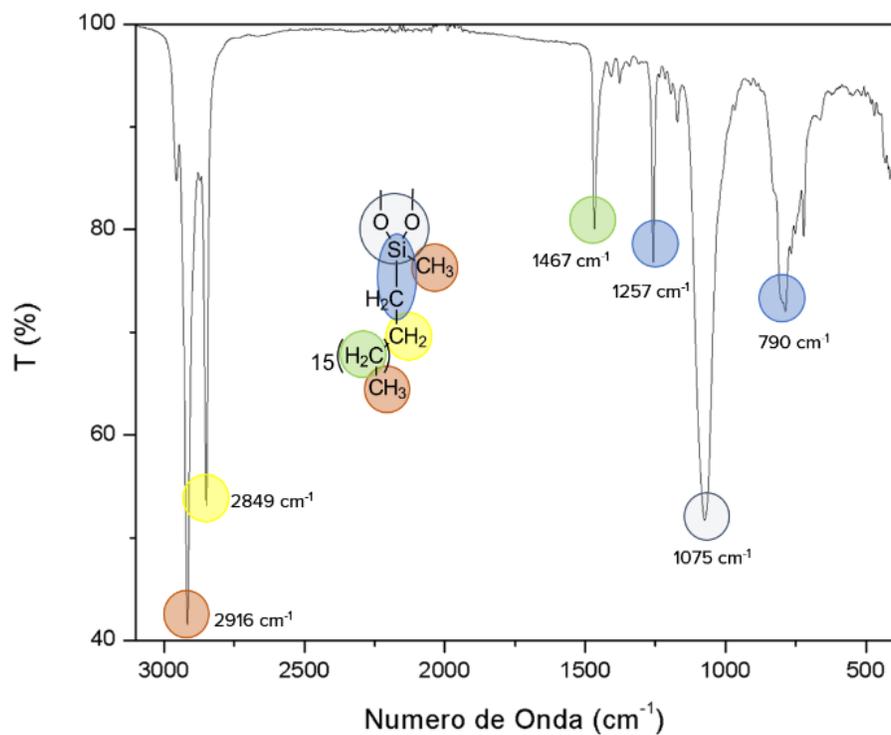


Figura 61. Espectro ATR/FT-IR para el 2,4,6,8,10-pentametilpentaoctadecilciclopentasiloxano (OMCPS).

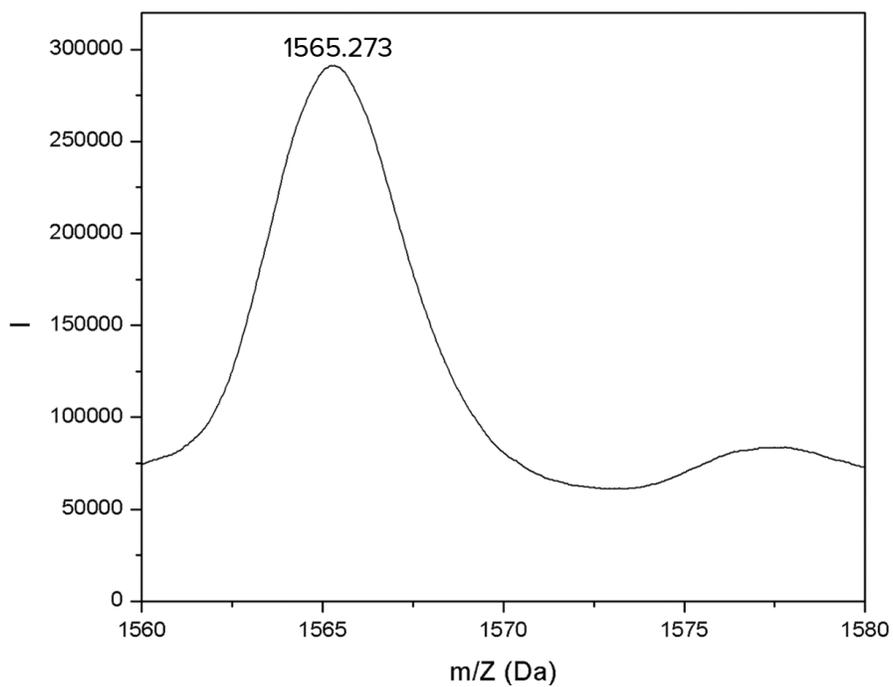


Figura 62. Espectro de MALDI/TOF-MS para el 2,4,6,8,10-pentametilpentaoctadecilciclopentasiloxano (OMCPS) expandido en la región de interés para mayor claridad.

Cada uno de los siloxanos tanto lineales como cíclicos será probado como estabilizadores de MMAO-12 y los resultados de estos experimentos se presentan a continuación.

3.9 Preparación y caracterización de los co-catalizadores basados en siloxanos/MMAO-12 (SiloxM)

Los alquilsiloxanos sintetizados en este trabajo, así como los alquilsiloxanos comerciales caracterizados en apartados anteriores, fueron probados en la estabilización del co-catalizador comercial MMAO-12. La interacción entre estas dos especies tiene como finalidad promover que los grupos aluminoxanos del MMAO-12 queden estabilizados en las regiones de los grupos siloxanos, debido a su afinidad química (similar a la sílice porosa) sin perder su efecto activador con compuestos metallocenos, como se representa en la figura 63, para el caso de la estabilización con PSMA¹⁹.

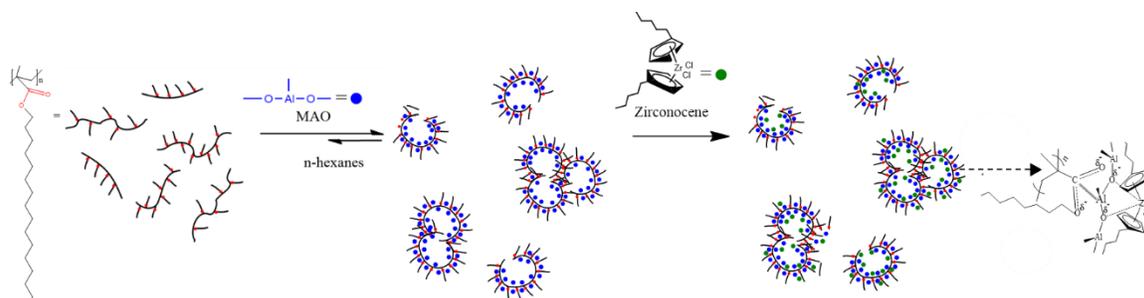


Figura 63. Diagrama propuesto por Ventura y colaboradores para la estabilización de sistemas MAO/Circonoceno.

Cabe recordar que una de las principales desventajas del MAO como activador es su tendencia a la aglomeración, reduciendo su área superficial, lo cual disminuye su efectividad como activador. Por lo anterior, el uso de aditivos para su estabilización, mejorando el proceso de activación sería una gran ventaja en los sistemas catalíticos basados en metallocenos. Además, a través de este método se podría incrementar también la densidad de masa aparente, mejorando la morfología de las poliolefinas producidas en las polimerizaciones y copolimerizaciones por coordinación.

Para probar los alquilsiloxanos sintetizados y comerciales, la cantidad de siloxano a añadir fue estimada según el porcentaje de TMA que se encuentra contenido en la solución de MMAO-12. Este valor se determinó previamente y fue presentado en secciones anteriores. Su valor fue de 2.62 %mol en la solución de MMAO-12 comercial. Después de realizar las reacciones de MMAO-12 con los correspondientes siloxanos, los análisis de RMN de ¹H en la figura 64 muestran que las especies activadoras (cationes de Me₂Al⁺) se forman correctamente, observando sus desplazamientos a frecuencias bajas entre -0.5 y -0.6 ppm, conforme a lo reportado en la literatura⁹³.

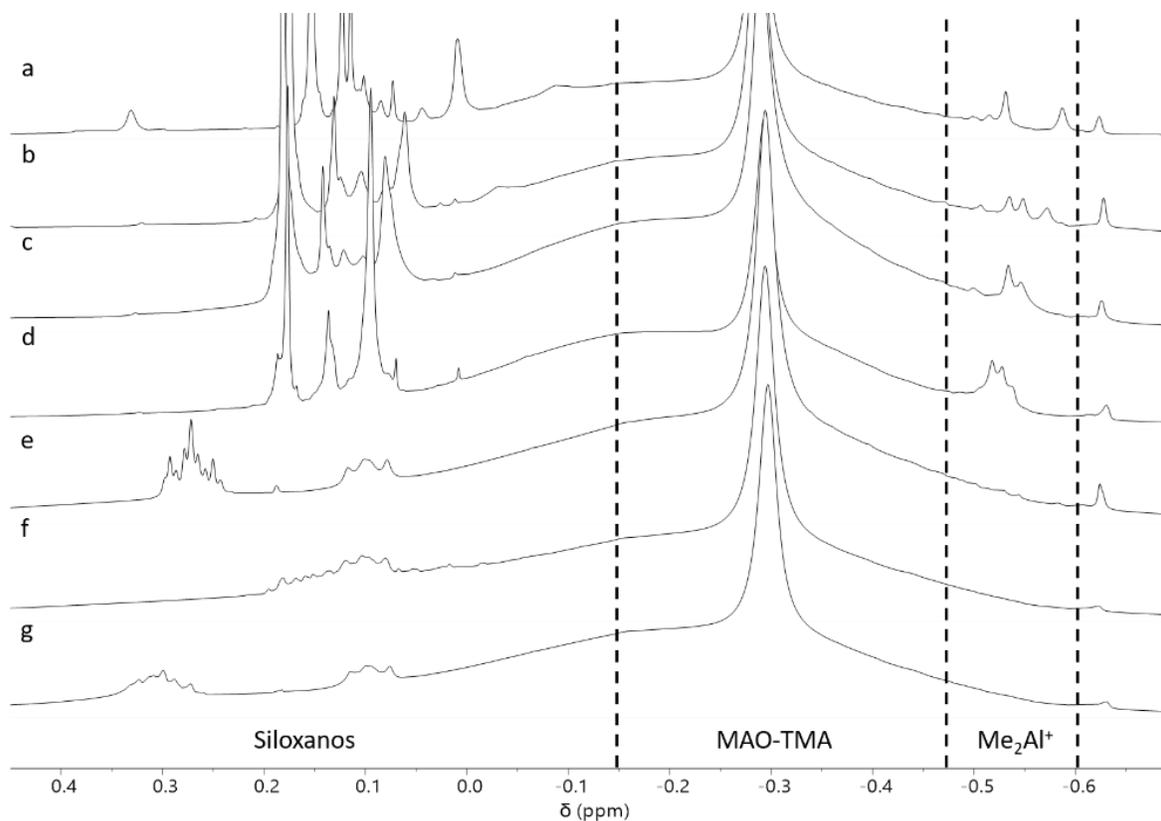


Figura 64. Espectro RMN de ¹H para MMAO-12 + OMTS (a), MMAO-12 + HHMTS (b), MMAO-12 + DHMTS (c), MMAO-12 + OHMTS (d), MMAO-12 + HMCPS (e), MMAO-12 + EMCPS (f), MMAO-12 + OMCPs (g).

Existe una tendencia a que se formen más tipos de cationes, cuando el siloxano es lineal, sin embargo, cuando se hace más voluminoso como en el caso de los cíclicos, sólo se forma un tipo de especies Me₂Al⁺. Esto puede significar que los siloxanos cíclicos poseen restricción en las conformaciones que pueden adoptar al momento de coordinar con el catión Me₂Al⁺, pudiendo generar mejores resultados en cuanto a la morfología del polietileno debido a un crecimiento más ordenado de las cadenas (geometrías estéricamente impedidas que condicionan la difusión del etileno). Es de esperar, que los siloxanos lineales sean más reactivos que los cíclicos, debido al menor impedimento estérico. También es posible que la interacción de las especies catiónicas con los anillos bencénicos y los átomos de oxígeno funcionen de forma sinérgica en la estabilización. De esta forma se verificó que todos los co-catalizadores basados en siloxanos tanto lineales como cíclicos poseen un comportamiento químico similar, y son capaces de estabilizar las especies catiónicas producidas por el MMAO-12, los cuales fueron probados en reacciones de polimerización de olefinas que se discutirán posteriormente.

Los cálculos químicos computacionales han ganado importancia conforme la capacidad de cálculo ha aumentado, gracias al desarrollo tecnológico en el área de la informática. Actualmente, es común observar que, en buena parte de los artículos publicados, se encuentra alguna comparación o estudio computacional de algún fenómeno o propiedad molecular. La elección del método a emplear para estos cálculos está relacionada con el sistema a estudiar y la capacidad de cálculo disponible, sin embargo, los métodos semiempíricos desde su concepción han facilitado bosquejos rápidos de ciertos sistemas a un costo computacional bastante reducido. En este caso se siguió una estrategia basada en estos últimos, para correlacionar propiedades electrónicas con las observaciones experimentales analizadas espectroscópicamente.

En la tabla 9 se resumen las propiedades termodinámicas y electrónicas de cada una de las moléculas estudiadas. La energía de solvatación fue calculada por diferencia entre la entalpía de formación estándar y dicha energía en presencia de un medio continuo (solvente). El volumen molecular COSMO (**CO**nductor-like **S**creening **MO**del) se basa en la interacción que existe entre la molécula en estudio y moléculas de solvente que tienen un determinado potencial electrostático que solo interaccionan a una distancia determinada, que es en principio arbitraria pero dependiente de los multipolos que pueden o no existir en la molécula problema⁹⁴. En las tablas 9 y 10 se reflejan algunas de las propiedades electrónicas y estéricas más relevantes, calculadas para cada uno de los alquilsiloxanos evaluados en este trabajo. Una de estas propiedades se refiere a la reactividad evaluada desde el punto de vista de la diferencia energética en la frontera orbital. En ese sentido se entiende como compuestos reactivos a aquellos con valores GAP pequeños y estables como aquellos con GAP alto. Por otra parte, puede observarse también cómo cambian los valores de volumen molecular con relación al uso de hexano como solvente. Este factor puede ser determinante en casos en donde las interacciones como por ejemplo las de tipo electrostáticas, son fuertes, pero los impedimentos estéricos impiden que sean efectivas.

Los valores calculados en la reactividad de cada compuesto se comparan en la figura 65 en donde queda claro que el más reactivo es el EMCPS. De la misma manera la figura 66, muestra el cambio de volumen por el efecto solvente, en donde el compuesto más voluminoso, lógicamente sufre un incremento mayor, en este caso el OMCPs.

Tabla 9. Propiedades estérico-electrónicas para estructuras de mínima energía de cada uno de los siloxanos modelados.

Compuesto	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	GAP (eV)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔH_{solv} (kcal/mol)	V_{cosmo}	$V_{\text{cosmo solv}}$
OMTS	-9.054	1.344	10.398	-315.60877	28.9121	328.46	907.57
HHMTS	-9.804	0.818	10.622	-309.31413	-0.83883	449.35	1317.4
DHMTS	-9.715	0.716	10.431	-331.59535	-1.07777	563.41	1669.98
OHMTS	-9.714	0.785	10.499	-365.68316	-1.22796	704.31	2028.4
HMCPS	-9.585	0.755	10.34	-708.94961	-1.68981	1010.13	2318.97
EMCPS	-9.334	0.239	9.573	-491.45263	-5.11965	1047.35	1321.51
OMCPS	-9.376	0.964	10.34	-1097.78442	56.7731	2373.26	2964.5

Tabla 10. Efecto del solvente sobre las propiedades electrónicas.

Compuesto	$E_{\text{HOMO solv}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO solv}}$ (eV)	GAP _{solv} (eV)
OMTS	-10.167	0.715	10.882
HHMTS	-9.796	0.829	10.625
DHMTS	-9.731	0.699	10.43
OHMTS	-9.718	0.782	10.5
HMCPS	-9.59	0.76	10.35
EMCPS	-9.422	0.226	9.648
OMCPS	-9.521	0.553	10.074

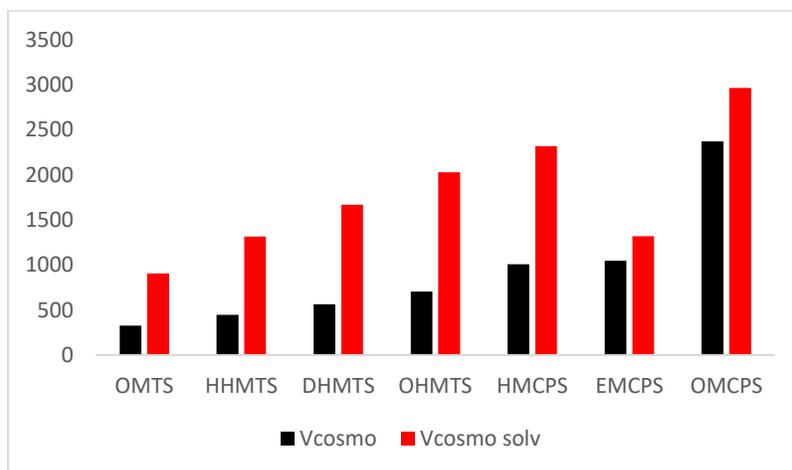


Figura 65. Cambio en el volumen molecular cuando la molécula se encuentra en el vacío (negro) y en presencia de hexano (rojo).

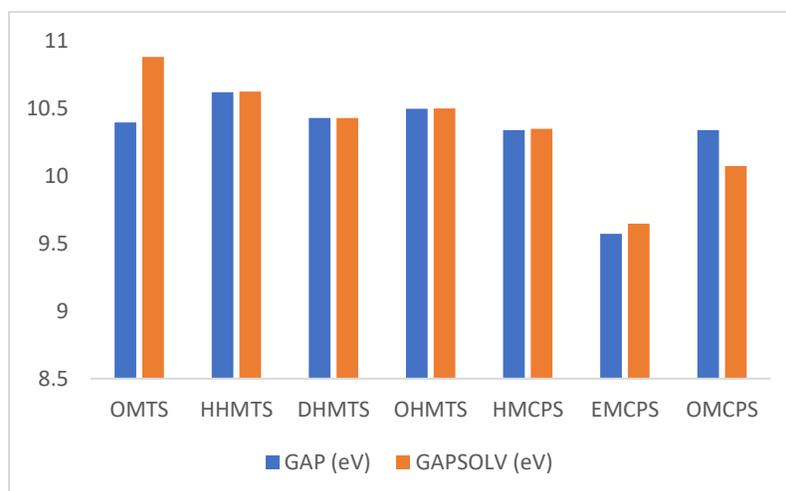


Figura 66. Efecto del solvente (hexano), sobre la reactividad de cada una de las moléculas.

Como se observa en la gráfica de la figura 65, los datos del crecimiento en el volumen molecular son prácticamente lineales respecto a la cantidad de átomos presentes (y por lo tanto al peso molecular), sin embargo, el EMCPS es la excepción, posiblemente debido a que posee sustituyentes fenetilo y no cadenas alquílicas lineales. Cuando se comparan los datos de la reactividad (Fig. 66), se puede deducir que no existe un efecto marcado por parte del hexano como solvente. Nuevamente, en líneas generales, el hexano no modifica significativamente la reactividad de ninguna de las moléculas en estudio a excepción del EMCPS, el cual posee una reactividad mayor que la del resto. De esta manera es de esperar que, de todos los compuestos sintetizados, el que debe presentar una ventaja considerable en cuanto a la productividad de etileno, podría ser el EMCPS debido a su mayor reactividad para la formación y estabilización de los cationes activadores. Por otro lado, en cuanto a la morfología final “bulk density”(BD), por sus siglas en inglés, o densidad de masa aparente del polietileno a sintetizar, puede esperarse que el OMCPS presente ventajas sobre los otros siloxanos ya que es la partícula más robusta y con mayor reactividad.

A continuación, se presentan las imágenes correspondientes al mapa de potencial electrostático de cada uno de los siloxanos estudiados como estabilizadores. Como es de esperar, la mayor densidad de carga (en términos de la electronegatividad de Mulliken) siempre se encuentra sobre los átomos de oxígeno. Con la finalidad de corroborar las posibles interacciones, se plantearon una serie de experimentos de dinámica molecular a 300 K utilizando el software AMS® y un campo de fuerza que describe procesos reactivos ReaXFF⁷⁸. En cada uno de los casos fue posible obtener una interacción efectiva de equilibrio entre el catión Me_2Al^+ y cada uno de los siloxanos. De acuerdo con la comparación de los mapas de potencial electrostático (figuras 67 y 68), puede observarse que la

capacidad estabilizante de los siloxanos cíclicos es mayor que la de los lineales debido a un aumento en la densidad electrónica que se concentra hacia el centro de las moléculas donde se encuentran todos los átomos de oxígeno. Además, para el EMCPS, la estabilización ocurre por interacción del catión con la densidad electrónica de los anillos bencénicos.

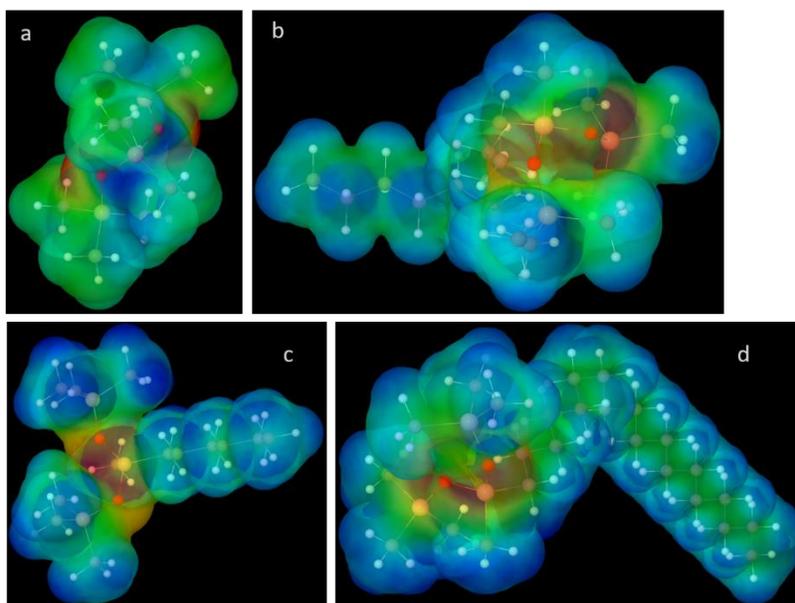


Figura 67. Mapas de potencial electrostático para los siloxanos lineales OMTS (a), HHMTS (b), DHMTS (c) y OHMTS (d).

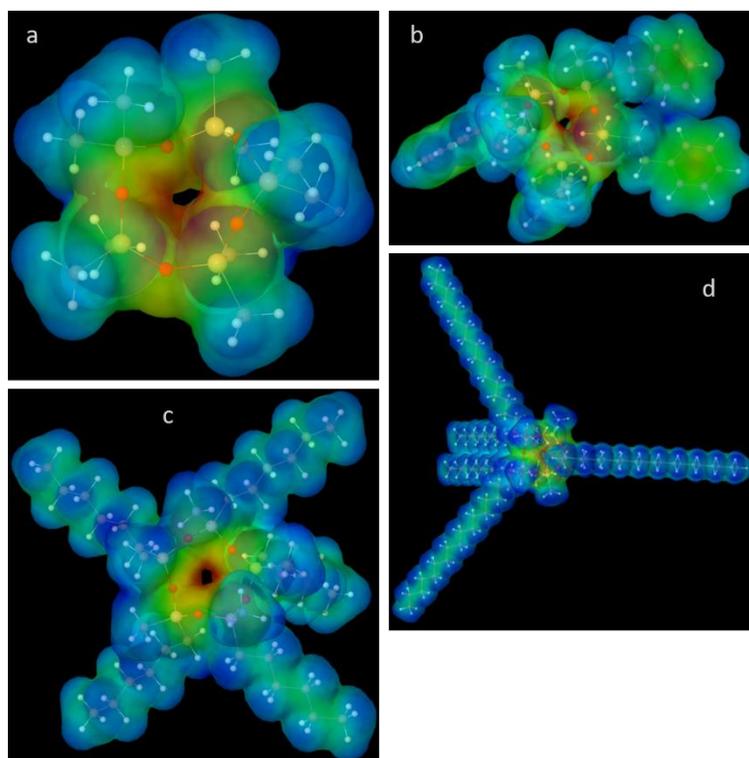


Figura 68. Mapas de potencial electrostático para los siloxanos cíclicos MMCPs (a), HMCPS (b), EMCPS (c) y OMCPs (d).

Finalmente, en la figura 69 se presentan los arreglos obtenidos mediante simulaciones de dinámica molecular para los casos seleccionados de los SiloxM con estructuras más estables. En cada uno de ellos se muestra una interacción efectiva entre oxígenos y cationes Me_2Al^+ , sin embargo, para el caso EMCPS, sucede una estabilización del catión mediante interacción con la nube π de uno de los anillos aromáticos del sistema. La diferencia en la forma de interacción del siloxano EMCPS coincide con lo observado en los mapas de potencial electrostático, y en la reversibilidad de las especies catiónicas (Me_2Al^+) mediante RMN.

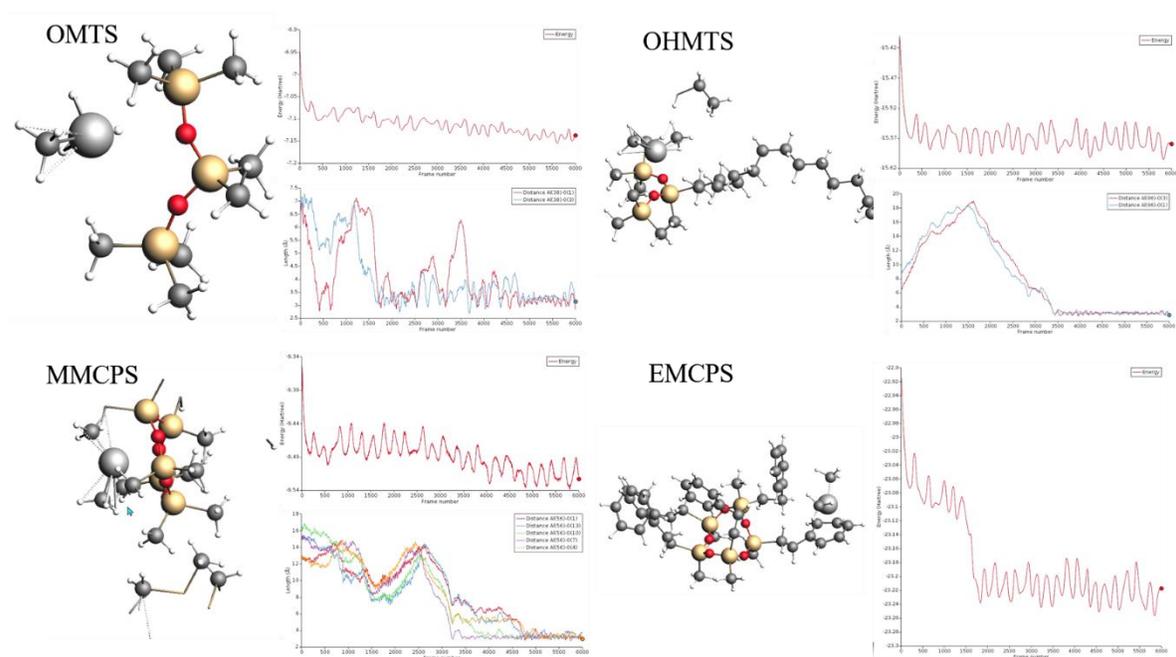


Figura 69. Dinámica molecular a 300 K en el punto de equilibrio para la interacción entre siloxanos y Me_2Al^+ .

3.10 Reacciones de polimerización de etileno

Una vez establecidos los métodos para la obtención de los co-catalizadores propuestos y caracterizados mediante diversas técnicas y sustentados con cálculos computacionales, se presentan los resultados de cada una de las reacciones de polimerización bajo condiciones similares. Para facilitar la comprensión de los resultados, se presentarán en primer lugar los resultados referentes a las reacciones en donde se emplearon los co-catalizadores basados en PSMA (PolyT-1, PolyT-2), posteriormente aquellos con co-catalizadores basados en siloxanos (SiloxM) con dos diferentes catalizadores.

3.10.1 Sistemas catalíticos $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{PolyT}$

En la tabla 11 se resumen los resultados y las características más relevantes como las relaciones aluminio/circonio empleadas en cada experimento de polimerización.

Tabla 11. Resultados obtenidos en la polimerización de etileno con los co-catalizadores sintetizados.

Entrada	Co-catalizador	Catalizador	Al/Zr			Al/O	A (Kg PE molZr ⁻¹ h ⁻¹)	BD (g cm ⁻³)
			TMA	MMAO-12	Total			
0	TMA	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	600	0	600	0	0	0
1	TMA/MMAO-12	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	249	584	833	0	1885	0.26
2	PolyT-1	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	830	0	830	1	94	0
3	PolyT-2	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	75	175	250	40	0	0
4	PolyT-2	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	253	585	838	40	1543	0.33
5	PolyT-2	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	220	583	807	40	1311	0.40
6	PolyT-2	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	247	583	830	40	1847	0.43
7	Promedio 4 - 6						1567±269	0.39±0.05

$[\text{Zr}] = 1.37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{C}_2} = 42 \text{ psi}$, tiempo de polimerización

Como puede deducirse de la tabla 11, el co-catalizador PolyT-1 prácticamente no resultó ser activo frente a la polimerización de etileno, sin embargo, en pruebas puntuales de polimerización de 1-hexeno mostro una ligera actividad catalítica de alrededor de 400 Kg P-hexeno molZr⁻¹ h⁻¹.

En la figura 70, se presentan los perfiles de consumo de etileno para las reacciones de polimerización que mostraron actividad bajo condiciones similares de reacción.

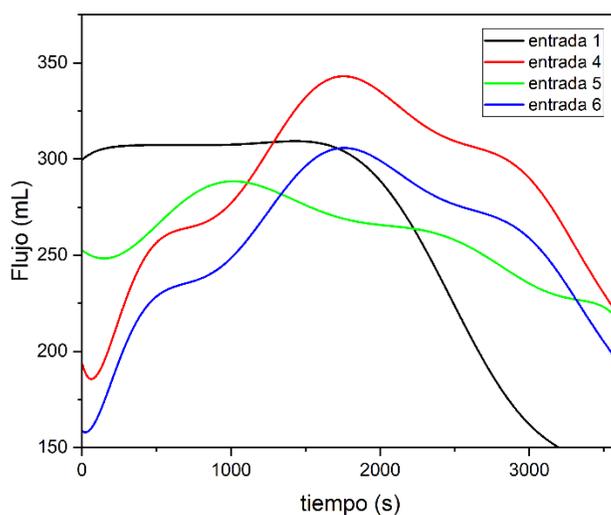


Figura 70. Consumo de etileno en función del tiempo de reacción usando PolyT-2 como catalizador.

Las reacciones 4, 5 y 6 fueron realizadas bajo las mismas condiciones de polimerización, sin embargo, el perfil de consumo solo es similar entre las reacciones 4 y 6, probablemente debido a ligeros cambios en los lotes del PSMA utilizado. También es posible observar un comportamiento

bastante diferente al de la reacción 1 (blanco). En todas las curvas se observan al menos tres diferentes etapas o regímenes de consumo a lo largo de las reacciones. Esta observación está relacionada con las diferentes etapas de la polimerización: iniciación, propagación (crecimiento de cadenas) y terminación, sin embargo, el resultado más relevante se relaciona con el aumento de los tiempos de residencia, el cual indica un mejor balance entre estabilidad y reactividad cuando se usa PolyT-2 como co-catalizador cuando se compara con la reacción 1.

La reacción 1 mostró el perfil esperado de consumo de etileno por un circonoceno clásico activado con MMAO-12 (alto consumo en los primeros minutos de reacción, donde posteriormente a los 30 min se observa la etapa de terminación mostrando un rápido descenso del consumo de monómero, el cual se hace prácticamente inactivo a los 46 min. A diferencia de lo observado en la reacción 1, los sistemas basados en PolyT-2 continúan consumiendo etileno por más de 50 min.

En la figura 15, se pueden observar las distribuciones de pesos moleculares determinadas mediante GPC, de cada uno de los polietilenos sintetizados y se infiere que generalmente, una mayor actividad implica un mayor peso molecular (debido a la estabilidad de los sistemas). Los datos de diferentes pesos moleculares y dispersidad de los polietilenos obtenidos en las reacciones 1 y 4 a 6 se resumen en la tabla 12.

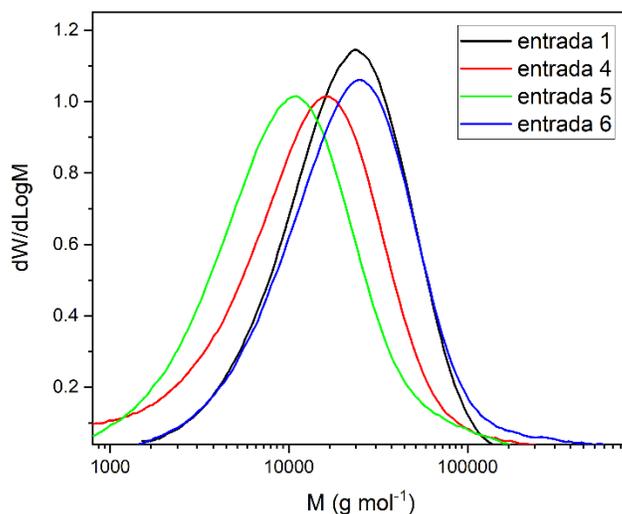


Figura 71. Distribución de pesos moleculares para las reacciones 1, 4, 5 y 6.

Tabla 12. Pesos moleculares y dispersidades del PEAD obtenido en las reacciones activadas con PolyT-2.

PEAD (Reacción)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_v (g/mol)	\bar{D}
1	13,455	26,665	43,946	41,602	1.982
4	7,355	24,296	107,252	88,431	3.303
5	6,229	17,282	58,670	50,288	2.774
6	13,947	43,538	266,858	204,776	3.122

De estos resultados, es posible concluir que el PolyT-2 permite en general, un aumento más rápido de los pesos moleculares mayores (M_z) y de los viscosimétricos (M_v) por lo que el material podría presentar ventajas de mayor resistencia al momento de ser procesado. Como se mencionó anteriormente, el incremento en el tamaño de las cadenas está relacionada a la mayor estabilidad de los sistemas promovida por la presencia del PSMA. En cuanto a las dispersidades de masas, los sistemas activados con el PolyT-2 mostraron valores alrededor de 3, a diferencia del polietileno obtenido en la reacción 1, con polidispersidad estrecha de 1.9, lo cual era de esperarse, debido a que en los sistemas heterogenizados con PSMA alguna pequeña fracción del sistema catalítico puede ser activo fuera de las partículas de PSMA, induciendo a la formación de otra población polimérica de peso molecular muy similar, pero que incrementa la dispersidad de las cadenas. Sin embargo, todos los valores de polidispersidad mostrados en la tabla 12 se encuentran dentro del rango esperado para PEAD sintetizado por coordinación.

El comportamiento térmico de los polietilenos obtenidos con los nuevos nano-activadores fue determinado por DSC. En la figura 72 se comparan los termogramas correspondientes a cada uno de los PEAD sintetizados. Se observa que la T_m para cada uno de ellos se encuentra dentro del rango esperado para el PEAD (entre 130 – 135 °C). Pese a las diferencias que existen en los pesos moleculares, las temperaturas de fusión en todos los polímeros son muy similares, debido a que este parámetro está relacionado principalmente con el grado de cristalinidad del material por lo que puede aseverarse que se trata de muestras de PEAD en todos los casos y que los residuos del co-catalizador soportado en PSMA no interfieren en la cristalinidad de este.

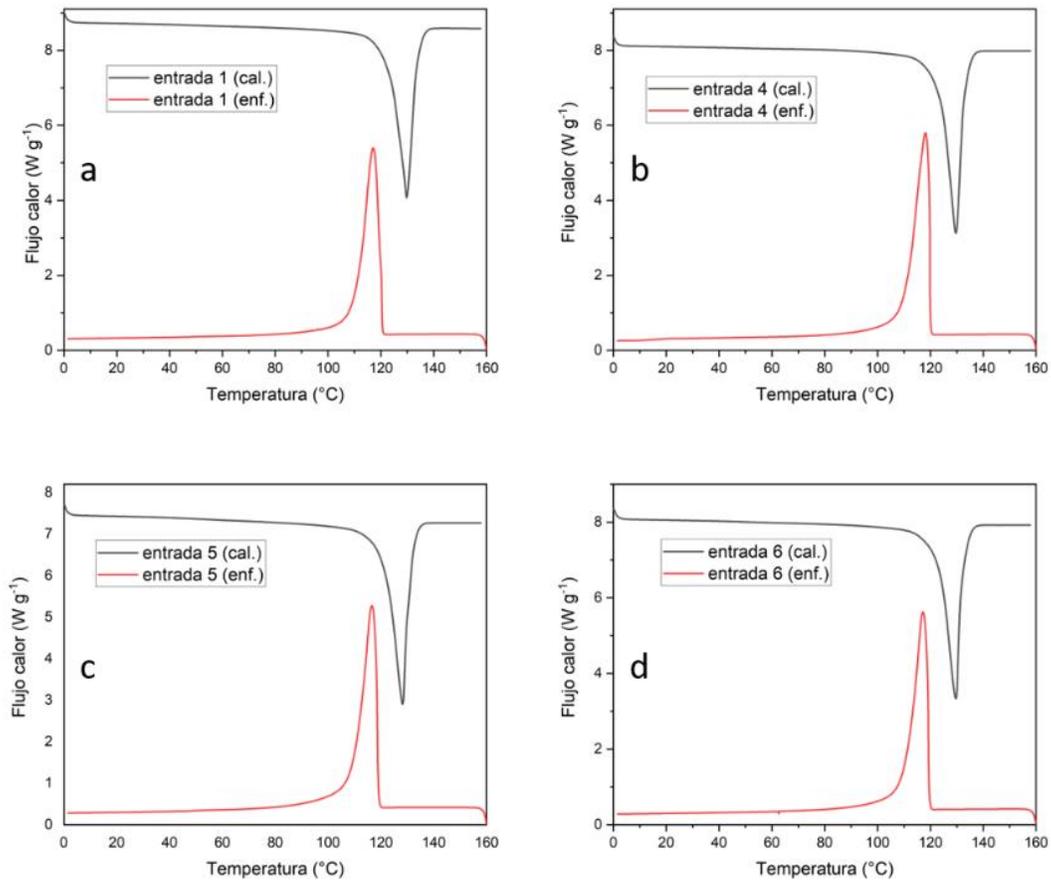


Figura 72. Termogramas obtenidos para cada uno de los polietilenos sintetizados con PolyT-2/(n-BuCp)₂ZrCl₂.

La densidad de masa aparente está relacionada directamente con la morfología de una partícula. Por lo general, mientras mejor es la morfología de la partícula, mayor es su densidad de masa aparente. Con el fin de relacionar los valores de las densidades de masa aparente de los polietilenos obtenidos con su morfología, se realizaron análisis para cada una de las muestras mediante SEM. La figura 73 muestra las micrografías de cada material con un acercamiento de 5000x. A simple vista, la morfología del PEAD obtenido con MMAO-12/TMA/(n-BuCp)₂ZrCl₂, es diferente de la morfología observada en las partículas de PEAD obtenidas en las polimerizaciones activadas con el PolyT-2. El blanco, etiquetado como entrada 1, muestra tamaños de partícula grandes de aproximadamente 16 μm con apariencia de vetas de capas separadas, que muestran espacios vacíos entre éstas o porosidades. A diferencia de las microscopías obtenidas para los PEAD 4, 5 y 6 donde se observan partículas con un tamaño promedio de 4 μm , 8 μm y 3 μm respectivamente, con cierto carácter esférico y en las cuales ya no es posible apreciar las vetas, ya que las hojuelas se encuentran más compactas. El hecho de observar partículas más esféricas de baja o nula porosidad y hojuelas

aparentemente comprimidas coincide con los materiales con densidades de masa aparente más elevadas determinadas en estos polímeros.

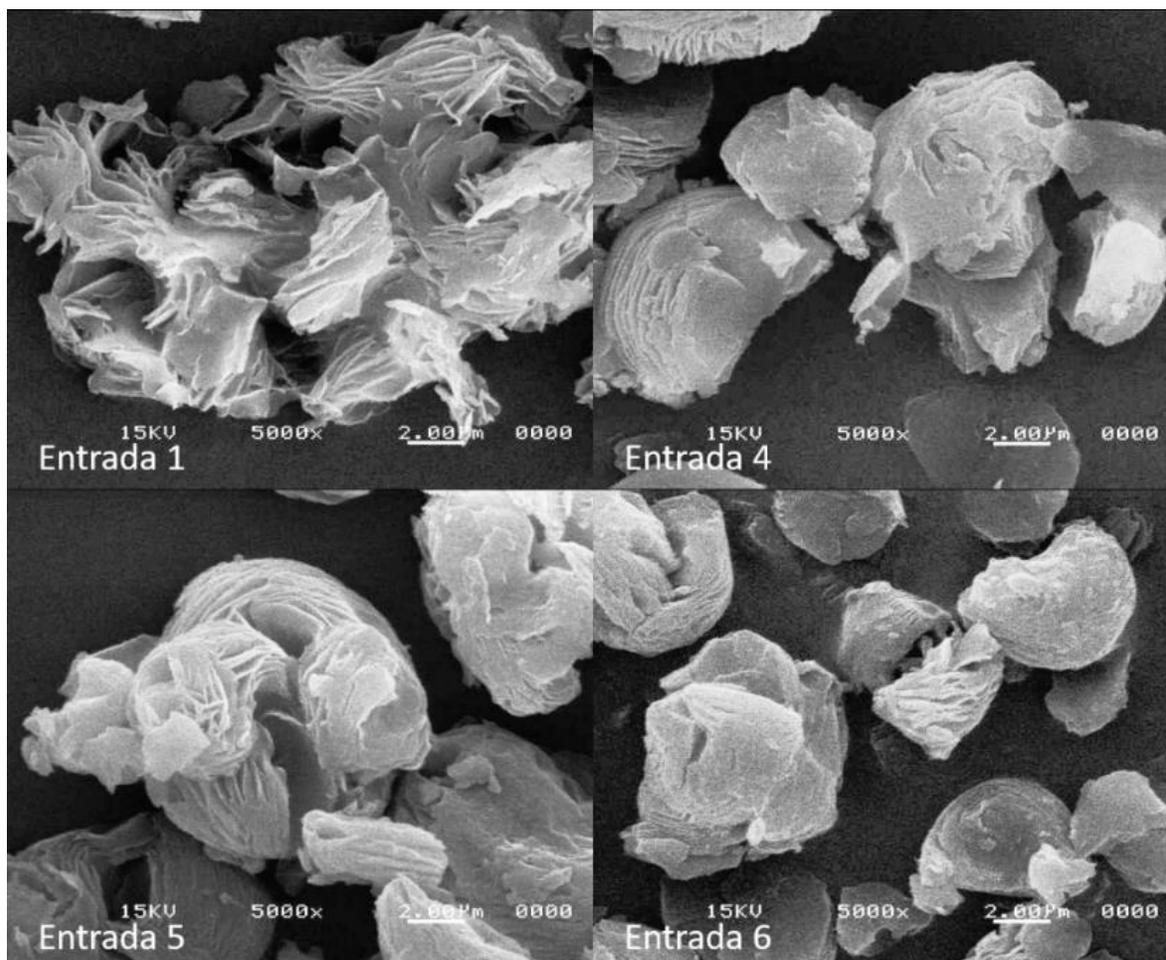


Figura 73. Imágenes SEM a 5000 aumentos para cada uno de los polietilenos obtenidos: blanco (entrada 1), reacción 4, 5 y 6 (entradas 4, 5 y 6).

3.10.2 Sistemas catalíticos $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiloxM}$

La caracterización de los materiales obtenidos con los co-catalizadores siloxanos (SiloxM) se analizó de forma similar a la anterior con los aditivos de PSMA. En la tabla 13 se presentan los valores de interés para cada una de las polimerizaciones llevadas a cabo empleando los co-catalizadores basados en siloxanos.

Tabla 13. Reacciones de polimerización de etileno con $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiloxM}$

Entrada	Co-catalizador	Catalizador	Tipo de siloxano	Al/Zr	Al/O	A (Kg PE molZr ⁻¹ h ⁻¹)	BD (g cm ⁻³)
0	MMAO-12	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	-	800	0	1867	0.23
1	SiloxM-1	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Lineal (OMTS)	800	76	2667	0.22
2	SiloxM-2	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Lineal (HHMTS)	800	76	2333	0.22
3	SiloxM-3	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Lineal (DHMTS)	800	76	2516	0.28
4	SiloxM-4	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Lineal (OHMTS)	800	76	2347	0.38
5	SiloxM-5	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Cíclico (HMCPS)	800	76	2833	0.39
6	SiloxM-6	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Cíclico (EMCPS)	800	76	3000	0.34
7	SiloxM-7	$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Cíclico (OMCPS)	800	76	2366	0.30

[Zr] = 1.40×10^{-4} mol L⁻¹, T = 75 °C, P_{C₂} = 42 psi, tiempo de polimerización

De la tabla se deduce claramente que todos los sistemas catalíticos que incluyen a los siloxanos son mucho más activos que la polimerización en solución en ausencia de estas especies (entrada 0), por lo que en principio los siloxanos podrían ser considerados como aditivos para el mejoramiento de la actividad. Respecto a las densidades de masa aparente obtenidas, parece existir una relación entre el peso molecular del siloxano y la BD tal como se discutió en la sección 3.9. Este hecho también se evidencia en las reacciones de polimerización con PolyT-2 en donde efectivamente, la presencia del polímero (PSMA) conduce a materiales con mejores BD.

En cuanto al consumo de etileno, se puede apreciar en la figura 74 que todas las reacciones tienen una tendencia a continuar consumiendo incluso por encima de una hora de reacción, a diferencia del blanco el cuál rápidamente cae en consumo y al cabo de una hora presenta el más bajo de todos los sistemas evaluados. Otra característica relevante en esta comparación son los tiempos de inducción los cuales tienen la misma tendencia y son muy parecidos en casi todas las reacciones donde el consumo es prácticamente inmediato.

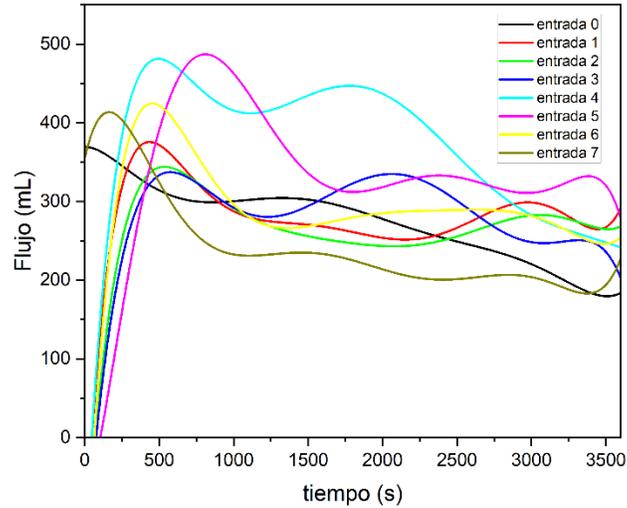


Figura 74. Perfil de consumo de etileno para las polimerizaciones con SiloxM como co-catalizador.

Al igual que en reacciones de polimerización anteriores, se pueden identificar al menos tres regímenes de consumo diferentes a lo largo del tiempo de reacción. En todos los casos, la primera etapa de consumo que se encuentra relacionada con la iniciación suele ser la más rápida y exotérmica, pudiendo detectarse hasta +12 °C de diferencia dentro del reactor respecto a la temperatura del baño. Las curvas de consumo para los siloxanos lineales poseen características similares mientras que en las de los siloxanos cíclicos si existen diferencias notables. La entrada 7 por ejemplo, presenta el perfil de consumo más bajo de toda la serie lo cual está relacionado con tasas de difusión bajas debido al peso molecular del siloxano (1565 g mol^{-1}). Según las observaciones experimentales puede generalizarse que, a mayor peso molecular del aditivo como co-catalizador, se generará mejor densidad de masa aparente pero menores actividades, por lo tanto, tal como se predijo en los cálculos computacionales, la mejor relación actividad/BD la provee el SiloxM-6, que es el co-catalizador basado en MMAO-12 y EMCPs.

A continuación, se presentan las distribuciones de peso molecular (figura 75) determinadas para cada polietileno obtenido con los co-catalizadores siloxanos.

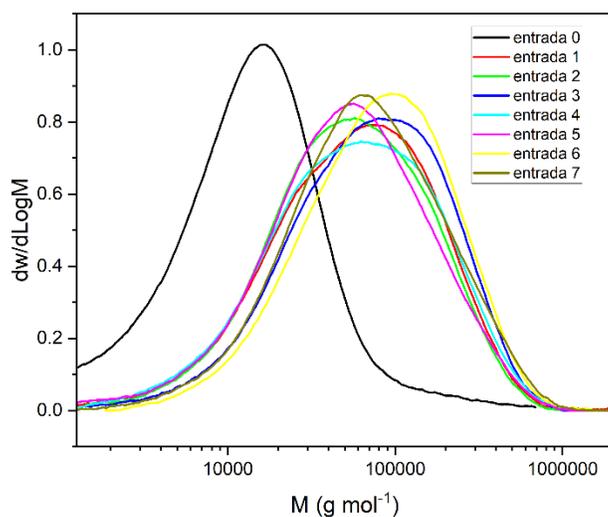


Figura 75. Distribución de pesos moleculares para los polietilenos sintetizados con SiloxM como co-catalizadores.

De esta última gráfica en la comparación de los cromatogramas, puede notarse que el uso de siloxanos provee más altos pesos moleculares. En cuanto a las polidispersidades, aunque tienden a ser mayores con el uso de los co-catalizadores SiloxM, todas las reacciones poseen valores típicos de la polimerización por coordinación. La tabla 14 resume cada una de las propiedades de estos materiales.

Tabla 14. Pesos moleculares para los polietilenos obtenidos con SiloxM como co-catalizadores.

PEAD (Reacción)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_v (g/mol)	\bar{D}
0	15,459	40,357	84,148	101,681	2.6
1	27,486	96,658	231,214	485,354	3.5
2	27,944	88,950	196,107	319,249	3.2
3	34,642	111,128	227,227	349,943	3.2
4	27,173	98,319	224,056	362,313	3.6
5	25,945	89,210	210,372	356,847	3.4
6	43,539	121,825	250,124	416,607	2.8
7	35,513	110,113	251,247	422,674	3.1

De todos los materiales obtenidos con los diferentes co-catalizadores de siloxanos, resalta el de la entrada 6, que corresponde al siloxano EMCPS, el cual provee los más altos pesos moleculares y una polidispersidad relativamente cerrada. Lo anterior correlaciona de buena manera con la alta actividad observada ($3000 \text{ Kg PE mol Zr}^{-1} \text{ h}^{-1}$) y con las predicciones realizadas mediante cálculos computacionales.

En la figura 76 se observa la T_m alrededor de los $134 \text{ }^\circ\text{C}$, que es característica del PEAD, lo cual confirma la identidad de cada uno de los materiales sintetizados. Los flujos de calor requeridos para la fusión de los polímeros obtenidos también son muy similares a los del blanco (sin siloxanos, entrada 0, tabla 13) y sólo se observa un ligero ensanchamiento de las curvas de fusión y cristalización, probablemente debido a la presencia de los residuos de los siloxanos en las cadenas de HDPE.

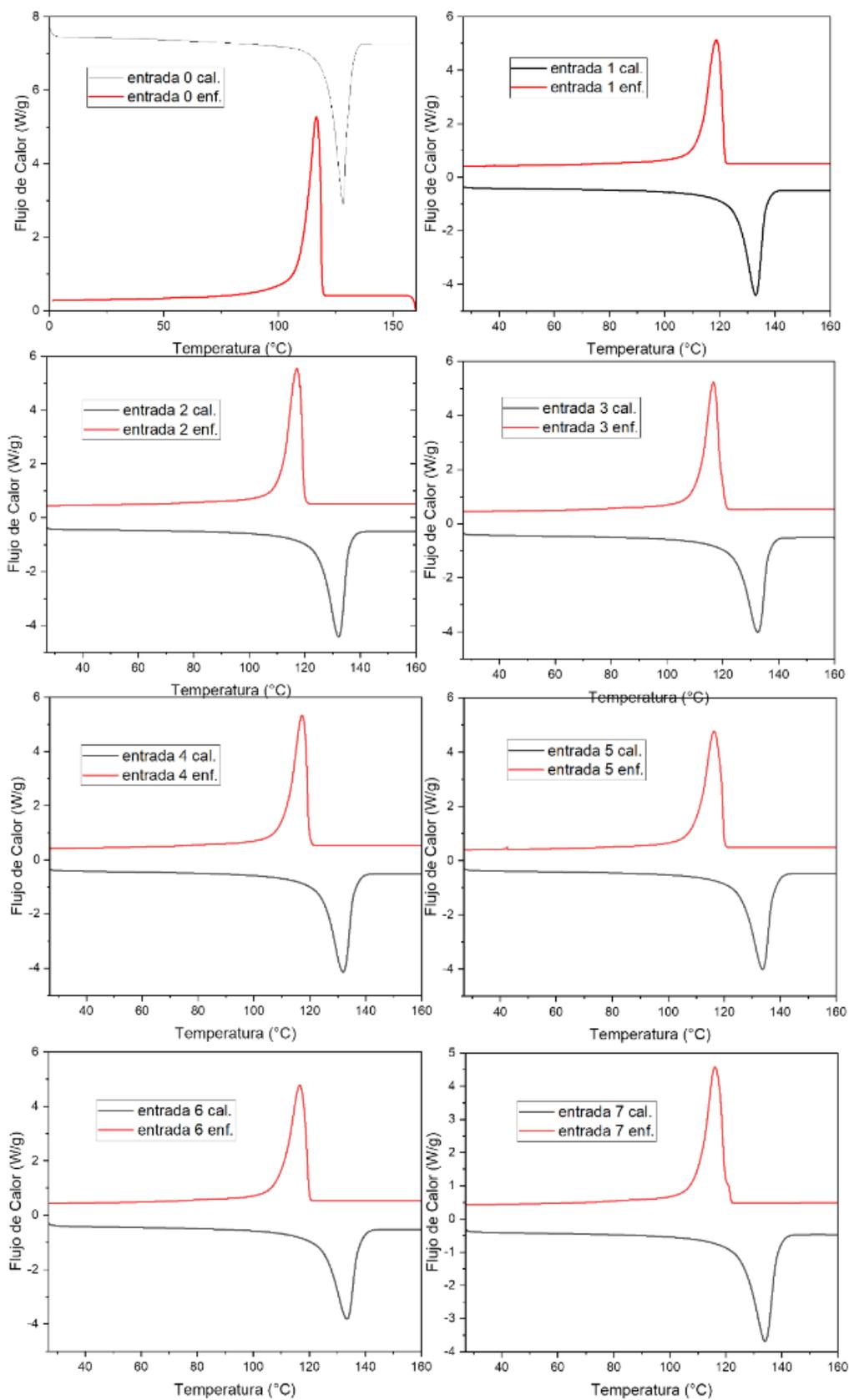


Figura 76. Termogramas de DSC de los polietilenos obtenidos con SiloxM como co-catalizador.

En lo respectivo a las densidades de masa aparente y su morfología, en las siguientes imágenes (figura 77) se presentan las micrografías con aumentos de 5000x para cada uno de los polietilenos obtenidos con los co-catalizadores SiloxM. De la misma manera que para los polietilenos obtenidos usando PolyT-2 como co-catalizador, se pueden agrupar aquellos materiales con menores densidades de masa aparente a saber: entradas 0, 1, 2 y 3. Estos materiales comparten la particularidad de poseer intersticios vacíos, mientras que el resto demuestra una morfología más compacta o partículas más densas. Asimismo, se entiende que el peso molecular del nano-activador tiene una repercusión directa sobre la densidad de masa aparente, el cual no solo brinda un efecto estabilizante, sino también orden en el crecimiento lamelar de las partículas ^{95,96}.

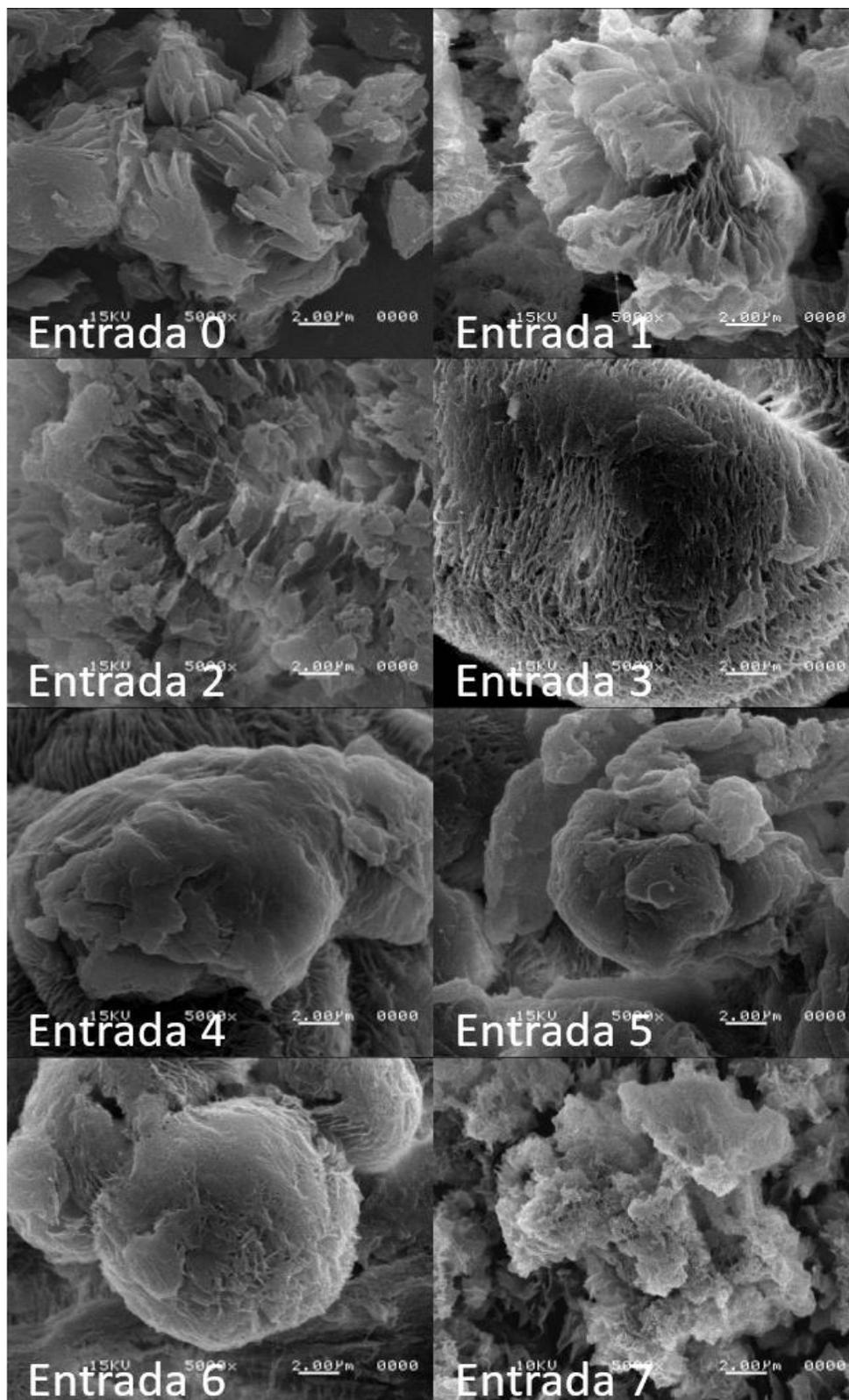


Figura 77. Micrografías a 5000x aumentos para los polietilenos obtenidos con el sistema catalítico $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiloxM}$, utilizando los diferentes co-catalizadores sintetizados en este trabajo.

En comparación con los co-catalizadores estabilizados con PSMA (PolyT), los co-catalizadores basados en compuestos siloxanos (SiloxM) mostraron mejores actividades catalíticas, lo que puede atribuirse a una mejor estabilización debido al tipo de grupos donadores de oxígeno (Si-O) los cuales favorecen la ionización del TMA asociado al MMAO-12 formando las especies Me_2Al^+ en mayor proporción, las cuales son las principales responsables del efecto de activación de los metallocenos^{55,74}.

3.10.3 Sistemas catalíticos AlZrH/SiloxM

Los resultados anteriores mostraron que los compuesto siloxanos presentaron buenas propiedades como co-catalizadores en la activación del circonoceno clásico $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, mostrando además la obtención de polietilenos de alto peso molecular, dispersidad cerrada y densidades de masa aparente (BD) similares a los catalizadores heterogenizados en compuestos inorgánicos. Con base en estos resultados, se probó un circonoceno de mayor reactividad, sintetizado a partir del complejo tradicional, el cual es un compuesto heterobimetálico de Zr y Al, que contiene ligandos lábiles basados en hidruros puente y terminales. Los aluminohidruros de circonocenos reportados en este grupo de investigación desde 1997⁹⁷, mostraron ser un 30 % más activos que los circonocenos tradicionales. Su síntesis implica un paso más de reacción, sin embargo, representan una opción como sistema catalítico original para la obtención de poliolefinas lineales con altos pesos moleculares y dispersidades controladas. Por lo anterior, para finalizar con los estudios de los co-catalizadores se decidió probarlos con este tipo de complejos, los cuales son más activos, pero por otro lado bajo ciertas condiciones pueden ser más inestables por la alta sensibilidad de sus enlaces hidruros.

Los sistemas catalíticos basados en aluminohidruros de circonocenos y siloxanos se probaron en reacciones de polimerización de etileno en condiciones análogas a las anteriores, sin embargo, debido a la alta reactividad de los hidruros frente a trazas de humedad y oxígeno, fue necesario el uso de un agente purificante o *scavenger* (por su definición en inglés) del medio de reacción, como es el tri-isobutilaluminio o TiBA. La activación del aluminohidruro de $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$, se evaluó con todos los co-catalizadores siloxanos SiloxM, estudiados en este trabajo. En general se observaron actividades inferiores en comparación con las polimerizaciones llevadas a cabo con el circonoceno clásico $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (Tabla 13), así como densidades de masa aparente menores al promedio. En la tabla 15 se resumen dichos resultados.

Tabla 15. Resultados para la polimerización de etileno usando el sistema AlZrH/SiloxM.

Entrada	Co-catalizador	Catalizador	Tipo de siloxano	Al/Zr	Al/O	P (Kg PE molZr ⁻¹ h ⁻¹)	BD (g cm ⁻³)
0	MMAO-12	AlZrH	-	800	0	1689	0.19
1	SiloxM-1	AlZrH	Lineal (OMTS)	800	76	1294	0.23
2	SiloxM-2	AlZrH	Lineal (HHMTS)	800	76	809	0.08
3	SiloxM-3	AlZrH	Lineal (DHMTS)	800	76	1391	0.19
4	SiloxM-4	AlZrH	Lineal (OHMTS)	800	76	1133	0.13
5	SiloxM-5	AlZrH	Cíclico (HMCPS)	800	76	1140	0.14
6	SiloxM-6	AlZrH	Cíclico (EMCPS)	800	76	1274	0.19
7	SiloxM-7	AlZrH	Cíclico (OMCPS)	800	76	1193	0.12

[Zr] = 1.56×10^{-4} mol L⁻¹, T = 75 °C, P_{C₂} = 42 psi, tiempo de polimerización

De la tabla 15 es posible deducir que la presencia de los siloxanos disminuye la actividad de estos sistemas catalíticos, por lo que, en una prueba puntual, se realizó la adición de un exceso de OMTS (10 %mol) y se corroboró que no existe actividad. La razón de este resultado se atribuye a la mayor sensibilidad de estos complejos heterobimetálicos que contienen ligandos hidruros puenteados y terminales, los cuales son más susceptibles a la oxidación por parte de los oxígenos contenidos en los grupos siloxanos, en comparación con el circonoceno clásico. La naturaleza oxofílica del centro metálico se ve incrementada por la presencia de ligantes menos estables, lo que conduce probablemente, a un aducto de Lewis, en donde una parte del siloxano tiene preferencia por permanecer coordinado al circonio(IV). También se establece que, en todos los casos, las densidades de masa aparente son comparables a las del blanco (entrada 0) por lo que este sistema no presenta las ventajas que sí se obtuvieron con los otros sistemas en estudio.

En la figura 78, se muestran los perfiles de consumo de monómero para cada una de las reacciones activadas con los co-catalizadores SiloxM.

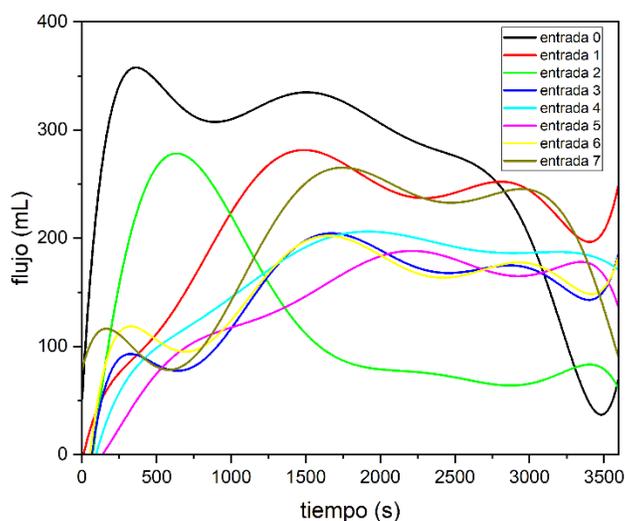


Figura 78. Perfil de consumo de etileno para las polimerizaciones con aluminohidruro y SiloxM.

Los perfiles de consumo son bastante variables debido a que las interacciones entre siloxanos y circonio(IV) no son del mismo tipo en todos los casos, pero comparados con el blanco, activado únicamente con MMAO-12 (sin siloxanos) la etapa de iniciación muestra curvas con pendientes más pronunciadas lo que indica menor actividad catalítica. Después de unos minutos, algunos de los sistemas mostraron ser estables al mantener un nivel constante de consumo (etapa de propagación, a diferencia del blanco). Claramente se observa, como ya se había mencionado, que en ningún caso los consumos fueron superiores al del blanco (entrada 0). Desde este punto de vista, este sistema catalítico fue afectado por el exceso de grupos siloxanos, sin embargo, una parte del sistema catalítico logró estabilizarse en las partículas del co-catalizador, ya que los polietilenos obtenidos son de alto peso molecular y dispersidades angostas, similares a la dispersidad del blanco. La figura 79 muestra los cromatogramas de GPC, donde se observa la curva del blanco claramente desplazada hacia menores pesos moleculares, en comparación con los polietilenos obtenidos con los co-catalizadores SiloxM, sin embargo, la amplitud de todas las curvas es muy similar comparadas con la correspondiente del blanco.

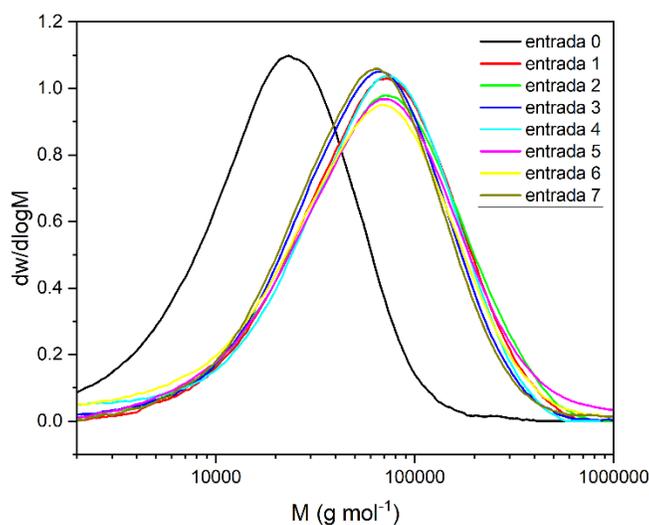


Figura 79. Distribución de pesos moleculares para los polietilenos sintetizados con el sistema AlZrH/SiloxM.

Tabla 16. Pesos moleculares para los polietilenos sintetizados con el sistema $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/\text{SiloxM}$ (AlZrH/SiloxM).

PEAD (entrada)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_v (g/mol)	\bar{D}
0	12,476	28,144	50,028	50,377	2.2
1	37,593	88,525	162,555	152,321	2.3
2	35,262	92,818	179,094	167,248	2.6
3	31,526	79,738	152,494	141,280	2.5
4	24,803	82,370	146,618	138,407	3.3
5	34,165	102,100	266,939	237,403	3.0
6	22,511	85,089	184,903	169,678	3.8
7	32,568	79,895	173,819	156,639	2.4

En la tabla 16, se muestran los datos de los pesos moleculares para los sistemas $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/\text{SiloxM}$. En general se observa que este sistema catalítico induce polidispersidades más bajas que para casos anteriores del sistema tradicional, sin embargo, tal como lo demuestran los datos el blanco, esta propiedad la confiere el catalizador en sí y no los co-catalizadores. Es común observar este fenómeno de control de la dispersidad cuando se utilizan catalizadores con mayor impedimento estérico, ya que con esto se generan sitios activos más homogéneos a lo largo de toda la reacción, específicamente en la etapa de crecimiento de cadenas estableciéndose un “control” en el desarrollo de las cadenas poliméricas⁹⁸. Cabe señalar que los ligantes hidruros no tienen un volumen significativo, sin embargo, el átomo de Al, puede ser el responsable del mayor efecto estérico en los aluminohidruros. En cuanto al tamaño de los pesos moleculares, se observó

que la adición de siloxanos aumenta considerablemente el peso molecular de los materiales debido a la estabilidad de la fracción del sistema catalítico que sigue activo.

La caracterización térmica de los polietilenos sintetizados con los sistemas $n\text{-BuCp}_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2/\text{SiloxM}$ (figura 80) como era de esperarse, indica que todos los materiales presentan valores de temperaturas de fusión y de cristalización características de polietileno de alta densidad, con una T_m promedio de $135\text{ }^\circ\text{C}$ para todas las muestras, similares a las correspondientes T_m y T_c del blanco.

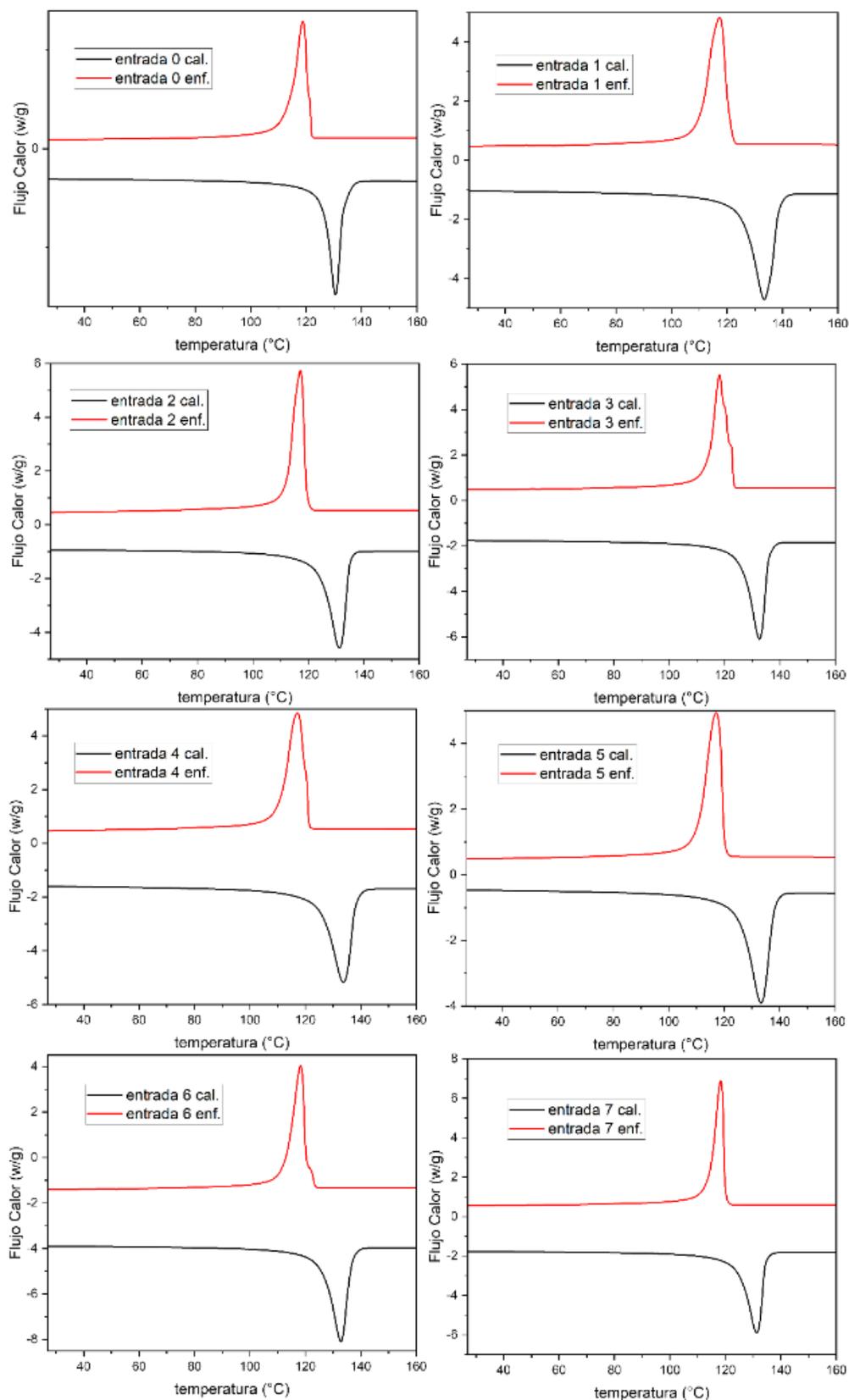


Figura 80. Termogramas de DSC para los polietilenos sintetizados a partir del sistema catalítico AlZrH/SiloxM.

Las densidades masa aparente de los polietilenos sintetizados por esta vía fueron en general pobres si se les compara tanto con los ensayos de polimerización anteriores como con estándares industriales⁹⁹. Como se discutió en secciones anteriores, la densidad de masa aparente se relaciona directamente con la morfología del sistema catalítico, es decir, en fase homogénea, generalmente se obtienen densidades de masa aparente bajas, debido a que todo el sistema catalítico está en solución y no contiene partículas que actúen como centros de nucleación. En este caso, la heterogenización del sistema con siloxanos puede verse interrumpida por la desactivación de una parte del aluminohidruro de circonoceno.

En la figura 81 se presentan las micrografías de SEM de los polietilenos obtenidos con los aluminohidruros de circonocenos activados con los co-catalizadores de silicio, las cuales revelan nuevamente la presencia de intersticios o huecos entre las capas de los materiales lo cual se traduce macroscópicamente como bajas densidades de masa aparente y menor calidad en la morfología del polímero (partículas no densas). Para el caso de la entrada 0, la partícula se observa con consistencia similar al resto, donde las hojuelas o capas de polímero se encuentran un poco más compactas, sin embargo, la formación de intersticios es evidente. En el resto de los materiales la separación de las capas y huecos intersticiales es un poco más evidente, lo que coincide con la tendencia observada de menores densidades de masa aparente.

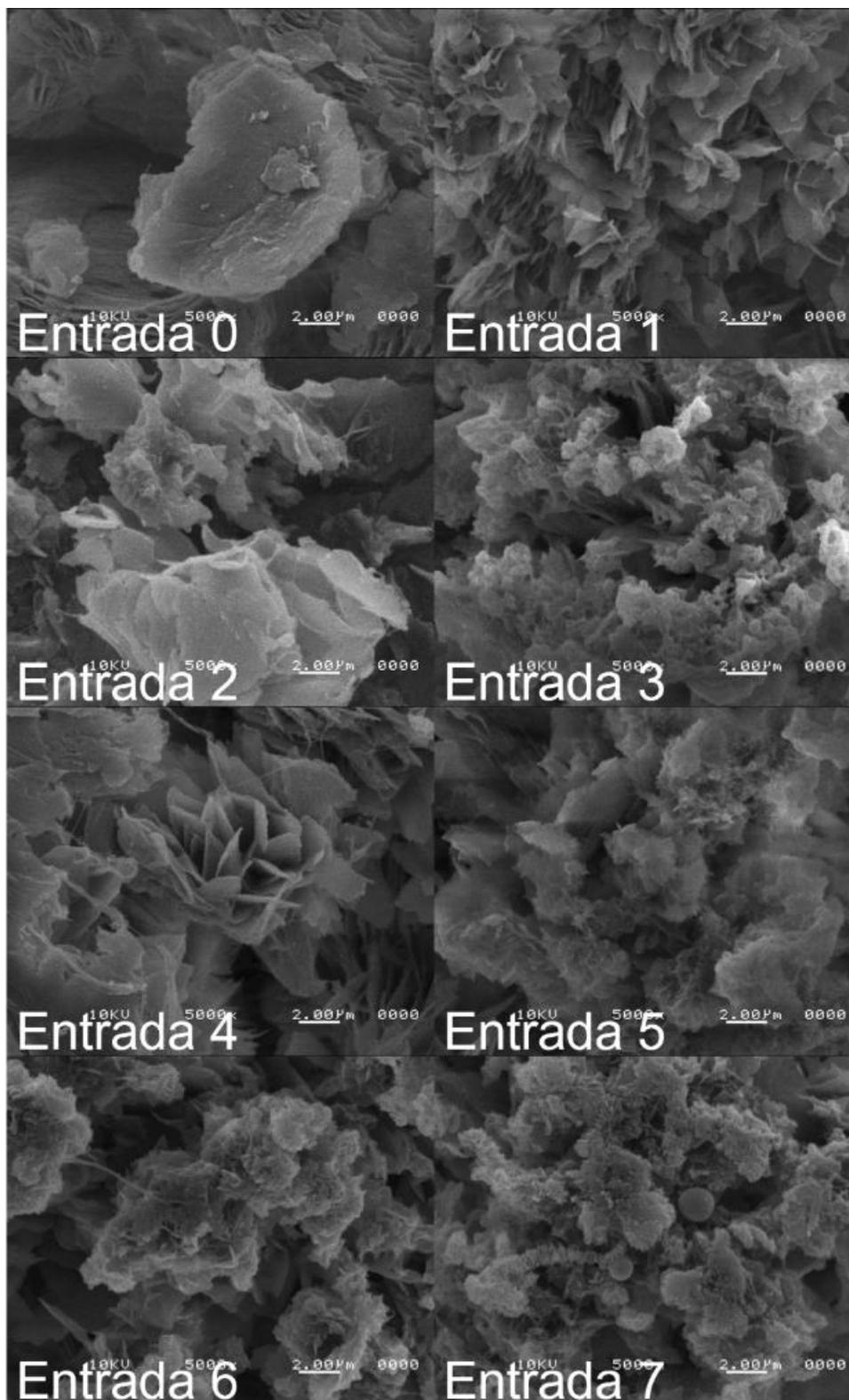


Figura 81. Micrografías con 5000x aumentos para los polietilenos sintetizados con aluminohidruro de circonoceno y SiloxM.

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se desarrollaron varias estrategias para optimizar el proceso de activación de diferentes tipos de circonocenos en polimerizaciones por coordinación de etileno, enfocados en la estabilización o heterogenización de los co-catalizadores de aluminoxanos. En este sentido, se plantearon dos aproximaciones diferentes en cuanto al uso de aditivos para estabilizar el MMAO-12. Una de las opciones consistió en heterogenizar o soportar el co-catalizador MMAO-12 en un polímero como el PSMA de peso molecular controlado, que contenga además grupos débilmente coordinantes como los grupos ésteres. Otra alternativa fue el uso de siloxanos lineales y/o cíclicos, los cuales contienen grupos Si-O, similares a los contenidos en la sílice porosa, compuesto inorgánico generalmente usado como soporte en sistemas comerciales. En ambos casos se obtuvieron resultados satisfactorios, aunque de manera general se puede establecer que la actividad del sistema catalítico lleva una relación inversa con respecto a la densidad de masa aparente (morfología) de los polietilenos obtenidos, la cual debe ser estudiada en más detalle.

Utilizando el PSMA fue posible sintetizar un nano co-catalizador de aproximadamente 28 nm, el cual fue caracterizado mediante diferentes técnicas espectroscópicas, demostrando las interacciones coordinativas entre TMA/PSMA y los puentes metilo formados entre TMA/MMAO-12. Con este sistema denominado PolyT-2, se activó el $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, produciendo PEAD con densidades de masa aparente de hasta 0.43 g cm^{-3} . La actividad promedio de este catalizador se ubicó por encima de los $1800 \text{ Kg PE molZr}^{-1} \text{ h}^{-1}$, teniendo como ventaja principal la reducción de MMAO-12 en la activación de la polimerización, utilizando relaciones de Al/Zr de 600, a diferencia de las reportadas Al/Zr arriba de 2000. Además, a través de este método de activación se prescindió del uso de sustancias purificadoras o *scavengers* como el TiBA, generalmente utilizadas en los procedimientos estándares de polimerizaciones con metallocenos, pero que tienen la desventaja de generar residuos de Al en los polímeros. El uso de un disolvente de baja polaridad, como la mezcla de hexanos, fue fundamental para lograr la heterogenización y estabilización del sistema catalítico, y generar los nano co-catalizadores, puesto que ligeras variaciones en las componentes π del solvente conducen a diversos tamaños de partícula o incluso la solubilidad total, en cuyo caso se elimina el efecto deseado.

La técnica DOSY- ^1H , probó ser de suma utilidad en el análisis de muestras que no pueden ser purificadas o aisladas y que además son de alta sensibilidad al aire y la humedad, como es el caso de los co-catalizadores en estudio. Esta técnica también permitió identificar la formación de enlaces

dativos coordinados, demostrando los tipos de interacciones entre los aditivos (PSMA y compuestos de siloxanos) con los compuestos de aluminio (TMA y MMAO-12).

Se desarrolló una metodología de síntesis y purificación de nuevos compuestos siloxanos lineales y cíclicos mediante hidrosililación catalítica utilizando el catalizador de Karstedt, modificando el método reportado. En este procedimiento se estableció un orden de adición específico de los reactivos, de forma que pueden sintetizarse siloxanos cíclicos con diferentes grupos alquílicos de forma homogénea o incluso alternada. Con la finalidad de contar con otra alternativa para la estabilización de los co-catalizadores de aluminio, se probaron siete siloxanos, dos de origen comercial y cinco sintetizados en este trabajo (OMTS, HHMTS, DHMTS, OHMTS, HMCPS, EMCPS y OMCPs) utilizados como donadores de oxígeno para favorecer la ionización del TMA asociado al MMAO-12 y formar los co-catalizadores denominados SiloxM. Nuevamente, estos co-catalizadores presentaron ventajas a la hora de realizar reacciones de polimerización de etileno, en condiciones similares a las primeras. En comparación con los co-catalizadores PolyT-2, los co-catalizadores SiloxM presentaron mejores morfologías y actividades catalíticas. Particularmente, el SiloxM-6 probó tener una relación óptima entre la densidad de masa aparente del material obtenido (0.34 g cm^{-3}) y la actividad de $3000 \text{ Kg PE molZr}^{-1} \text{ h}^{-1}$. La evidencia experimental que se obtuvo coincide con las propiedades calculadas *in silico* mediante metodologías semiempíricas y de mecánica molecular. Este tipo de cálculos probaron ser estrategias costo-efectivas para el análisis de propiedades moleculares de especies de alto peso molecular (> 100 átomos) con resultados aceptables en términos termodinámicos y electrónicos.

Finalmente, se determinó que otros catalizadores metallocenos como los aluminohidruros de circonoceno, pese a brindar polidispersidades estrechas, se desactivan fácilmente con trazas de humedad o con proligandos oxigenados, como lo son en este caso los siloxanos. Este hecho disminuyó drásticamente las actividades de los sistemas, además de inhibir la formación de partículas heterogéneas robustas que podrían propiciar mejores densidades de masa aparente. Por lo anterior, se puede concluir que los complejos metallocenos con ligantes muy sensibles a la presencia de oxígenos en los aditivos, como los compuestos aluminohidruros de circonocenos ($(n\text{-BuCp})_2\text{ZrH}_3\text{AlH}_2$) no podrían ser activados mediante este método. A diferencia de los dicloruros circonocenos clásicos ($(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$), complejos organometálicos de mayor estabilidad cinética y termodinámica, los cuales mostraron alta actividad catalítica y la formación de HDPE de alta densidad de masa aparente, al ser activados con los co-catalizadores SiloxM.

Recomendaciones

En aras de perpetuar este trabajo de tesis, a continuación, se resumen algunas consideraciones que puedan ser tomadas a futuro.

Debido a la alta sensibilidad al aire/humedad, así como la tendencia a la gelificación del MAO, el estudio de estas especies por las técnicas pertinentes debe llevarse a cabo de preferencia el mismo día. Asimismo, ya que en todos los casos se presume la formación de sistemas anfitrión-huésped, el estudio de estos mediante RMN en geles es altamente recomendable.

Se sugiere la exploración del PSMA y/o análogos como macroligandos frente a otros centros metálicos con características electrónicas similares al aluminio(III). También se propone el estudio de las diversas morfologías que podría tener el PolyT-2, ya que se conoce que PSMA sufre diferentes tipos de autoensamblaje, de forma que se entienda de mejor manera el porqué de las morfologías observadas en el polietileno.

Debido a la gran cantidad de aplicaciones que pueden tener los siloxanos cíclicos, se propone también la extensión de los métodos de síntesis desarrollados para la obtención de anillos más constreñidos como el D3 y D4 que posteriormente puedan ser utilizados como monómeros polimerizables por apertura de anillo para la síntesis de polisiloxanos ajustables a necesidades específicas.

Referencias

1. Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U., Complessi cristallizzabili contenenti titanio e alluminio cataliticamente attivi nella polimerizzazione dell'etilene. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, *8*, 612-619.
2. Breslow, D. S.; Newburg, N. R., Bis-(cyclopentadienyl)-titanium dichloride —Alkylaluminum complexes as Catalysts for the Polymerization of Ethylene. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79* (18), 5072-5073.
3. Kaminsky, W., Zirconocene catalysts for olefin polymerization. *Catalysis Today* **1994**, *20*, 257-27.
4. Kaminsky, W., Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, (9), 1413-1418.
5. Kaminsky, W., Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization. *Science and Technology in Catalysis* **1999**, *1*.
6. Boor, J., 1 - Highlights of Ziegler–Natta Catalysts and Polymerizations. In *Ziegler–Natta Catalysts Polymerizations*, Boor, J., Ed. Academic Press: 1979; pp 1-18.
7. Meunier, P.; Pirio, N., Zirconium & Hafnium: Organometallic Chemistry Based in part on the article Zirconium & Hafnium: Organometallic Chemistry by Bernard Gautheron, Roland Broussier, & Philippe Meunier which appeared in the Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006.
8. Mason, M. R., Aluminum: Organometallic Chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2016; pp 1-26.
9. Ghiotto, F.; Pateraki, C.; Tanskanen, J.; Severn, J. R.; Luehmann, N.; Kusmin, A.; Stellbrink, J.; Linnolahti, M.; Bochmann, M., Probing the Structure of Methylalumoxane (MAO) by a Combined Chemical, Spectroscopic, Neutron Scattering, and Computational Approach. *Organometallics* **2013**, *32* (11), 3354-3362.
10. Zurek, E.; Ziegler, T., Theoretical studies of the structure and function of MAO (methylaluminoxane). *Progress in Polymer Science* **2004**, *29* (2), 107-148.
11. Costa, F., Study of the catalytic species metallocene/MAO and metallocene/TMA by cyclic voltammetry. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *211* (1-2), 67-72.
12. Linnolahti, M.; Collins, S., Formation, Structure, and Composition of Methylaluminoxane. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (23), 3369-3374.
13. Allegra, G., Discussion on the Mechanism of Polymerization of alpha-Olefins with ZIEGLER-NATTA Catalyst. *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *145* (3668), 235-246.
14. Jiang, Y.; Huang, J.; Dai, W.; Hunger, M., Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts. *Solid State Nucl Magn Reson* **2011**, *39* (3-4), 116-41.
15. Kaminsky, W., Arndt, M., 17. Mechanism of the First Steps of the Isotactic Polymerization with Metallocene Catalysts. 1994; pp 179-192.
16. Kaminsky, W., Bark, A., Däke, I., 31. Polymerization of Cyclic Olefins with Homogeneous Catalysts. In *Catalytic Olefin Polymerization, Proceedings of the International Symposium on Recent Developments in Olefin Polymerization Catalysts*, 1990; pp 425-438.
17. Zhang, Q.-Y.; Zhao, L., Chiral metal cluster and nanocluster complexes and their application in asymmetric catalysis. *Tetrahedron Letters* **2018**, *59* (4), 310-316.
18. Unnikrishnan, P.; Srinivas, D., Heterogeneous Catalysis. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 2016; pp 41-111.

19. Estrada-Ramirez A. N., V. H. C., Vitz J., Díaz-Barriga E., Peralta-Rodriguez R., Schubert U. S., Guerrero-Sánchez C., Pérez-Camacho O., Poly(n-alkyl methacrylate)s as Metallocene Catalyst Supports in Nonpolar Media. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2019**, *220* (19).
20. Estrada-Ramirez, A. N. Soportes poliméricos para catalizadores metallocenos y su aplicación en la polimerización de etileno y α -olefinas en "slurry". CIQA, Saltillo, México, 2017.
21. Charles, R.; González-Hernández, R.; Morales, E.; Revilla, J.; Elizalde, L. E.; Cadenas, G.; Pérez-Camacho, O.; Collins, S., Novel supported catalysts for ethylene polymerization based on aluminohydride-zirconocene complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *307* (1-2), 98-104.
22. Wang, X.; Li, Z.; Han, X.; Han, Z.; Bai, Y., Highly tunable porous organic polymer (POP) supports for metallocene-based ethylene polymerization. *Applied Surface Science* **2017**, *420*, 496-503.
23. Ki-Soo Lee, C.-G. O., Jin-Heong Yim, Son-Ki Ihm, Characteristics of zirconocene catalysts supported on Al-MCM-41 for ethylene polymerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *159*, 301-308.
24. Ventura-Hunter, C. Estabilización de metallocenos en sistemas poli(alquilmecacrilatos)/MAO para la polimerización de etileno. CIQA, Saltillo, 2017.
25. Faivre, J.; Shrestha, B. R.; Xie, G.; Olszewski, M.; Adibnia, V.; Moldovan, F.; Montembault, A.; Sudre, G.; Delair, T.; David, L.; Matyjaszewski, K.; Banquy, X., Intermolecular Interactions between Bottlebrush Polymers Boost the Protection of Surfaces against Frictional Wear. *Chemistry of Materials* **2018**, *30* (12), 4140-4149.
26. Börner H. G., B. K., Matyjaszewski K., Synthesis of Molecular Brushes with Block Copolymer Side Chains Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2001**, *4375-4383*, 4375-4383.
27. Mukumoto, K.; Li, Y.; Nese, A.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K., Synthesis and Characterization of Molecular Bottlebrushes Prepared by Iron-Based ATRP. *Macromolecules* **2012**, *45* (23), 9243-9249.
28. Nese, A.; Mosnáček, J.; Juhari, A.; Yoon, J. A.; Koynov, K.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K., Synthesis, Characterization, and Properties of Starlike Poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) Block Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (3), 1227-1235.
29. Shuhui Qin, J. S., Jeffrey Pyun, Shijun Jia, Tomasz Kowalewski, and; Matyjaszewski, K., Synthesis of Block, Statistical, and Gradient Copolymers from Octadecyl (Meth)acrylates Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8969-8977.
30. Xie, G.; Martinez, M. R.; Olszewski, M.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K., Molecular Bottlebrushes as Novel Materials. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (1), 27-54.
31. Moad, G.; Keddie, D.; Guerrero-Sanchez, C.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Advances in Switchable RAFT Polymerization. *Macromolecular Symposia* **2015**, *350* (1), 34-42.
32. Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E., Effects of polydispersity in the end-grafted polymer brush. *Macromolecules* **1989**, *22* (2), 853-861.
33. Online, D. Dimethicone: Uses, Interactions, Mechanism of Action. <https://go.drugbank.com/drugs/DB11074> (accessed 22/07/2021).
34. Blanco, I., Siloxane-Based Polymers. *Polymers (Basel)* **2018**, (Special Issue), 1-175.
35. Ryan, K. J.; Lupton, K. E.; Pape, P. G.; John, V. B., Ultra-high-molecular-weight functional siloxane additives in polymers. Effects on processing and properties. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2000**, *6* (1), 7-19.
36. Sangermano, M.; Bongiovanni, R.; Malucelli, G.; Roppolo, I.; Priola, A., Siloxane additive as modifier in cationic UV curable coatings. *Progress in Organic Coatings* **2006**, *57* (1), 44-49.

37. Rahimi, A.; Stafslie, S. J.; Vanderwal, L.; Finlay, J. A.; Clare, A. S.; Webster, D. C., Amphiphilic zwitterionic-PDMS-based surface-modifying additives to tune fouling-release of siloxane-polyurethane marine coatings. *Progress in Organic Coatings* **2020**, *149*, 105931.
38. Mansouri, J.; Truong, V. K.; Maclaughlin, S.; Mainwaring, D. E.; Moad, G.; Dagley, I. J.; Ivanova, E. P.; Crawford, R. J.; Chen, V., Polymerization-Induced Phase Segregation and Self-Assembly of Siloxane Additives to Provide Thermoset Coatings with a Defined Surface Topology and Biocidal and Self-Cleaning Properties. *Nanomaterials* **2019**, *9* (11), 1610.
39. Chojnowski, J., Kinetically controlled siloxane ring-opening polymerization. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1991**, *1* (3), 299-323.
40. McGrath, J. E., Ring-Opening Polymerization: Introduction. In *Ring-Opening Polymerization*, American Chemical Society: 1985; Vol. 286, pp 1-22.
41. Sutar, A. K.; Maharana, T.; Dutta, S.; Chen, C. T.; Lin, C. C., Ring-opening polymerization by lithium catalysts: an overview. *Chem Soc Rev* **2010**, *39* (5), 1724-46.
42. Köhler, T.; Gutacker, A.; Mejía, E., Industrial synthesis of reactive silicones: reaction mechanisms and processes. *Organic Chemistry Frontiers* **2020**, *7* (24), 4108-4120.
43. Lewis, L. N.; Lewis, N., Platinum-catalyzed hydrosilylation - colloid formation as the essential step. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108* (23), 7228-7231.
44. Lewis, L. N.; Uriarte, R. J., Hydrosilylation catalyzed by metal colloids: a relative activity study. *Organometallics* **1990**, *9* (3), 621-625.
45. Larry N. Lewis, J. S., Yan Gao, Robert E. Colborn and Gudrun Hutchins, Platinum catalysts used in the silicones industry their synthesis and activity in hydrosilylation. *Platinum Metals Reviews* **1997**, *41* (2), 66-75.
46. Steffanut P., O. J. A., DeCian A., Fisher J., Efficient Homogeneous Hydrosilylation of Olefins by Use of Complexes of PtO with Selected Electron-Deficient Olefins as Ligands. *Chemical European Journal* **1998**, *4* (10), 2008-2017.
47. Tondreau, A. M.; Atienza, C. C.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G.; Chirik, P. J., Iron catalysts for selective anti-Markovnikov alkene hydrosilylation using tertiary silanes. *Science* **2012**, *335* (6068), 567-70.
48. Sun, J.; Deng, L., Cobalt Complex-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *ACS Catalysis* **2015**, *6* (1), 290-300.
49. Nakajima, Y.; Shimada, S., Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives. *RSC Advances* **2015**, *5* (26), 20603-20616.
50. Chen, L.; Ali, I. S.; Sterbinsky, G. E.; Gamler, J. T. L.; Skrabalak, S. E.; Tait, S. L., Alkene Hydrosilylation on Oxide-Supported Pt-Ligand Single-Site Catalysts. *ChemCatChem* **2019**, *11* (12), 2843-2854.
51. Sangokoya, S. A. Heterogeneous methylaluminumoxane catalyst system. 1994.
52. Sangokoya, S. A. Hydrocarbylsiloxy-aluminumoxane compositions. 1998.
53. Sangokoya, S. A. Liquid Clathrate Aluminumoxane Compositions as Co-catalysts with Transition Metal Catalyst Compounds. 1999.
54. Sangokoya, S. A. Dimethylaluminum Methaluminumoxanate. 2003.
55. Sangokoya S. A., L. L., Wu X., Diefenbach S. P., Kneale B. Aluminumoxane Catalyst Activators Derived from Dialkylaluminum Cation Precursor Agents, Processes for Making Same, and Use Thereof in Catalysts and Polymerization of Olefins. 2008.
56. Benkeser, R. A.; Dunny, S.; Li, G. S.; Nerlekar, P. G.; Work, S. D., The addition of trichlorosilane to cyclic olefins. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90* (7), 1871-1875.
57. *Handbook of Polyolefins*. Marcel Dekker, Inc.: New York • Basel, 2000.
58. Fink, J. K., *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics*. Wiley: 2010; Vol. 1.

59. Kaminsky W., B. A., Steiger R. , Stereospecific polymerization by metallocenelaluminoxane catalysts. *Journal of Molecular Catalysis* **1992**, *74*, 109-119.
60. Montagna, M.; Ricci, G.; Leone, G.; Masi, F.; Guidoni, L., The origin of the chemoselectivity in the Cp₂TiCl₂/MAO catalyst for the polymerization of 1,3-butadiene explored by Density Functional Theory. *Materials Today Communications* **2014**, *1* (1-2), 42-47.
61. López-Moya, E.; van Grieken, R.; Carrero, A.; Paredes, B., Influence of stereospecificity and molecular weight on mechanical properties of iso-syndio-polypropylene obtained by combination of metallocene catalysts. *European Polymer Journal* **2017**, *90*, 183-194.
62. Ramachandran, K. I.; Deepa, G.; Namboori, K., *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Springer Berlin Heidelberg: 2008.
63. Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley: 2013.
64. Hinchliffe, A., *Molecular Modelling for Beginners*. Wiley: 2011.
65. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136* (3B), B864-B871.
66. Chemistry, S. C., MOPAC2016. Stewart, J. J. P., Ed. [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net): Colorado Springs, Colorado, 2016.
67. Ustynyuk, L. Y.; Bulychev, B. M., Activation effect of metal chlorides in post-metallocene catalytic systems for ethylene polymerization: A DFT study. *Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, *793*, 160-170.
68. Mercandelli, P.; Sironi, A.; Resconi, L.; Camurati, I., Comparing propene polymerization with 1-butene polymerization catalyzed by MAO-activated C₂- and C₁-symmetric zirconocenes: An experimental and computational study on the influence of olefin size on stereoselectivity. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692* (21), 4784-4791.
69. Hopf A., K. W., Highly syndiotactic polypropene with Cs- symmetric metallocene/MAO catalysts. *Catalysis Communications* **2002**, *3*, 459-464.
70. Belelli P.G., B. M. M., Castellani N.J. , DFT studies of zirconocene/MAO interaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *192*, 9-24.
71. Belelli, P. G.; Castellani, N. J., Counterion and additive effects on ethylene coordination and insertion in metallocene catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *253* (1-2), 52-61.
72. Jitonnom, J.; Meelua, W., Effect of ligand structure in the trimethylene carbonate polymerization by cationic zirconocene catalysts: A “naked model” DFT study. *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *841*, 48-56.
73. Kuklin, M. S.; Virkkunen, V.; Castro, P. M.; Izmer, V. V.; Kononovich, D. S.; Voskoboynikov, A. Z.; Linnolahti, M., Quantitative structure–property relationships in propene polymerization by zirconocenes with a rac-SiMe₂[Ind]₂ based ligand framework. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *412*, 39-46.
74. Imhoff, D. W.; Simeral, L. S.; Blevins, D. R.; Beard, W. R., Determination of Trimethylaluminum and Characterization of Methylaluminoxanes Using Proton NMR. In *Olefin Polymerization*, 1999; pp 177-191.
75. Hayashi, T.; Han, Jin W.; Takeda, A.; Tang, T.; Nohmi, K.; Mukaide, K.; Tsuji, H.; Uozumi, Y., Modification of Chiral Monodentate Phosphine Ligands (MOP) for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Cyclic 1,3-Dienes. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2001**, *343* (3), 279-283.
76. Janiak C., L. K. C. H., Marquardt P. , Alkyl-substituted cyclopentadienyl- and phospholyl-zirconium/MAO catalysts for propene and 1-hexene oligomerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *180*, 43-58.

77. Taketsugu, T.; Gordon, M. S., Dynamic reaction path analysis based on an intrinsic reaction coordinate. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103* (23), 10042-10049.
78. Senftle, T. P.; Hong, S.; Islam, M. M.; Kylasa, S. B.; Zheng, Y.; Shin, Y. K.; Junkermeier, C.; Engel-Herbert, R.; Janik, M. J.; Aktulga, H. M.; Verstraelen, T.; Grama, A.; van Duin, A. C. T., The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials* **2016**, *2* (1).
79. Pasykiewicz S., K. L., Grabowski B. , Reaction of Triethylaluminium with Esters. *Journal of Organometallic Chemistry* **1966**, *8*, 233-238.
80. Nguyen, H. M. T.; Tang, H.-Y.; Huang, W.-F.; Lin, M. C., Mechanisms for reactions of trimethylaluminum with molecular oxygen and water. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1035*, 39-43.
81. Chong, B.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H., Thermolysis of RAFT-Synthesized Poly(Methyl Methacrylate). *Australian Journal of Chemistry* **2006**, *59* (10), 755.
82. Verma, S.; Singh, N., A study of conformation about the aryl C-N bonds in N-aryl imides by dynamic N.M.R. spectroscopy. *Australian Journal of Chemistry* **1976**, *29* (2), 295-300.
83. Zijlstra, H. S.; Harder, S., Methylalumoxane - History, Production, Properties, and Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, *2015* (1), 19-43.
84. Blaakmeer, E. S. M.; van Eck, E. R. H.; Kentgens, A. P. M., The coordinative state of aluminium alkyls in Ziegler-Natta catalysts. *Phys Chem Chem Phys* **2018**, *20* (12), 7974-7988.
85. Kilpatrick, A. F. R.; Buffet, J.-C.; Nørby, P.; Rees, N. H.; Funnell, N. P.; Sripathongnak, S.; O'Hare, D., Synthesis and Characterization of Solid Polymethylaluminoxane: A Bifunctional Activator and Support for Slurry-Phase Ethylene Polymerization. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (20), 7444-7450.
86. Atwood, J. L.; Atwood, J. D., Non-Stoichiometric Liquid Enclosure Compounds ("Liquid Clathrates"). In *Inorganic Compounds with Unusual Properties*, 1976; pp 112-127.
87. Brzezinski, B.; Jarczewski, A.; Olejnik, J.; Schroeder, G., ¹H NMR and FTIR studies of proton transfer reactions from C-acids to proton sponges. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1992**, (12), 2257-2261.
88. Joshi, A.; Collins, S.; Linnolahti, M.; Zijlstra, H. S.; Liles, E.; McIndoe, J. S., Spectroscopic Studies of Synthetic Methylaluminoxane: Structure of Methylaluminoxane Activators. *Chemistry* **2021**.
89. (AIST), N. I. o. A. I. S. a. T. <https://sdb.sdb.db.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=19531> (accessed 18-03).
90. Hunt S. M., G. G. A., Rapid Report Characterization of siloxane residues from polydimethylsiloxane elastomers by MALDI-TOF-MS. *Polymer International* **2000**, *49*, 633 - 635.
91. Stein J., L. L. N., Gao Y., Scott R. A., In Situ Determination of the Active Catalyst in Hydrosilylation Reactions Using Highly Reactive Pt(0) Catalyst Precursors. *Journal of American Chemical Society* **1999**, *121*, 3693-3703.
92. Khuong, K. S.; Jones, W. H.; Pryor, W. A.; Houk, K. N., The Mechanism of the Self-Initiated Thermal Polymerization of Styrene. Theoretical Solution of a Classic Problem. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (4), 1265-1277.
93. Zijlstra, H. S.; Joshi, A.; Linnolahti, M.; Collins, S.; McIndoe, J. S., Interaction of Neutral Donors with Methylaluminoxane. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, *2019* (18), 2346-2355.
94. Klamt, A.; Schüürmann, G., COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, (5), 799-805.

95. Chu, K.-J.; Soares, J. B. P.; Penlidis, A., Polymerization mechanism for in situ supported metallocene catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (3), 462-468.
96. Sarzotti, D. M.; Marshman, D. J.; Ripmeester, W. E.; Soares, J. B. P., A kinetic study of metallocene-catalyzed ethylene polymerization using different aluminoxane cocatalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45* (9), 1677-1690.
97. Kniajanski S., C.-P. G., Pérez-Camacho O., Elizalde-Herrera L. Composición Catalítica para la Polimerización de Alfa-olefinas y dienos conjugados, y Método de Preparación de la Misma. 1997.
98. Brüll, R.; Pasch, H.; Raubenheimer, H. G.; Sanderson, R.; Wahner, U. M., Polymerization of higher linear α -olefins with $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(2\text{-methylbenz[e]indenyl})_2\text{ZrCl}_2$. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (13), 2333-2339.
99. Bulk Density Chart. Anval Valves PVT LTD: anval.net.