

158



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLOS EN LA CIENCIA DE LOS
POLIMEROS INORGANICOS

**TRABAJO MONOGRAFICO
DE ACTUALIZACION**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
TORRES LOPEZ GUSTAVO FERNANDO



MEXICO, D. F.

RECEIVED
LIBRARY OF THE FACULTY OF CHEMISTRY
UNIVERSITY OF MEXICO
279387

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado:

Presidente: Marco Antonio Uresti Maldonado

Vocal: Alberto Alarcón Díaz

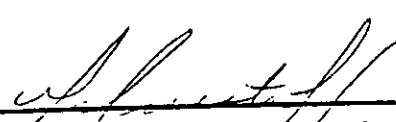
Secretario: Erika Martín Arrieta

1er. Suplente: Minerva Estela Téllez Ortiz

2do. Suplente: Ramón Soto Vázquez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química, Edificio D.



Marco Antonio Uresti Maldonado
Asesor



Torres López Gustavo Fernando
Sustentante

ESTE TRABAJO ESTA DEDICADO :

A mis padres:

José Rito Torres Galván (†) y Florinda López Dorantes

por todo el amor, cariño, comprensión, formación y apoyo brindado.

A mi gran y dulce abuela **Trini**:

por todo lo que representa para mi, con todo mi amor.

A mis hermanos **Francisco y Luis**:

por todos los momentos que hemos compartido.

Al Mtro. **Marco Antonio Uresthi Maldonado**:

por creer en mi y darme toda su confianza y apoyo para la presentación de este trabajo.

Muy especialmente a **Muschi**:

por compartir conmigo grandes momentos y estar a mi lado durante mi vida universitaria (apoyándome a concluir este trabajo), pero principalmente por nuestra *¡GRAN FULPION!*

A mis grandes y mejores amigos **Enrique, Jorge y Víctor**:

Por la gran amistad que hemos establecido, fruto de la estimación y la sinceridad mostrados; que como los vinos mientras más añeja, *mejor*.

¡ DICHOLOS ESTOS 19 AÑOS !

Con gran cariño a **Ricardo**:

por brindarme tu amistad, apoyo y darme cabida en tu corazón; en ti he encontrado a un gran amigo. Gracias por tu apoyo incondicional.

Y finalmente:

¡ A TODA MI FAMILIA !

POR TODO EL APOYO BRINDADO.

**Este Trabajo también está dedicado a la
Memoria de un Gran Amigo, cuya Luz se
apagó en Vispera de ...**

DANIEL ROMO RUIZ (†).

! Descanse en Paz ¡

INDICE

	pág.
Capítulo 1	
Introducción	1
Antecedentes	2
Capítulo 2	
2.1 Química de los Fosfazenos y Heterofosfazenos	10
2.2 Polifosfazenos - polímeros fosfazénicos -	13
2.3 Policarbofosfazenos: una nueva clase de macromoléculas inorgánicas-orgánicas.....	15
2.4 Metales de Transición y Elementos Representativos en Fosfazenos cíclicos.....	18
Capítulo 3	
Polisiloxanos o Silicones.....	21
Capítulo 4	
Polisilanos.....	27
Capítulo 5	
5.1 Introducción de Polímeros basados en Elementos Representativos	33
5.2 Policarbosilanos	33
5.3 Polímeros a base de Elementos de Grupo 14: Polisilinos y poligerminios Entrecruzados al azar -“Random Network”-	35
5.4 Polímeros Lineales conteniendo Elementos Pesados del grupo 14: Poligermanios y Poliestanatos	38
5.5 Otros Polímeros basados en Elementos Representativos ..	40

	pág.
Capítulo 6	
6.1 Introducción de Polímeros basados en Metales de Transición	44
6.2 Polímeros basados en Metalocenos	
A. Polímeros Basados en Ferrocenos	45
B. Síntesis y Caracterización de Polímeros conteniendo Ferroceno	47
I.- Polímeros de Adición	48
II.- Polímeros de Condensación	50
III.- Polimerización por Apertura de Anillo	55
6.3 Polímeros Organometálicos de anillo-varilla -"Ring-Rod"-	57
6.4 Polímeros con unión Metal-Metal dentro de la Cadena Principal	60
Conclusiones	61
Glosario	62
Bibliografía	65

INTRODUCCION

A pesar del hecho, de que el carbono no es un elemento particularmente abundante en la Tierra ¹, las macromoléculas a base de carbono u "orgánicas" constituyen la base de la vida en nuestro planeta -proteínas-, y las macromoléculas naturales o sintéticas formadas por cadenas de carbono, forman una parte muy importante de la vida moderna ^(1,2).

Los polímeros son macromoléculas de gran aplicación: plásticos, elastómeros, recubrimientos, adhesivos y fibras que se utilizan en diferentes áreas como textiles, llantas para automóvil, discos compactos, materiales de envase y embalaje, partes de electrodomésticos, dispositivos eléctricos, prótesis, etc. ^(1,2)

Desde la Segunda Guerra Mundial los polímeros sintéticos han revolucionado el mundo. Sus aplicaciones amplias y diversas son una muestra de su versatilidad y de su naturaleza única de fabricación. En las últimas dos décadas, la ciencia de los polímeros ha desarrollado otra dirección y así se presentan: polímeros inorgánicos con interesantes propiedades físicas como la conductividad eléctrica, la fotoconductividad, cristales líquidos y piezoelectricidad. Recientemente, científicos han preparado polímeros con propiedades como la electroluminiscencia y la fotorefractividad ⁽³⁾.

¹ El carbono es el 14^{to} Elemento terrestre más abundante con 0.08% masa (corteza, océanos y atmósfera).

Estos descubrimientos excitantes han marcado el camino hacia el desarrollo de una multitud de aparatos complejos, incluyendo la proyección de imágenes holográficas ⁽⁴⁾.

En el presente trabajo se hace énfasis en los siguientes objetivos:

- Llevar a cabo un estudio general de un grupo nuevo de materiales - polímeros inorgánicos - desarrollados por el hombre, para conjuntar en un sólo material las propiedades de las cerámicas, metales y polímeros.

Entre estas se tienen:

1. alta estabilidad térmica y oxidativa.
 2. flexibilidad a bajas temperaturas.
 3. novedosas propiedades eléctricas.
 4. novedosas propiedades ópticas.
- Presentar las posibles rutas de preparación para este tipo de polímeros - ventajas, desventajas, rendimiento - .
 - Describir en forma genérica las familias más representativas de la ciencia de los polímeros inorgánicos -polifosfazenos, polisiloxanos, polisilanos -. Así como, otras familias -polímeros de elementos representativos, polímeros de metales de transición -.

ANTECEDENTES

La creación de polímeros interesantes con base en átomos de otros elementos diferentes al carbono, como silicio, fósforo, hierro, etc. en la cadena

principal, se ha convertido en un gran reto para la obtención de polímeros inorgánicos.

Las propiedades presentes en estos escasos polímeros inorgánicos son muy características lo cual indica que esta área ofrece una amplia gama de posibilidades para la preparación de nuevos materiales con propiedades muy útiles. En la actualidad los polímeros inorgánicos más desarrollados son :

Polisiloxanos $(-R_2Si-O-)_n$

Polifosfazenos $(-R_2P=N-)_n$

Polisilanos $(-R_2Si-)_n$

Por ejemplo, la elasticidad excepcional a bajas temperaturas y la gran estabilidad termoxidativa de los polisiloxanos -silicones-, es una consecuencia del esqueleto inorgánico del polímero -cadena principal-, el cual está compuesto por átomos de silicio y oxígeno. Por sus propiedades, estos materiales se utilizan como elastómeros, recubrimientos y materiales biomédicos. Los polifosfazenos, con su esqueleto de fósforo y nitrógeno presentan retardancia de flama, biocompatibilidad, flexibilidad a baja temperatura. Los polisilanos con su esqueleto de átomos de silicio, poseen propiedades electrónicas y ópticas únicas y son también utilizados como precursores térmicos para fibras de carburo de silicio⁽⁵⁾.

Los polisiloxanos, los polifosfazenos y los polisilanos ilustran que la incorporación de elementos inorgánicos en la cadena principal del polímero

puede provocar la aparición de propiedades útiles. Estas incluyen, flexibilidad a baja temperatura, gran estabilidad térmica y oxidativa, retardancia de flama, eléctricas y ópticas debidas a efectos electrónicos inusuales.

Sin embargo, hasta ahora, el desarrollo de la ciencia de los polímeros inorgánicos ha sido lento debido al problema de síntesis de encontrar rutas para enlazar átomos de elementos inorgánicos y generar cadenas largas. Durante la década pasada se han logrado importantes avances, lográndose obtener los siguientes polímeros: polímeros de azufre-nitrógeno-fósforo, poli(organoxotiozanos), poli(silinos), poli(carbofosfazenos) y más recientemente, los primeros ejemplos de poli(estanatos) cuyo esqueleto está formado por átomos de estaño. La ciencia de los polímeros con base en metales de transición ha logrado avances pequeños pero fascinantes, obteniendo polímeros de alto peso molecular. En estos polímeros se incorporan átomos de hierro, níquel, cromo, rodio, cobalto y lantánidos⁽⁶⁾.

En contraste con la química orgánica, la química de los elementos inorgánicos se encuentra generalmente en un estado mucho más primitivo en su desarrollo. Aún imaginando moléculas pequeñas y sencillas, éstas pueden ser sorprendentemente difíciles de entender⁽⁷⁾ y el desarrollo de rutas de síntesis para la obtención de polímeros cuya cadena principal esté formada por elementos inorgánicos constituye un reto importante.

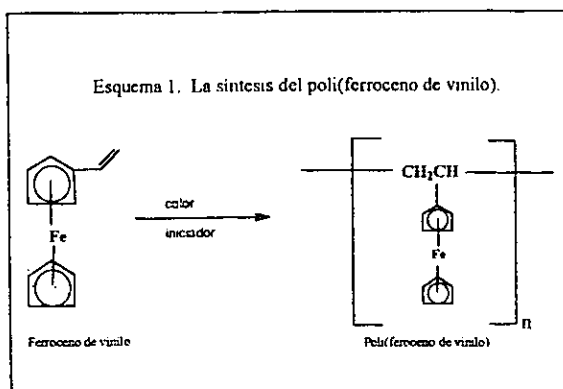
Moléculas pequeñas de metales de transición y compuestos en estado sólido, poseen un arreglo de propiedades redox, magnéticas, ópticas, eléctricas y catalíticas interesantes. Aquí se presentan oportunidades excepcionales para

preparar nuevos materiales procesables encontrando las rutas de síntesis adecuadas. Además, la gran diversidad de números de coordinación y geometrías que presentan los metales de transición ofrece la ruta de acercamiento a polímeros con características conformacionales, mecánicas y morfológicas inusuales.

Los investigadores han explorado dos caminos para la síntesis de polímeros basados en metales de transición :

- a) Incorporando la parte metálica como grupo lateral.
- b) Incorporando la parte metálica en la cadena principal.

Si la parte metálica es estable a las condiciones de polimerización se pueden sintetizar polímeros orgánicos que contengan metales de transición como grupo lateral usando los métodos tradicionales. Uno de los primeros polímeros de este tipo fue el poli(ferroceno de vinilo), el cual se sintetiza por polimerización, vía adición de radicales libres, del ferroceno de vinilo (esquema 1).



Por otra parte, el incorporar metales de transición en la cadena principal del polímero ha resultado ser más difícil, especialmente si los átomos del metal se encuentran muy cercanos ⁽⁸⁾.

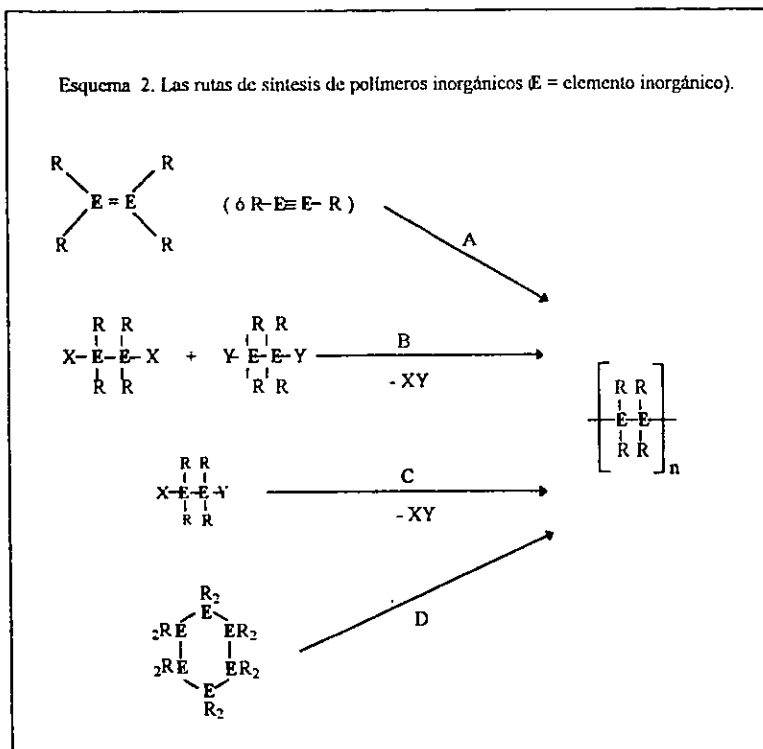
La construcción de largas cadenas inorgánicas se resume en cuatro palabras : **UN PROBLEMA DE SINTESIS.**

Es de pensar que la aplicación de los métodos que han dado excelentes resultados para la preparación -síntesis- de polímeros orgánicos, es una ruta adecuada -conveniente- para la preparación de polímeros inorgánicos.

Sin embargo, al considerar las principales rutas de síntesis de polímeros orgánicos -esquema 2- se observan los problemas asociados con estas rutas. Los protocolos tradicionales de síntesis que involucran un mecanismo de crecimiento de cadena -"chain-growth"- como la polimerización por adición -esquema 2, ruta A- son muy difíciles de usar para la síntesis de polímeros inorgánicos, debido generalmente a la dificultad para la preparación de compuestos inorgánicos conteniendo enlaces estables múltiples de reactividad adecuada.

A diferencia de la situación presente en moléculas orgánicas insaturadas - α -olefinas, acetilenos, nitrilos, etc.-, el aislamiento de especies estables con enlaces múltiples entre elementos inorgánicos requiere usualmente de la presencia de una demanda estequiométrica ⁽⁵⁾.

La mayoría de los intentos recientes para la preparación de polímeros inorgánicos se enfoca al uso de la policondensación -esquema 2, ruta B-. Estas rutas de crecimiento por etapas -"step-growth"- funcionan bien para la síntesis



de polímeros a base de carbono cuando los monómeros orgánicos difuncionales son usados porque estas especies generalmente son de fácil adquisición con un alto grado de pureza ^b.

Esto permite que se cumpla completamente el requerimiento de conversión y de estequiometría estricta necesaria para la formación de polímeros de alto peso molecular vía policondensación ^c.

^b Para detalles de las diferencias importantes entre la polimerización "chain-growth" y "step-growth" ver por ejemplo, INTRODUCTION TO POLYMERS, R.J.Young, Campan & Hall, 2da. Edición, New York, 1992, pág. 15-108.

^c De acuerdo a la teoría de Carothers para las reacciones de policondensación para obtener un polímero con un M_n mayor a 10,000 a partir de un monómero con un peso molecular de 100 aún alcanzándose el 100% de conversión, la proporción entre los 2 monómeros difuncionales debe ser mayor que 0.98:1.00.

Sin embargo, la química inorgánica de grupos difuncionales está pobremente desarrollada y los monómeros inorgánicos difuncionales -por ejemplo, especies dilitiadas-, son a menudo tan reactivas que resulta difícil su preparación y purificación. Por lo tanto, la estequiometría exacta de los reactivos para las reacciones de policondensación no puede ser alcanzada.

Esto resulta generalmente en la formación de productos de bajo peso molecular -oligómeros-, los cuales se encuentran muy por debajo del peso molecular crítico -comúnmente $M_n = \text{c.a.} > 10,000$ - necesario para la obtención de las relaciones -interacciones- intercadenas necesarias y así, presentarse la fuerza mecánica necesaria para fabricar el material con cualquier presentación, ya sea como película, fibra, etc..

Entonces las características ventajosas de procesabilidad asociadas a las macromoléculas, que constituyen generalmente la principal motivación para la obtención de polímeros, no se pueden cumplir.

Una variante muy prometedora de polimerización por condensación es el uso de monómeros que posean grupos "X" y "Y", los cuales pueden ser eliminados de la misma molécula -esquema 2, ruta C-. Esto implica la necesidad de un control cuidadoso en la estequiometría de la reacción y en algunos casos, la polimerización de monómeros de este tipo puede seguir un mecanismo del tipo crecimiento de cadena, el cual deriva en polímeros de alto peso molecular de una manera mucho más natural.

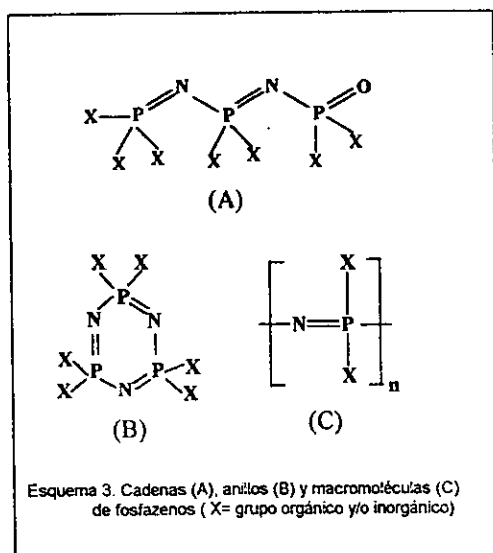
Otra posibilidad de crecimiento de cadena que aparenta ser muy prometedora es la polimerización por apertura de anillo -ROP, "*Ring Opening Polymerization*", esquema 2, ruta D-. La química concerniente a los anillos inorgánicos está muy bien desarrollada y muchos monómeros que pueden ser polimerizados vía ROP se encuentran disponibles ⁽⁹⁾.

En los siguientes capítulos se describe cada una de las familias de los polímeros inorgánicos antes mencionadas, de la manera siguiente:

- Capítulo 2 Polifosfazenos.
- Capítulo 3 Polisiloxanos o Silicones.
- Capítulo 4 Polisilanos.
- Capítulo 5 Polímeros de Elementos Representativos.
- Capítulo 6 Polímeros de Metales de Transición.

2.1 Química de los fosfazenos y heterofosfazenos.

Los fosfazenos son compuestos inorgánicos que contienen átomos de fósforo y nitrógeno alternados en anillos, cadenas o macromoléculas. Los átomos de fósforo son formalmente pentavalentes, además de unirse a dos átomos de nitrógeno, también poseen dos grupos laterales los cuales son generalmente halógenos o unidades orgánicas –esquema 3-.



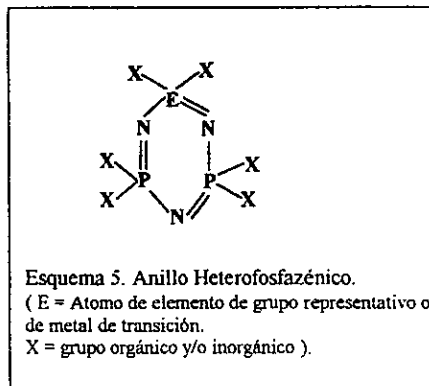
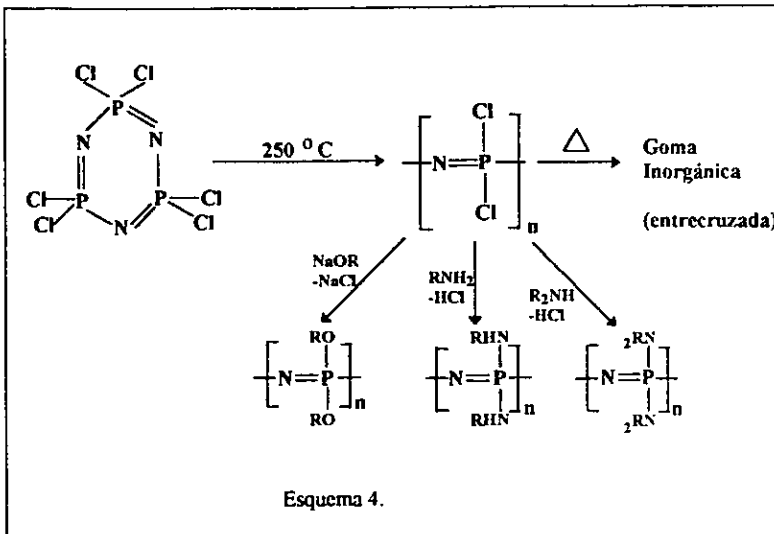
La primera publicación sobre la síntesis de un fosfazeno apareció en 1834 por Liebig y Rose ⁽¹⁰⁻¹¹⁾. Ambos investigaban la reacción del pentacloruro de fósforo (PCl₅) con amoníaco (NH₃). Sin embargo, el trabajo de Stokes en 1896-1898 fue la base para el estudio de la química de los fosfazenos. Stokes identificó

el hexaclorociclotrifosfazeno (NPCl_2)₃, el principal producto de la reacción, como un compuesto cíclico. También aisló e identificó una serie de fosfazenos cíclicos homólogos (NPCl_2)₄₋₇ y reportó que estos compuestos polimerizan térmicamente para obtener un elastómero, insoluble, conocido como "goma inorgánica" ⁽¹²⁻¹⁵⁾.

El estudio moderno de la química de los fosfazenos empezó en 1965 cuando Allcock y Kugel publicaron un artículo donde describen la polimerización térmica por apertura de anillo (ROP), controlada, del hexaclorociclotrifosfazeno para obtener un polímero soluble en disolventes orgánicos, poli(diclorofosfazeno)⁽¹⁶⁾.

Entre 1965 y 1966 Allcock y colaboradores publicaron varios artículos detallando la reacción del poli(diclorofosfazeno) -sensible a la humedad- con nucleófilos orgánicos ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾. La sustitución de los grupos laterales de cloro en el poli(diclorofosfazeno) por grupos alcoxi, ariloxi y amino para obtener derivados polifosfazénicos estables a la humedad, cuyas propiedades dependen del grupo lateral presente. Las rutas de sustitución del poli(diclorofosfazeno) se describen en el esquema 4.

Las síntesis de numerosos fosfazenos con arreglo en forma de anillo han sido reportados durante los últimos 30 años ⁽¹⁹⁻³¹⁾. Los heterofosfazenos con esqueleto en forma de anillo consisten en átomos de fósforo, nitrógeno y un átomo diferente -ej. carbono, azufre- o metal de transición -molibdeno, tungsteno-. Varios de estos ciclos heterofosfazenos han sido polimerizados por apertura de anillo, y así se han desarrollado una nueva clase de polímeros inorgánicos⁽³²⁻³⁹⁾.



Los polímeros resultantes son similares estructuralmente a los polifosfazenos clásicos pero poseen propiedades macromoleculares diferentes. El primer heterofosfazeno se sintetizó en 1989 por el equipo de Allcock en la Universidad de Pensilvania State.

Estos autores describieron la polimerización por apertura de anillo del ciclo(carbofosfazeno) conteniendo como sustituyentes átomos de cloro ^(32,34). También se ha informado la polimerización por apertura de anillo de ciclo(metalofosfazenos) conteniendo molibdeno o tungsteno en el esqueleto en forma de anillo ⁽³³⁾.

De la misma forma, se ha descrito la polimerización por apertura de anillo de un ciclo(heterofosfazeno) conteniendo azufre (IV.) ^(35,38). Manners y colaboradores han reportado la polimerización por apertura de anillo de ciclo(tionilfosfazenos) conteniendo azufre (VI.), en 1991 ^(36,38). El mayor estado de oxidación del átomo de azufre en los poli(tionilfosfazenos) resulta en un incremento en la estabilidad hidrolítica de estos, comparados con los poli(tiofosfazenos).

2.2 Polifosfazenos (Polímeros fosfazénicos)

La última novedad en síntesis consiste en usar la ruta de sustitución macromolecular :

- Partir de un ciclofosfazeno -normalmente el $(Cl_2PN)_3$ -.
- Inducir la polimerización vía ROP - 250 °C para el $(Cl_2PN)_3$ -.
- Realizar la sustitución nucleofílica por grupos alcoxi, ariloxi, etc.

Por ejemplo, se pueden introducir grupos laterales que permiten que el polímero presente cristalinidad líquida ⁽⁴⁰⁾, fotocromismo ⁽⁴¹⁾, fotoentrecruzamiento ⁽⁴²⁾.

El esqueleto del polímero fosfazénico también presenta propiedades intrínsecas inusuales. Por ejemplo, es extremadamente flexible, y los poli(alcoxifosfazenos) como el derivado del n-butoxi, posee una temperatura de transición vítrea por debajo de los 100°C. Además, es oxidativa y térmicamente estable, ópticamente transparente desde 220 nm hasta la región del IR cercano e imparte propiedades de retardancia de flama. Algunos de los polímeros más importantes son los derivados de fluoroalcóxidos y copolímeros amorfos, que son muy útiles como retardadores de flama, como elastómeros resistentes a disolventes y aceites; también se les ha encontrado aplicación en la industria aeroespacial y automotriz.

Por ejemplo, el polímero peine amorfo poli[bis(metoxietoxietoxi)fosfazeno] es de gran interés como componente de electrolitos poliméricos en el desarrollo de nuevas baterías ⁽⁴³⁾.

También se han preparado polifosfazenos con propiedades de gran interés para ser usados como materiales biomédicos, bioinertes, formadores de membranas e hidrogeles ⁽⁴³⁾.

Aunque muchos polifosfazenos han sido comercializados, los trabajos recientes se han enfocado en el desarrollo de métodos más económicos y más convenientes para la fabricación de estos materiales. La ruta ROP requiere de la síntesis y la purificación adecuada del trímero cíclico $(Cl_2PN)_3$ y el uso de temperaturas muy elevadas donde el control del peso molecular es muy difícil.

Recientemente, Matyjaszewski y colaboradores, han desarrollado reacciones de condensación que proveen de una nueva alternativa, la cual

consiste en la síntesis directa de poli(fluoroalcoxifosfazenos) y derivados arílicos y también permitiendo la obtención de copolímeros en bloque ⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾.

Se ha informado el desarrollo de nuevas rutas de condensación para obtener el poli(diclorofosfazeno). De Jaeger y colaboradores han descrito una ruta prometedora que opera a 200°C ⁽⁴⁶⁾.

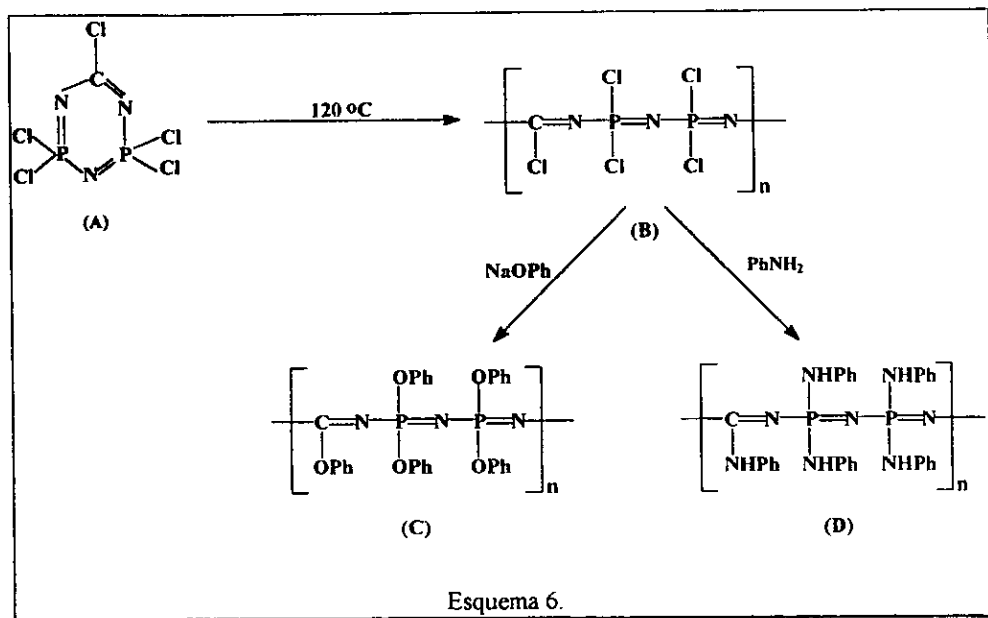
Muy recientemente Manners y Allcock, con sus respectivos colaboradores, reportaron detalladamente una síntesis del poli(diclorofosfazeno) que opera a temperatura ambiente y que permite el control del peso molecular ⁽⁴⁷⁾.

Estas investigaciones ofrecen la perspectiva de mejorar las rutas de obtención de polifosfazenos que permitan una mayor facilidad para una comercialización rápida y extensa.

2.3 Policarbofosfazenos: Una nueva clase de macromoléculas inorgánicas-orgánicas ⁽⁴⁸⁾.

La síntesis de macromoléculas que contienen elementos inorgánicos en el esqueleto del polímero es actualmente un área de investigación intensa. Esta es la consecuencia de la necesidad de poseer polímeros que presenten características eléctricas, ópticas, térmicas o biomédicas inusuales o que funcionen como materiales precursores de cerámicas. En principio, la polimerización por apertura de anillo de compuestos inorgánicos cíclicos es una ruta atractiva para la obtención de las nuevas especies macromoleculares. Sin embargo, existen relativamente pocos ejemplos del uso exitoso de esta ruta.

Allcock, Manners y colaboradores están explorando la posibilidad de que compuestos cíclicos conteniendo fósforo, nitrógeno y un tercer heteroelemento, puedan también polimerizarse obteniendo polímeros lineales de alto peso molecular. Ellos reportaron la primera especie obtenida vía polimerización por apertura de anillo que contiene en su esqueleto un átomo de carbono junto al de fósforo y nitrógeno. Este primer paso, nos provee del acceso hacia una nueva clase de macromoléculas inorgánicas-orgánicas, los policarbofosfazenos.



Cuando el ciclocarbofosfazeno -esquema 6, A- se calentó hasta su punto de fusión a 120 °C durante un periodo de 4 horas dentro de un tubo de vidrio al vacío, se presentó un incremento gradual en la viscosidad. Se realizó el análisis

de RMN ^{31}P de el producto obtenido. Este mostró que se obtuvo el policarbofosfazeno -esquema 6, B- -c.a. 95%- . También se le realizó el análisis RMN ^{13}C .

Y los polímeros -esquema 6, C y D- fueron sintetizados via la reacción del polímero **B** con un excso de pentóxido de sodio -THF, 25 °C, 12 hrs.- o con un exceso de anilina -THF, 50 °C, 96 hrs.-, respectivamente. El análisis de Infrarrojo mostró absorciones fuertes entre 1250-1300 y 1400-1480 cm^{-1} asignadas a las vibraciones P=N y C=N dentro del esqueleto, respectivamente. El análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido -DSC- indicó las temperaturas de transición vítrea -Tg- de los polímeros **C** y **D**, siendo 18 °C y 112 °C, respectivamente.

Al comparar estos valores, con los obtenidos para los polifosfazenos análogos $[\text{NP(OPh)}_2]_n$ -Tg= -6 °C- y $[\text{NP(NHPh)}_2]_n$ -Tg= 91°C-, se notó que son considerablemente mayores. Esto sugiere que al reemplazar un átomo de fósforo del esqueleto por uno de carbono, reduce la movilidad torsional del esqueleto del polímero y es consistente porque la barrera a la rotación que imparte el enlace C=N es mayor comparada con la del enlace P=N. La Cromatografía por Permeación en Gel -GPC- confirmó la naturaleza macromolecular de los productos e indica que el peso ponderado promedio es de $-M_w$ - de 1.2×10^5 para **C** y 3.1×10^5 para **D**.

Estos policarbofosfazenos representan los primeros ejemplos de los híbridos macromoleculares de los polifosfazenos. En principio, un gran número de polímeros de este tipo, pueden obtenerse vía la sustitución de los átomos de cloro del intermediario **B** por otros nucleófilos.

Por otra parte, se han utilizado otros fosfazenos como se menciona a continuación.

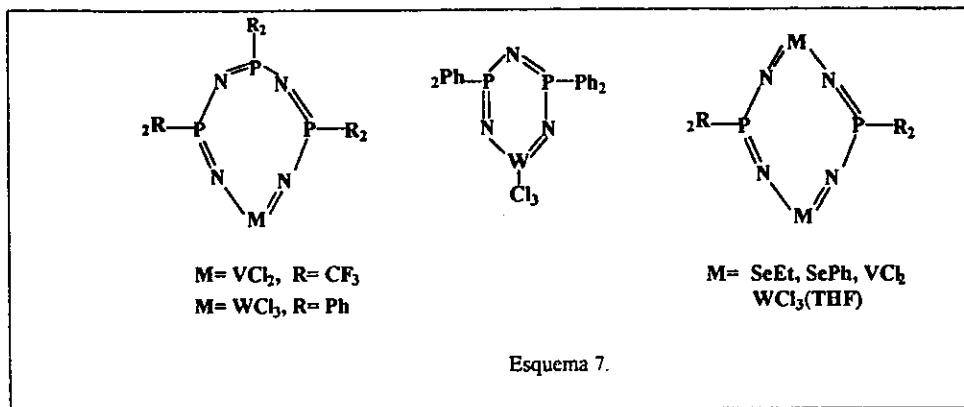
2.4 Metales de Transición y de Grupo Principal en Fosfazenos Cíclicos ⁽⁴⁹⁾.

Witt M. y Roesky W. obtuvieron compuestos cíclicos con enlaces covalentes fósforo-metal y nitrógeno-metal a finales de la década de los 70s y el primer compuesto cíclico con ligaduras múltiples nitrógeno-metal fue descrito en 1986⁽⁵⁰⁾.

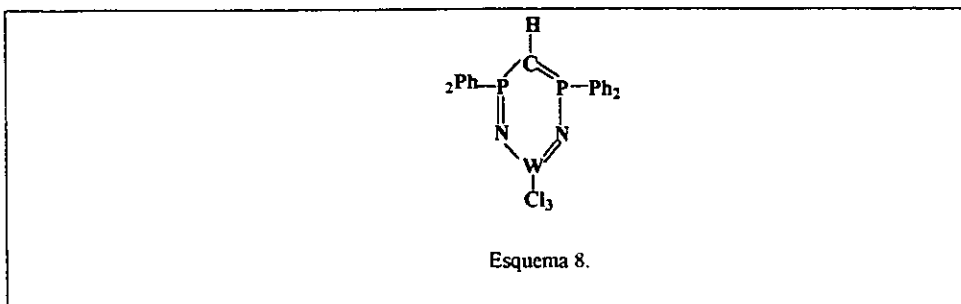
El gran interés por estos compuestos es debido a que presentan propiedades inusuales, ya que pueden ser utilizados como precursores de nuevos materiales, por ejemplo polímeros. La gran variedad de compuestos sintetizables se debe a los comportamientos diferentes de los sitios del nitrógeno y fósforo. El nitrógeno es capaz de estabilizar metales con altos estados de oxidación; el efecto quelato puede permitir números de oxidación y geometrías inusuales. El fósforo como una base blanda es utilizada para estabilizar metales con bajos estados de oxidación -el número de oxidación es la carga que resulta cuando los electrones de los enlaces covalentes se asignan al átomo más electronegativo-.

Igualmente, Witt y Roesky estudiaron complejos de ciclofosfazenos de 4,5 y hasta 8 miembros; los análisis realizados fueron de Resonancia Magnética Nuclear -RMN-, Difracción de Rayos-X y Espectrometría de Masas. Los metales utilizados entre otros son: litio, aluminio, germanio, estaño, titanio, zirconio, paladio, níquel, platino, etc. Los compuestos de ciclofosfazenos de 6 miembros

son los más abundantes, sin embargo hay ciclofosfazenos de 8 miembros que contienen 2 átomos metálicos -esquema 7-.



Por otro lado, también se han investigado ciclocarbofosfazenos que contienen átomos metálicos -esquema 8-.

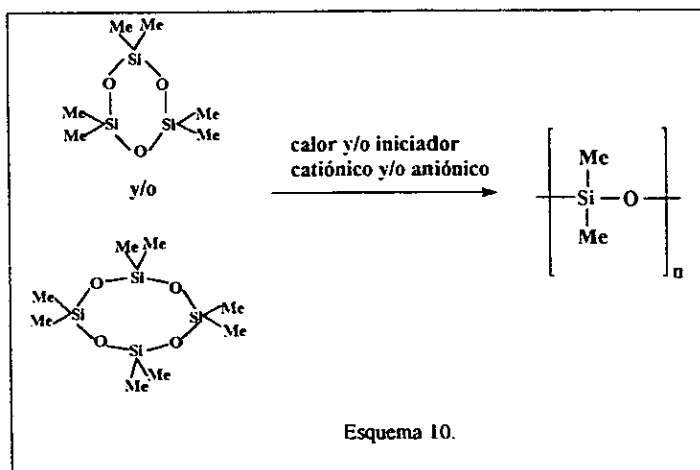
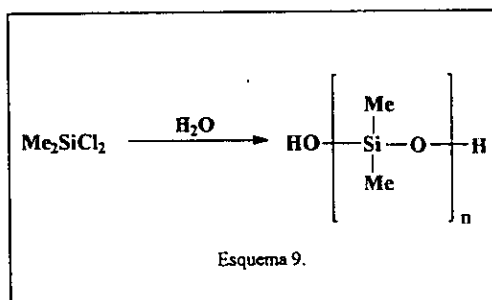


Algunos metalociclofosfazenos pueden ser polimerizados para obtener polifosfazenos conteniendo átomos de metales en el esqueleto con pesos moleculares considerables.

Polisiloxanos o Silicones

Los polisiloxanos, los cuales se desarrollaron por vez primera durante la década de los 30's y de los 40's, actualmente son el sistema polimérico inorgánico más comercializado y comprende una industria global de billones de dólares^(51,52). Verdaderamente hoy, estos materiales son a menudo considerados como polímeros usuales y no como polímeros de especialidad.

Los métodos principales de síntesis involucran reacciones de condensación o ruta por apertura de anillo -ROP- inducidas por un anión o un catión. El polisiloxano más común es el poli(dimetilsiloxano) -esquema 9 y 10-.



Las materias primas para la síntesis de estos polímeros son organodiclorosilanos, de los cuales el más común es el diclorodimetilsilano (Me_2SiCl_2), el cual actualmente se obtiene a partir del proceso Rochow-Müller. Las materias primas cíclicas usadas en las ruta ROP son accesibles mediante el control de la hidrólisis del correspondiente organodiclorosilano

Las propiedades excepcionales de los polisiloxanos son resultado directo de su esqueleto inorgánico, formado por átomos de silicio y oxígeno, dando como resultado su uso amplio como elastómeros y fluidos de alto desempeño, modificadores de superficie, adhesivos y materiales biomédicos^(53, 54-57).

El esqueleto del siloxano, el cual contiene enlaces Si-O largos - 1.64 Å comparados con los 1.54 Å para el enlace C-C -, la no presencia de sustituyentes en uno de los átomos del esqueleto del polímero -oxígeno-, la presencia de un amplio ángulo de enlace en el oxígeno - Si-O-Si 143° comparado con C-C-C 109°, posee una flexibilidad dinámica única. Esto conduce a materiales que retienen su elasticidad y no se vuelven quebradizos, aún a muy bajas temperaturas.

Por ejemplo, el poli(dimetilsiloxano), el polímero más común de esta familia, tiene una temperatura de transición vítrea $-T_g$ de -123°C ; el poli(metilhidrosiloxano) tiene una T_g aún menor, -137°C . Además los enlaces Si-O son más fuertes que los enlaces C-C -energías de enlace: Si-O ca. 450 kJmol^{-1} , C-C ca. 348 kJmol^{-1} - y son más estables a la oxidación y a la radiación ultravioleta.

Esto se manifiesta en una alta estabilidad termoxidativa y conduce, por ejemplo, a que los polisiloxanos pueden ser utilizados en baños de aceite a altas temperaturas, encontrados en la mayoría de los laboratorios de química.

El poli(dimetilsiloxano) cristaliza a una $T_g = -40^\circ\text{C}$ y por lo cual puede ser utilizado como elastómero; la adición de pequeños porcentajes de sustituyentes fenílicos por medio de copolimerización al azar, es necesaria para asegurar su carácter amorfo. El entrecruzamiento puede ser alcanzado mediante una gran variedad de técnicas incluyendo el calentamiento con peróxidos o la vulcanización a temperatura ambiente; por medio de esta última el entrecruzamiento puede ser inducido al utilizar un metal de transición como catalizador de las hidroxilaciones entre los sustituyentes vinílicos y los grupos Si-H introducidos a lo largo de la cadena polimérica. En general, la adición de agentes para fortalecer o llenar, como el sílice de gran superficie, es también necesaria para mejorar las propiedades mecánicas del polímero.

Los polisiloxanos también poseen una gama de otras propiedades útiles como son su hidrofobicidad y su excepcional permeabilidad a los gases. Por ejemplo, las serpientes pueden vivir sumergidas debajo de una superficie de poli(dimetilsiloxano) de bajo peso molecular por más de 72 horas debido a que respiran el oxígeno que se difunde a través del material ⁽⁶⁶⁾. Otras aplicaciones que tiene este polímero están en el campo biomédico, aquí se toma ventaja de la alta permeabilidad de los polisiloxanos utilizándoles como lentes de contacto suaves o como piel artificial.

Sin embargo, las dudas que ha generado el uso de materiales a base de silicón como las membranas de polisiloxano en implantes de pecho, han ocasionado la consternación del público en general. No obstante, no han sido comprobadas las demandas por problemas de salud ocasionados por la presencia de silicones en el cuerpo hasta el momento ⁽⁵⁶⁾.

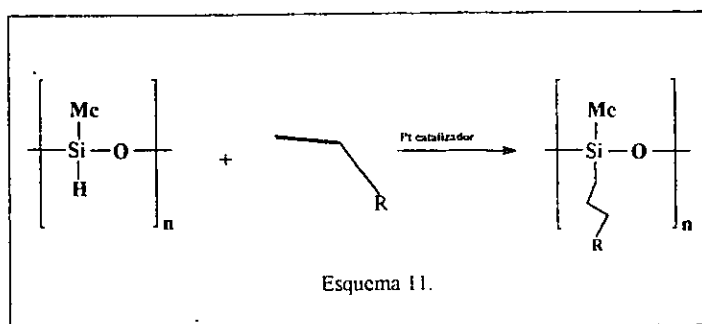
Aunque el poli(dimetilsiloxano) es el ejemplo mejor estudiado, una amplia variedad de otros polisiloxanos con grupos alifáticos o aromáticos laterales se conocen y se pueden sintetizar ya sea mediante la ruta de policondensación o por la ruta ROP inducida catiónica o aniónicamente. Estos polisiloxanos, también poseen propiedades muy interesantes y muchos de ellos han sido objeto de estudios recientes.

Por ejemplo, la morfología de polisiloxanos, sustituidos por grupos n-alquílicos sencillos, de alto peso molecular $-M_w = \text{ca. } 10^5 - 10^6$, que se sintetizan a partir de la ruta ROP, se han estudiado en detalle ⁽⁵⁷⁾. Muchos de estos polímeros, como el poli(di-n-pentilsiloxano), el poli(di-n-hexilsiloxano) y el poli(di-n-decilsiloxano), son cristales líquidos y cada uno de estos forma una mesofase desordenada.

Los polisiloxanos con sustituyentes fluoroalquílicos -por ejemplo, trifluoropropil-, conocidos también como fluorosilicones, poseen propiedades superficiales novedosas y son tecnológicamente importantes con una amplia variedad de aplicaciones ⁽⁵⁵⁾. La ruta ROP inducida aniónicamente de siloxanos cíclicos tensos -enlaces estrechos-, como el $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$, es también tan

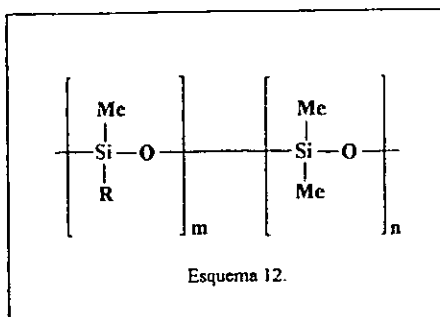
importante porque permite la síntesis de copolímeros en bloque con monómeros orgánicos ⁽⁵⁸⁾.

Una metodología muy versátil para controlar las propiedades de los polisiloxanos involucra la hidrosilación de olefinas -esquema 11-.



La reacción del poli(metilhidrosiloxano) o del copolímero poli(metilhidrosiloxano)-poli(dimetilsiloxano) con especies vinílicas permite la introducción de grupos laterales que dan origen a una gran variedad de propiedades interesantes ^(59,60).

Por ejemplo, se ha reportado recientemente polisiloxanos que presentan cristalinidad líquida y son ferroeléctricos -esquema 12- ⁽⁶¹⁾.



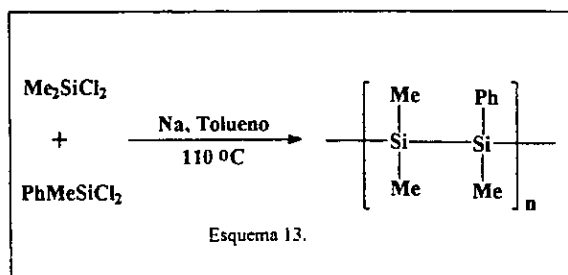
Otro desarrollo reciente y excitante involucra el uso de polisiloxanos funcionalizados con cianopropilo y entrecruzarlos con grupos metacriloxipropil como matrices de membranas sensibles a iones sodio para transistores de efecto de campo modificado químicamente -CHEMFETs-⁽⁶²⁾.

Las ventajas de los polisiloxanos para este tipo de aplicación gira alrededor de sus altos coeficientes de difusión y permeabilidad.

Polisilanos

Desde los primeros reportes de polisilanos solubles y procesables a fines de la década de los 70's, estas macromoléculas han atraído un gran interés desde el punto de vista fundamental y de aplicación ^(53, 63-65). El esqueleto de átomos de silicio, origina, propiedades electrónicas y ópticas únicas. Muchos polisilanos sirven como precursores térmicos para la fabricación de fibras de carburo de silicio y a su vez estos materiales han atraído la atención para su uso en el campo de la microlitografía y como iniciadores en los procesos de polimerización ^(53, 63,64).

La primera publicación de un polisilano soluble fue hecha en 1978 por West y colaboradores ⁽⁶³⁾; la síntesis consistió en preparar una mezcla de organodiclorosilanos y tratarla con sodio metálico ⁽⁶⁶⁾. En lugar de obtener únicamente oligómeros cíclicos, se obtuvo un producto polimérico llamado polisilastireno, -esquema 13-.



El poli(dimetilsilano) se había preparado previamente como un material insoluble altamente cristalino ^(53,53,64). La introducción de grupos fenílicos en el

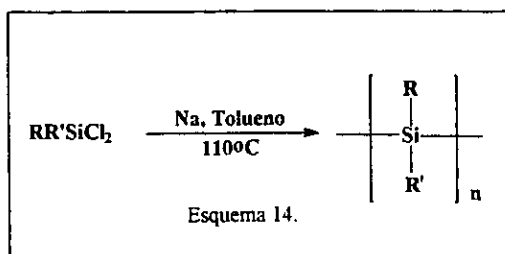
copolímero reduce la cristalinidad y permite que el material sea soluble y procesable. Utilizando la ruta de ensamblado de Wurtz se han podido preparar un amplia gama de polímeros de alto peso molecular $M_n > 10^5$ - con sustituyentes alquílicos o arílicos en el silicio. Desde 1980 el interés en estos polímeros se ha incrementado notablemente y se les han encontrado una gran variedad de propiedades fascinantes.

Una de las características más importantes del esqueleto de silicio es permitir la deslocalización de los electrones σ , un fenómeno que es virtualmente desconocido en la química del carbono ⁽⁶⁷⁾. Esto puede ser entendido en términos de la naturaleza de los orbitales moleculares asociada con los enlaces σ de la unión Si-Si. Estos son más difusos que los asociados con los enlaces C-C, dado que estos están formados por orbitales atómicos 3s y 3p de mayor energía. Esto permite que se presenten interacciones significativas entre los enlaces σ Si-Si adyacentes a lo largo de la cadena del polisilano, una situación análoga a la de los enlaces π en polímeros con electrones π deslocalizados, como en el poliacetileno. Así que, un modelo de bandas es más apropiado que un modelo de localización ^(53,64).

Como una consecuencia de la deslocalización de los electrones σ , la transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$, la cual ocurre a 220 nm en el $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$, se mueve hacia energías menores como consecuencia del incremento de número de átomos de silicio en la cadena, es decir, se comporta inversamente proporcional: a mayor número de átomos de silicio menor energía de la transición.

En los polímeros de alto peso molecular la transición de banda -"band-gap"- $\sigma\text{-}\sigma^*$ ocurre en la región del UV cercano, de 300-400nm ⁽⁶⁸⁾. También la deslocalización de los electrones permite una conductividad eléctrica apreciable seguida del dopaje. Por ejemplo, se han reportado conductividades mayores a 0.5 Scm^{-1} para el poli(silastireno), después de doparlo con AsF_5 ⁽⁵³⁾. Además, muchos de los polímeros son termocrómicos, la conformación adoptada por el polímero cambia con la temperatura, la cual altera el grado de deslocalización de los electrones σ a lo largo de la cadena principal. Debido a las transiciones $\sigma\text{-}\sigma^*$ de baja energía, los polisilanos son fotosensibles y han atraído una gran atención como materiales fotoresistentes en microlitografía ^(53,63,64).

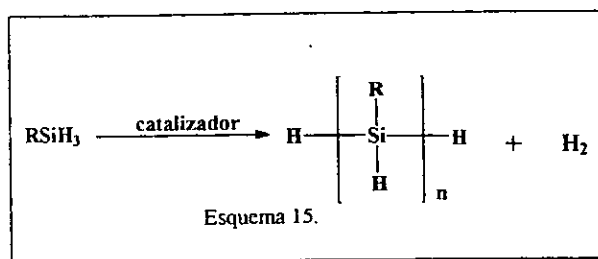
El método principal utilizado para la síntesis de polisilanos involucra la reacción de acoplamiento inducida térmicamente -ruta de Wurtz- de organodichlorosilanos con metales alcalinos -esquema 14-



Aunque se han reportado varias mejoras a este proceso, por ejemplo la utilización del ultrasonido, las condiciones severas para esta reacción tienden a

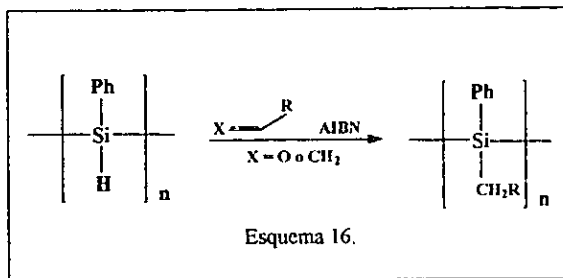
limitar los grupos laterales que se pueden introducir exitosamente y hacer atractiva esta ruta de síntesis ⁽⁵³⁾.

Debido a estas limitaciones, se han realizado esfuerzos considerables para el desarrollo de nuevas rutas sintéticas para la producción de polisilanos. El proceso de ensamblaje deshidrogenado catalizado por metales de transición, el cual fue descubierto por Harrod y colaboradores en 1985 -esquema 15-, es potencialmente muy atractivo; sin embargo, los polisilanos obtenidos hasta hoy presentan pesos moleculares muy bajos $-M_n < 8000-$ ⁽⁶⁹⁾.

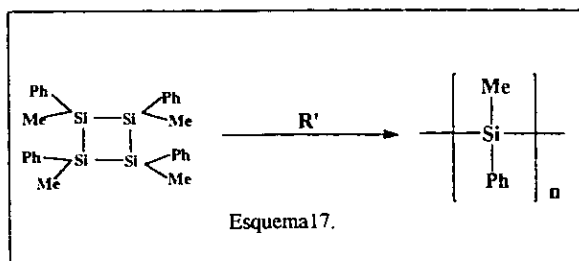


Los catalizadores utilizados para esta reacción de ensamblaje son usualmente derivados de titanocenos o zirconocenos ^(69,70).

La ruta de deshidrogenación catalítica permite la obtención de polisilanos novedosos con enlaces Si-H que son interesantes como precursores de cerámicos ⁽⁷¹⁾. Además, Waymouth y colaboradores han mostrado recientemente que una variedad nueva de grupos laterales puede ser introducida utilizando una ruta semejante -esquema 16- ⁽⁷²⁾.

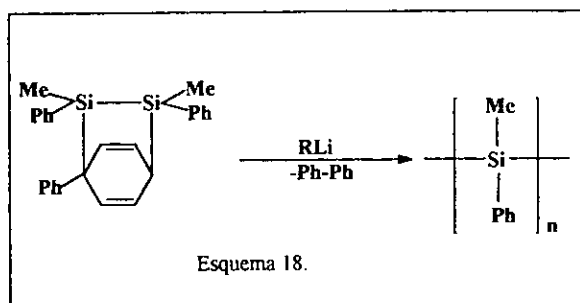


Por otro lado, en 1991 fue propuesta por Matyjaszewski y colaboradores una nueva e interesante ruta ROP para obtener polisilanos -esquema 17- ⁽⁷³⁾. La clave en esta ruta es tomar el octafulenociclotetrasilano de manera accesible, el cual está bastante sustituido para polimerizarlo vía ROP, y sustituir algunos grupos fenílicos por grupos metílicos, que son más pequeños -mediante un proceso de 2 pasos- para hacer polimerizable el ciclo.



Sakurai y colaboradores también han descrito recientemente otra ruta nueva para la obtención de polisilanos que involucra la polimerización aniónica de

disilabiciclohexadienos, los cuales funcionan como disilenos enmascarados -esquema 18-⁽⁷⁴⁾.



Recientemente se ha investigado el uso de polisilanos como capas de transporte de huecos en aparatos de electroluminiscencia⁽⁷⁵⁾. Además, la fotoconductividad del poli(metilfenilsilano) dopado con C_{60} es comparable con la de los mejores materiales que se encuentran disponibles actualmente⁽⁷⁶⁾. Extraordinariamente, polisilanos dendríticos y ópticamente activos con estructuras extensas de electrones σ deslocalizados también se han preparado recientemente^(77,78,79).

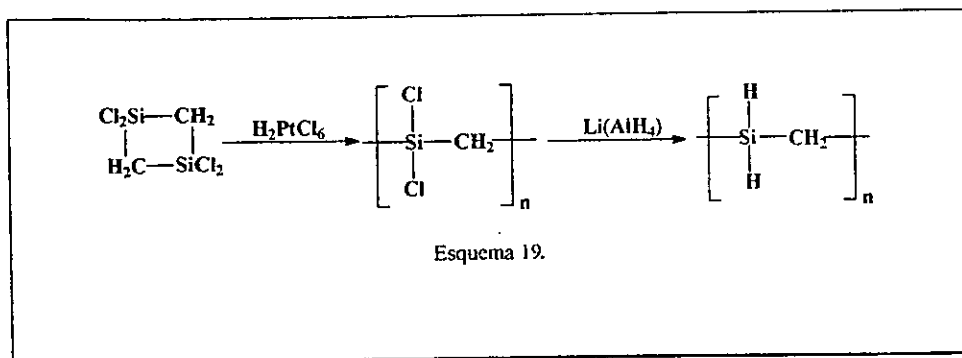
5.1 Introducción

Los Polisiloxanos, polifosfazenos y polistanos ilustran que la incorporación de elementos representativos dentro de la cadena principal del polímero pueden originar flexibilidad, retardancia de flama y delocalización de electrones, y también permitir el acceso hacia nuevas rutas de síntesis para el control de la microestructura del polímero y las propiedades desde ahí. Durante la pasada década, la atención se ha enfocado en el desarrollo de nuevos sistemas poliméricos basados en elementos del bloque "P" y estos se revisan a continuación.

5.2 Policarbosilanos

Los polímeros con esqueleto a base de carbono y silicio se conocen desde la década de los 60's. ^(80,81) Las rutas ROP, ya sea térmica o catalizada por un metal de transición, son usadas para preparar estos materiales. Una variedad de polímeros con uniones de silicio e hidrocarburos insaturados en el esqueleto son conocidas también y muchos de estos materiales presentan una conductividad eléctrica significativa después de doparse ⁽⁹²⁻⁹⁴⁾. Policarbosilanos dendríticos han sido preparados también recientemente ^(85,86). Durante los últimos 10 años el interés principal en los policarbosilanos se ha enfocado en su uso como precursores de cerámicas de carburo de silicio ⁽⁸⁵⁻⁸⁷⁾.

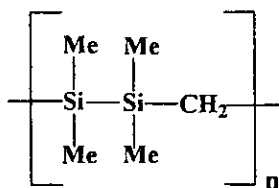
Una de las novedades recientes en esta área es la síntesis y estudio de las propiedades del polisilaetileno, un análogo maravilloso del polietileno, realizado por Interrante y colaboradores ⁽⁸⁸⁾. Este polímero fue preparado por la vía ROP catalizada con platino del 1,2,3,3-tetraclorodisilaciclobutano para formar polidiclorosilaetileno, seguida de la reacción del mismo con LiAlH_4 para obtener el polisilaetileno -esquema 19- ⁽⁸⁹⁾.



El polisilaetileno es estable al aire; soluble en disolventes orgánicos y se ha caracterizado. En contraste con el polietileno, el cual posee una temperatura de fusión muy alta $-T_m=138^\circ\text{C}-$, este material es un líquido viscoso a temperatura ambiente, pero enfriándolo justo por debajo de la temperatura ambiente, forma un sólido blanco traslúcido. Por debajo de $T_m= 25^\circ\text{C}$ el patrón de difracción de rayos-X por método de polvos no muestra una similitud obvia para alguna de las formas de polietileno conocidas. La temperatura de transición vítrea $-T_g-$ para este material es muy baja $-ca -135 \text{ a } -140 \text{ }^\circ\text{C}-$. Significativamente, la pirólisis a

1000 °C del polisilaetileno se produce carburo de silicio con un excelente rendimiento -87%- .

Un trabajo reciente de Isaka sugiere que policarbosilanos "saturados" pueden poseer propiedades electrónicas interesantes ⁽⁹⁰⁾. Policarbodisilanos -esquema 20- fueron preparados por Wurtz y muestran evidencia de conjugación σ significativa a pesar de la presencia de un átomo de carbono saturado en cada unidad repetitiva. Verdaderamente, los cálculos realizados para los policarbodisilanos indican que las masas efectivas de huecos en el límite de la banda de valencia están dentro de aquellos que corresponden a los polisilanos y polietileno.

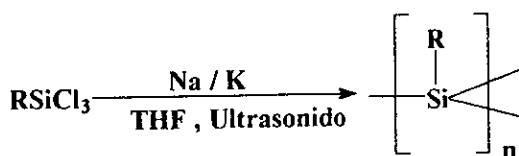


Esquema 20.

5.3 Polímeros a base de elementos del Grupo 14: Polisilinos y Poligerminios Entrecruzados al azar (Random Network)

En 1989 Bianconi y Weidman prepararon los primeros miembros de una nueva clase de polímeros a base de silicio llamados polisilinos $[\text{RSi}]^{(91)}$. Estos materiales en forma de película, amarillos, fueron sintetizados por la reacción de

Wurtz de los organotriclorosilanos catalizados por el uso de ultrasonido de alta intensidad para obtener el polisilino -esquema 21-.

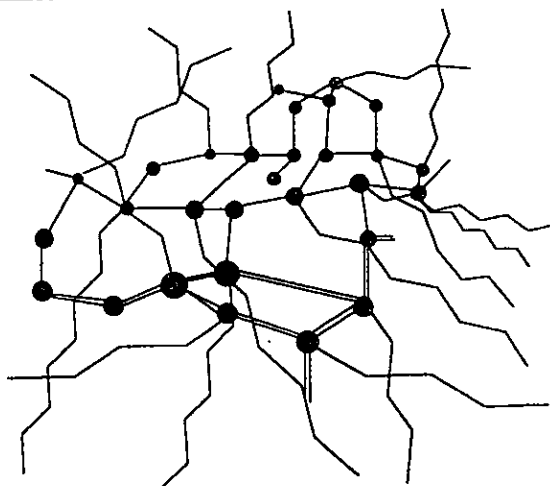


Esquema 21.

Los polisilinos son solubles en disolventes orgánicos, como resultado de que el grupo orgánico R unido al silicio posee al menos cuatro átomos de carbono y poseen pesos moleculares M_n entre 10 000 y 15 000 determinados mediante cromatografía de permeación en gel -GPC-. Los estudios mediante Calorimetría de Barrido Diferencial -DSC- y Difracción de Rayos-X de polvos muestran que estos materiales son amorfos y los estudios de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) son consistentes con la presencia de una red rígida construida al azar por unidades de silicio sp^3 -hibridizadas monosustituidas -esquema 22-.

Las propiedades electrónicas de estos materiales son particularmente interesantes y significativamente diferentes de los polisilanos lineales ^(92,93). El poli(n-hexilsilino), por ejemplo, presenta una banda de absorción intensa en el UV-cercano que cae en la región visible, arriba de 450 nm, la cual se asocia con la conjugación σ extendida de 3 dimensiones. La estructura tridimensional de

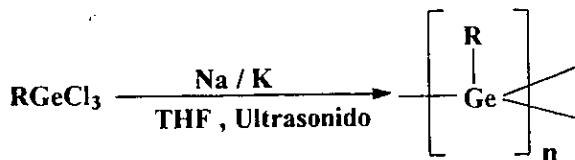
estos materiales da origen a una fotoestabilidad adicional en comparación de la de los polisilanos. En aire, polisiloxanos se forman por la inserción de átomos de oxígeno entre los enlaces Si – Si. Aplicaciones potenciales de estos materiales como fotoresistencias están bajo investigación.



Esquema 22. Estructura Entrecruzada al azar del Polisilino
(R = n-hexil) (ref. 89).

Recientemente polímeros entrecruzados al azar se han obtenido a partir de otros elementos del grupo 14. Los poligerminios son materiales de color café preparados a partir de organotriclorogermanios -esquema 23-. Estos materiales poseen absorciones UV / visible que pertenece a la región del visible arriba de 800 nm. También se prepararon copolímeros con polisilinos mediante el uso de las mezclas de RSiCl_3 y RGeCl_3 . Estos copolímeros presentan propiedades

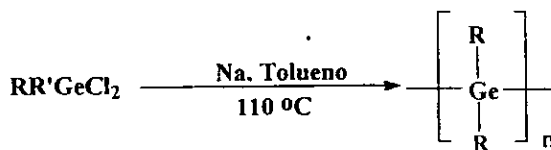
intermedias entre las de los homopolímeros. Por ejemplo, $[(n\text{BuSi})_8(\text{PhGe})_2]$ muestra una banda de absorción UV / visible alrededor de 650 nm ⁽⁹⁴⁾.



Esquema 23.

5.4 Polímeros lineales conteniendo elementos pesados del grupo 14: Poligermanos y Poliestananos.

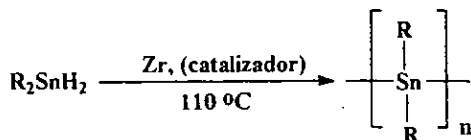
Las propiedades importantes de los polisilanos han despertado un gran interés para el desarrollo de cadenas poliméricas basadas en elementos pesados del grupo 14, germanio y estaño. Los poligermanos fueron preparados a mitad de los años 80's mediante la técnica de Wurtz, la cual es similar a la usada para la preparación de los polímeros de silicio -esquema 24-.



Esquema 24.

Los estudios de estos materiales indican que la delocalización σ es más extensa que la de los polisilanos y que la transición de banda "gap" está σ - σ^* para los polímeros está significativamente corrida hacia el rojo alrededor de 20 nm en comparación con los compuestos análogos de silicio^(95,96).

De los poliestanatos se esperaba que tuvieran una delocalización σ más extensa. Verdaderamente, un trabajo de Präger y colaboradores en 1987, muestra que oligoestananos lineales con más de 6 átomos pueden ser preparados y que la transición del nivel σ - σ^* se mueve dramáticamente hacia una menor energía conforme se aumenta la longitud de la cadena. Esto conduce al término propuesto "metales moleculares" para prototipos análogos de alto peso molecular. Sin embargo, los intentos por generar polímeros de alto peso molecular mediante la ruta de Wurtz uniendo organodicloroestananos han resultado en oligómeros de bajo peso molecular y subproductos. Otra alternativa en esta área fue reportada en 1993 por Tilley y colaboradores mostraron que reacciones de deshidrogenación uniendo metales de transición catalizadas, los cuales se han aplicado ampliamente en la síntesis de polisilanos, pudieran ser utilizadas para estananos secundarios R_2SnH_2 -esquema 25-.



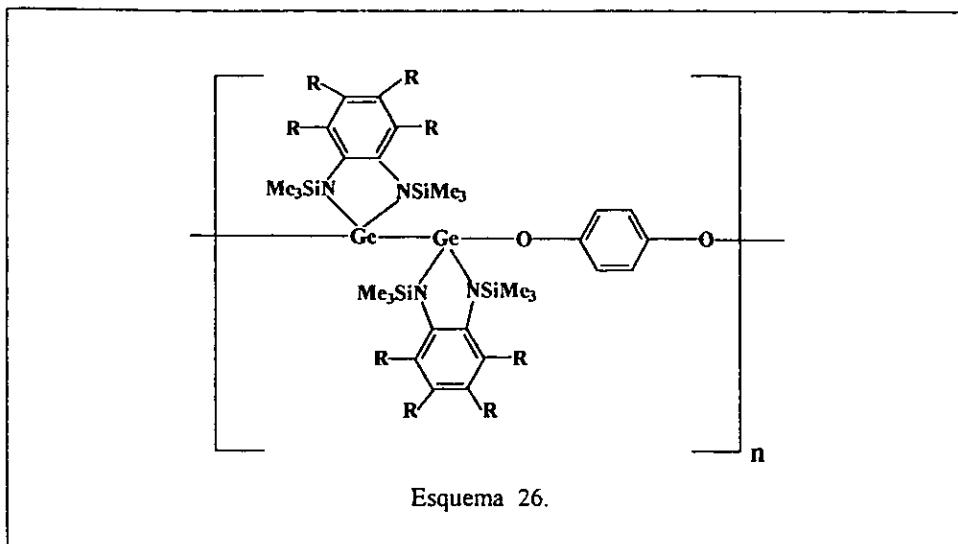
Esquema 25.

Poliestanatos amarillos -R = n-butil, n-hexil, n-octil- de peso molecular alto $M_w =$ ca 96,000; $M_n =$ c.a. 22,000- se prepararon usando varios catalizados de zirconocenos. Estos materiales verdaderamente poseen electrones σ que están delocalizados extensivamente, ilustrado por la transición de banda "gap" que ocurre a 384.377 nm -en THF-. Además, la exposición de películas delgadas de estos polímeros al oxidante AsF_5 , induce a conductividades electrónicas significativas de .01 - .3 S/cm ⁽⁹⁷⁾.

Las propiedades de estos materiales, están ahora bajo estudio detallado. Son altamente fotosensibles y exhiben un comportamiento fotomezclado e incluso se despolimerizan bajo radiación UV dando oligómeros cíclicos. Estos materiales son térmicamente estables a temperaturas ente 200 y 250 °C y a más elevadas temperaturas funcionan como precursores interesantes del SnO_2 ⁽⁹⁷⁾.

5.5 Otros polímeros basados en Elementos Representativos.

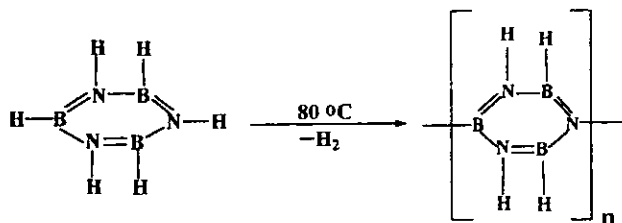
El uso de nuevos métodos de síntesis, han proporcionado el acceso a una gran variedad de polímeros, en los cuales se incorporan elementos representativos a la cadena principal. Ejemplos de esto es el polímero desarrollado por Kobayoshi y colaboradores mediante la reacción de germilenos cíclicos con parabenzoquinonas (esquema 26) ⁽⁹⁵⁾.



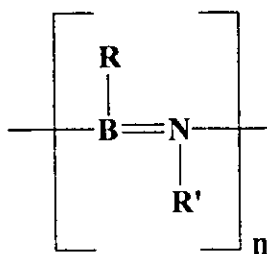
Polímeros conteniendo boro son de considerable interés como intermediarios reactivos y también como precursores de cerámicas basadas en boro⁽⁹⁹⁻¹⁰¹⁾. Sneddon y colaboradores han sintetizado poliborazinos $-M_w$ mayor que 7,600 ; M_n mayor que 3400- mediante la dehidropolimerización de borazinas -esquema 27-⁽⁹⁹⁾. Los polímeros fueron aislados como sólidos blancos y los estudios de caracterización sugieren la presencia de una estructura ramificado. La Pirólisis a 1200 °C conduce al nitruro de boro con un rendimiento del 85 al 93%.

De la misma manera, se investigaron Poli(iminoboranos) -esquema 28- y los describen de manera muy sencilla como materiales blancos insolubles. los

cuales se hinchan con ciertos disolventes. Estos materiales son muy valiosos para continuar con su investigación.



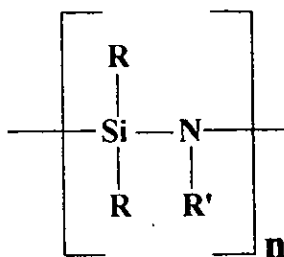
Esquema 27.



Esquema 28.

Por otra parte, se prepararon polímeros basados en ciclodiborazanos y se caracterizaron ⁽¹⁰³⁾. Además, de los polímeros basados en boro, polímeros con esqueleto de silicio-nitrógeno, polisilazanos, han atraído la atención como

precursores de cerámicas de Si_3N_4 ⁽¹⁰⁴⁾ Lichtenhan sintetizó novedosos polímeros con esqueleto de silasesquixanos -caracterizados-, que en algunos casos poseen grupos espaciados conteniendo elementos de transición como el zirconio; estos polímeros presentan una alta estabilidad, así como un comportamiento de cerámica -esquema 29-⁽¹⁰⁵⁾.



Esquema 29.

6.1 Introducción

Materiales de estado sólido conteniendo metales y complejos de metales de transición muestran diversos arreglos que conducen a propiedades -redox, magnéticas, ópticas, eléctricas y catalíticas- interesantes y útiles ⁽¹⁰⁶⁾.

La incorporación de metales de transición en la cadena principal del polímero ofrece un potencial considerable para la preparación de materiales procesables con propiedades que difieren significativamente de aquellas que presentan los polímeros orgánicos convencionales ^(107,108). Además, las variaciones en los números de coordinación y geometrías que existen para los elementos de transición ofrecen la posibilidad de obtener polímeros con características conformacionales, mecánicas y morfológicas inusuales.

También se puede esperar que los polímeros basados en metales de transición funcionen como precursores térmicos y fotoquímicos convenientes y procesables para la obtención de películas, fibras y aislamientos cerámicos con una gran estabilidad y propiedades físicas deseables y útiles ⁽¹⁰⁹⁾. Sin embargo, una vez más los desarrollos en esta área, la ciencia de los polímeros inorgánicos, se ven detenidos por las muchas dificultades asociadas con la síntesis de estos materiales.

Muchos de los trabajos recientes en esta área utilizan rutas de policondensación, en las cuales los precursores difuncionales son generalmente impuros por lo que se obtienen polímeros de bajo peso molecular, así como materiales pobremente definidos. Además, los productos obtenidos son a menudo

insolubles y pobremente caracterizados. Al final de un compendio de polímeros basados en metalocenos, realizado en 1970, los autores hicieron un análisis crítico donde comentaron que muchas de las estructuras asignadas a los polímeros en el artículo fueron hipotéticas y necesitan una verificación analítica rigurosa, y la descripción de los procedimientos experimentales, así como las propiedades de los polímeros obtenidos, son la mayoría de las veces, superficiales o incompletas ⁽¹¹⁰⁾.

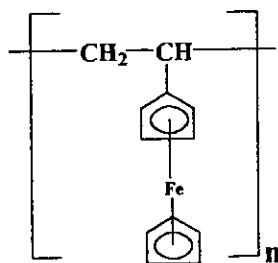
Durante los pasados cinco años, sin embargo, se han logrado numerosos avances en la obtención de polímeros sintéticos, los cuales han preparado el camino para la obtención de diversos materiales de alto peso molecular, solubles, los cuales han sido completamente caracterizados.

6.2 Polímeros basados en Metalocenos

A.- Polímeros basados en ferroceno (trabajos recientes)

La excelente estabilidad térmica y propiedades físicas asociadas al núcleo de ferroceno ha permitido realizar esfuerzos extensivos para incorporar esta parte dentro de la estructura del polímero. La inclusión de esta pieza en la estructura del grupo lateral se ha realizado con mucho éxito porque la síntesis de tales materiales requiere generalmente modificaciones menores de las metodologías sintéticas previamente establecidas. Por ejemplo, el

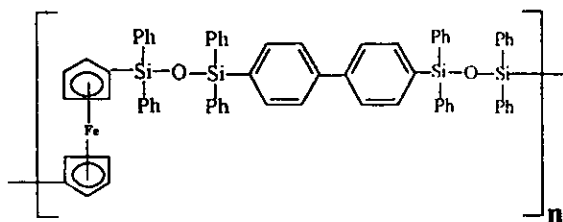
polivinilferroceno -esquema 30- se puede preparar por la polimerización en adición vía radicales libres del vinilferroceno ⁽¹¹¹⁾.



Esquema 30.

También se ha logrado la incorporación de piezas de ferroceno dentro de la cadena principal del polímero, en la cual los átomos del metal están separados por una distancia considerable.

Aquí mediante la explotación extensiva de la química orgánica del núcleo del metaloceno, ferrocenos difuncionales bien definidos han sido preparados, y las reacciones de policondensación controladas se han utilizado para obtener productos bien definidos de peso molecular apreciable. Ejemplos de productos obtenidos de tales reacciones incluye el poli(arileno-siloxano-ferroceno)s -esquema 31- ⁽¹¹²⁾, poliésteres conteniendo ferroceno ⁽¹¹³⁾ y nuevos tipos de polímeros -"accordian"- ⁽¹¹⁴⁾. Hasta el momento, en los trabajos realizados en este campo se han obtenido materiales de bajo peso molecular - $M_n < 10,000$ - que fueron a menudo definidos pobremente ⁽¹¹⁵⁾.



Esquema 31.

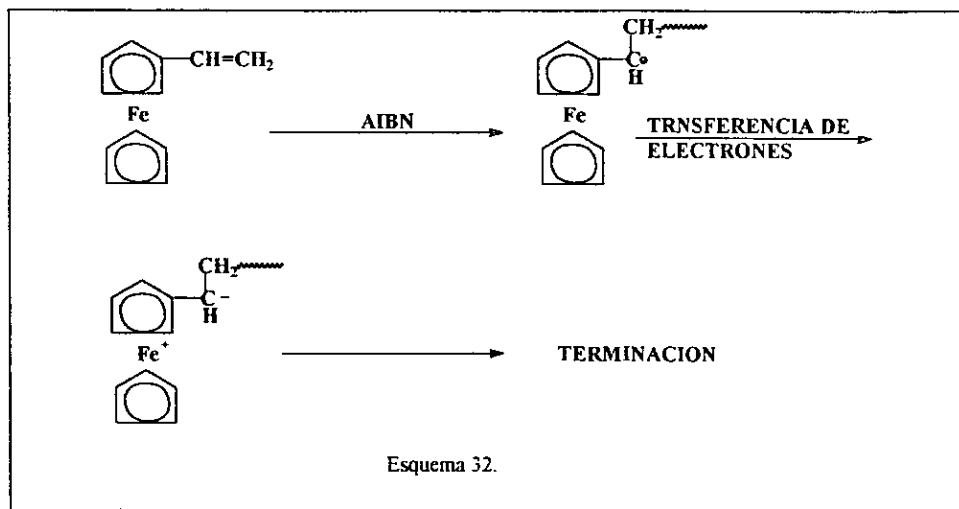
B.- Síntesis y Caracterización de Polímeros Conteniendo Ferroceno ⁽¹¹⁶⁾.

Desde el descubrimiento valioso del ferroceno, éste ha intrigado a los químicos orgánicos, inorgánicos y de polímeros⁽¹¹⁷⁾. Los investigadores se han dirigido a incorporar esta pieza a los polímeros y estudiar estos nuevos materiales para poder aplicarlos a nivel industrial. En general, hay 2 rutas básicas para la síntesis de polímeros conteniendo metales⁽¹¹⁸⁾. La primera consiste en formar derivados de polímeros orgánicos conteniendo grupos organometálicos. La segunda consiste en sintetizar compuestos organometálicos que contengan grupos funcionales polimerizables. Estos monómeros pueden ser homo y copolimerizados con monómeros orgánicos convencionales. Ambas rutas han sido usadas para la síntesis de polímeros conteniendo ferroceno.

B I.- Polímeros de Adición.

La polimerización por adición de monómeros de ferroceno conteniendo el grupo vinilo es probablemente el primer método de preparación que ha sido estudiado ampliamente⁽¹¹⁹⁾. El vinilferroceno, el primer monómero organometálico, fue sintetizado en 1955 y su polimerización ha sido ampliamente estudiada por diferentes vías -radicales^(119,120), catiónica⁽¹²¹⁾ y Ziegler-Natta⁽¹²¹⁾-; se ha encontrado que, es inerte a la iniciación aniónica⁽¹²²⁾.

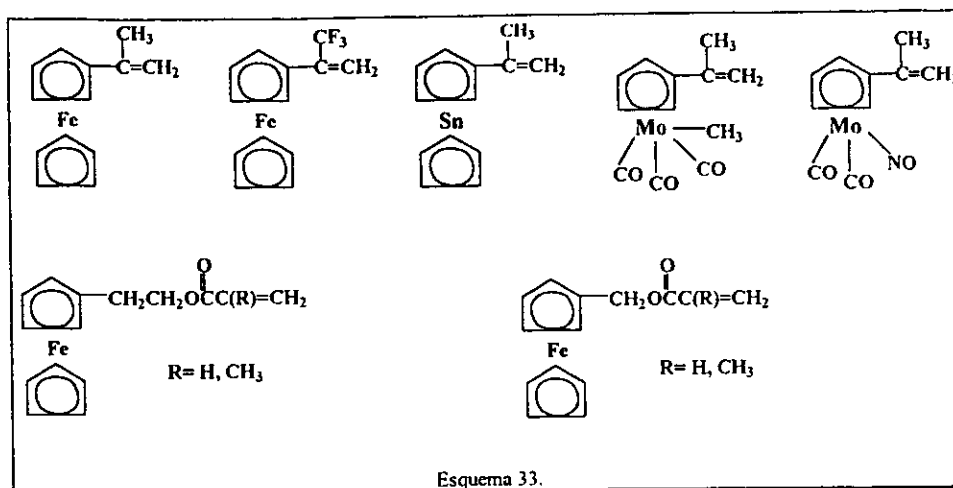
El hecho de que funciones organometálicas pueden influenciar en la polimerización del vinilo está empezando a aclararse⁽¹²³⁾. Como se esperaba, el fragmento de metal de transición con sus diferentes estados de oxidación y su impedimento estérico muy grande provoca la aparición de efectos electrónicos inusuales durante el proceso de polimerización. El vinilferroceno se oxida con peróxidos como iniciadores, por lo que iniciadores “azo” como el AIBN han sido usados exclusivamente -esquema 32-.



A diferencia de la mayoría de los monómeros de vinilo, al peso molecular del polivinilferroceno no se incrementa con el decremento en la concentración del iniciador. Esto es consecuencia de la anómala constante de transferencia de cadena, la cual es alta, del vinilferroceno $-C_m = 8 \times 10^{-3}$ versus 6×10^{-5} para el estireno a 60°C -.

Los estudios en Mössbauer apoyan el mecanismo mostrado en el esquema 32, el cual considera la transferencia de electrones del átomo de hierro a la creciente cadena del radical para dar un zwitterión, el cual termina la cadena y resulta en un complejo Fe(III) de alto spin⁽¹²⁴⁾.

El enfoque se mueve ahora hacia la polimerización iniciada por cationes para los monómeros del tipo vinilferroceno. Los valores Q-e del vinilferroceno han mostrado que el metaloceno es un donador de electrones fuerte y es sabido que el grupo isopropilo posee una ventaja substancial sobre el grupo vinilo en reacciones de polimerización catiónicas. Por esta razón, se han sintetizado una gran variedad de monómeros n-ciclopentadienil-metal que contienen grupos funcionales isopropenilicos - esquema 33 - y como se había anticipado, estos nuevos monómeros organometálicos son candidatos atractivos para la polimerización iniciada por cationes - por ejemplo $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, AlCl_3 anhidro, SnCl_4 o $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ principalmente en diclorometano desde -76°C hasta temperatura ambiente -. Sin embargo, sólo fue posible obtener oligómeros de bajo peso molecular⁽¹²⁵⁾.



B II.- Polímeros de Condensación.

La polimerización por condensación convencional de monómeros organometálicos se realiza generalmente a altas temperaturas y los productos han sido pobremente caracterizados. Por ejemplo, los ferrocenilcarbinoles se policondensan a temperaturas elevadas^(126,127).

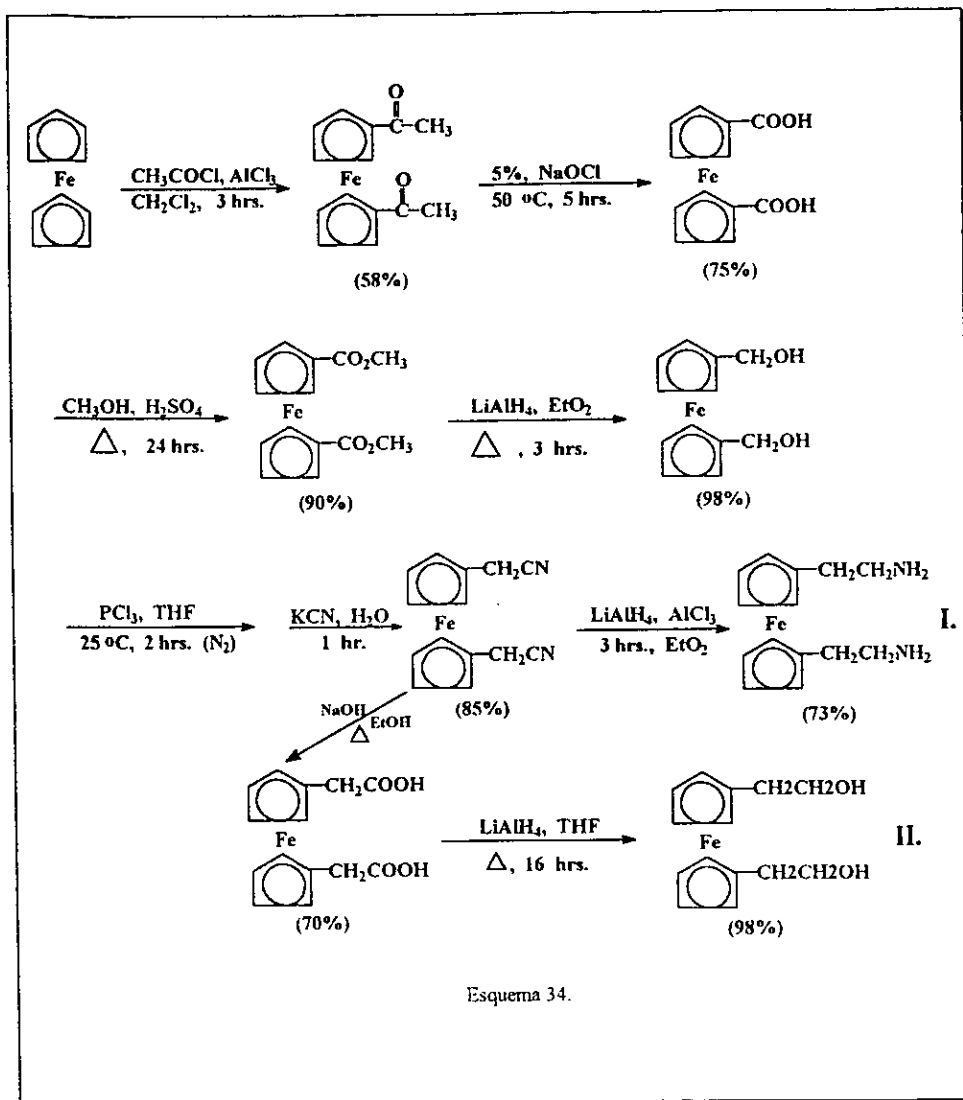
Recientemente, poliamidas y poliureas conteniendo ferroceno han sido sintetizados a temperatura ambiente usando métodos interfaciales y en algunos casos se observó la formación de películas en la interfase. Además, la formación de poliamidas es vigorosa, exotérmica e instantánea. Los intentos por determinar el peso molecular de las poliamidas conteniendo ferroceno en m-cresol no fueron exitosos, debido a la solubilidad limitada de estos materiales en disolventes orgánicos. La viscosidad intrínseca (η) de estos polímeros fue 1.5-

11.0 dL/g. Estos valores pequeños se pueden atribuir a la precipitación prematura en la solución. Esto es una desventaja significativa en la síntesis de polímeros organometálicos de alto peso molecular⁽¹²⁸⁾.

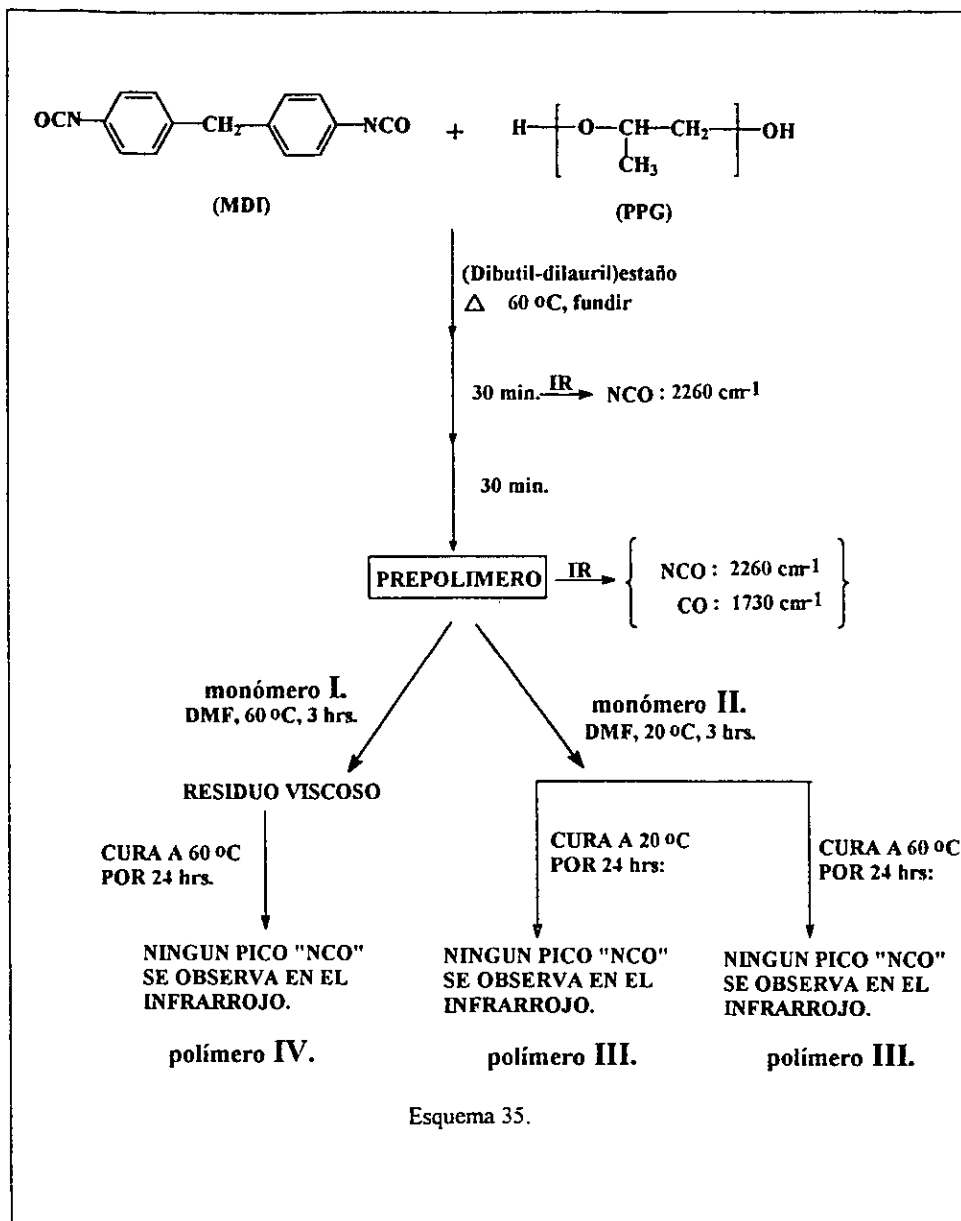
Se han preparado poliésteres y poliuretanos análogos. Los monómeros utilizados fueron 1,1'-bis(β -aminoetil)ferroceno (**I.**) y el 1,1'-bis(β -hidroxietil)ferroceno (**II.**). Estos monómeros se sintetizaron a partir del ferroceno. Los detalles de la ruta de síntesis se muestran en el esquema 34. En estos 2 monómeros, **I.** y **II.**, los grupos funcionales reactivos, amino e hidroxil, están localizados 2 metilenos lejos del ferroceno. Esta característica minimiza el efecto estérico y también permite que se realice la reacción de Schotten-Bauman.

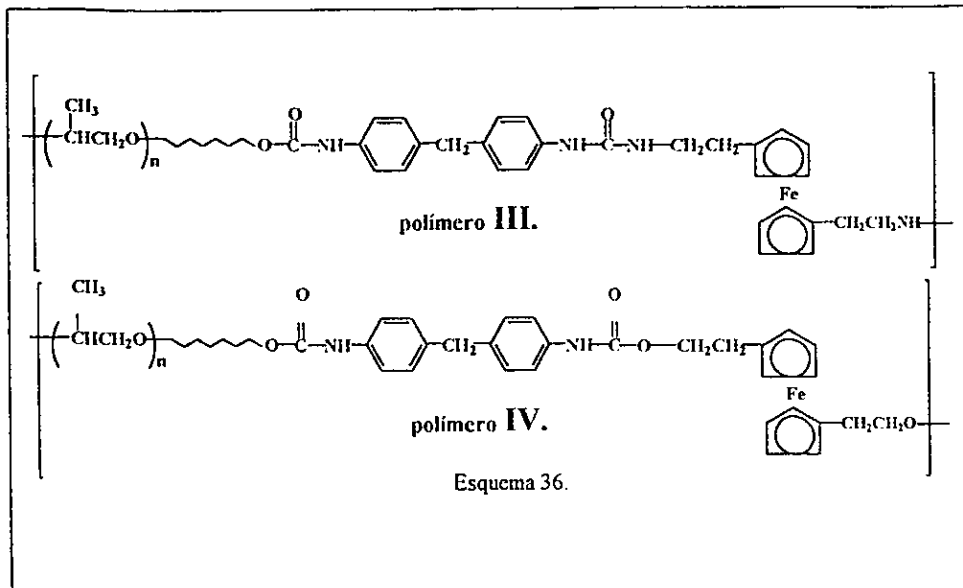
Los monómeros **I.** y **II.** se han usado también para sintetizar polieteruretano segmentado a partir del polipropilenglicol -PPG- y 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato) -MDI-.

El MDI -2 eqv.- y el PPG -1 eqv.- se ponen a reaccionar a 60°C en presencia de 1% mol del (dibutil-dilauril)estaño como catalizador. El curso de la polimerización se sigue monitoreando la intensidad del pico -NCO en el IR. Después que el MDI y el PPG han reaccionado para formar el prepolímero, se adiciona el monómero **I.** -1 eqv.- en DMF anhidra para extender la cadena y el curado continua a temperatura ambiente. Un proceso similar se le hizo al prepolímero adicionando el monómero **II.**, como extensor de cadena a 60 °C, obteniéndose un polímero en forma de película. Este procedimiento se detalla en el esquema 35.



Con base en los análisis de IR, NMR y Espectrometría de Masas se proponen las estructuras siguientes para los polímeros obtenidos -esquema 36-.





La distribución de pesos moleculares -MWD- de estos polímeros fue determinada por GPC. El disolvente utilizado fue THF y el instrumento fue calibrado con poliestireno. El polímero III. tuvo M_w 56 000 - M_n 12 500- y el polímero IV. M_w 97 000 - M_n 9 100-. La cantidad de hierro en III. y IV. que se determinó fue de 1.9% y 1.2% respectivamente, correspondiendo al 6.7% y 5% del ferroceno en los copolímeros.

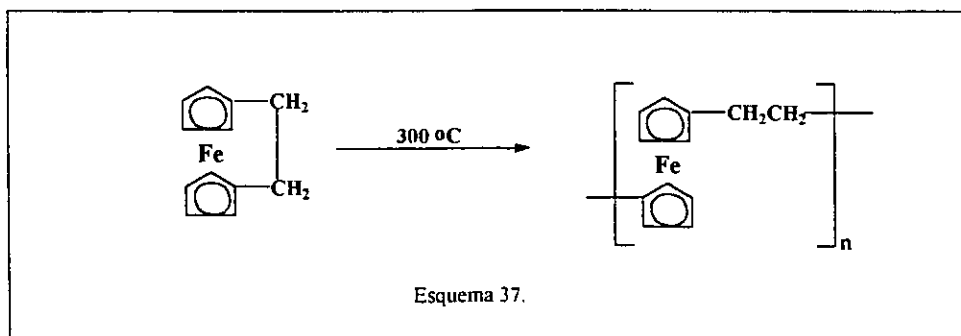
Así mismo, se han reportado cristales líquidos conteniendo ferroceno. Se ha demostrado recientemente que los sistemas ferrocénicos, especialmente los polímeros, son potencialmente materiales NLO - ópticos no lineales - atractivos. Además, el ferroceno ha sido reportado como un agente reductor de hollín muy

efectivo en la combustión. Por lo anterior, compuestos ferrocénicos se han incorporado a los polímeros retardantes de flama como los polifosfazenos, polímeros a base de fenoftaleina y polifosfaésteres⁽¹²⁹⁻¹³¹⁾.

B III. Polimerización por Apertura de Anillo (ROP).

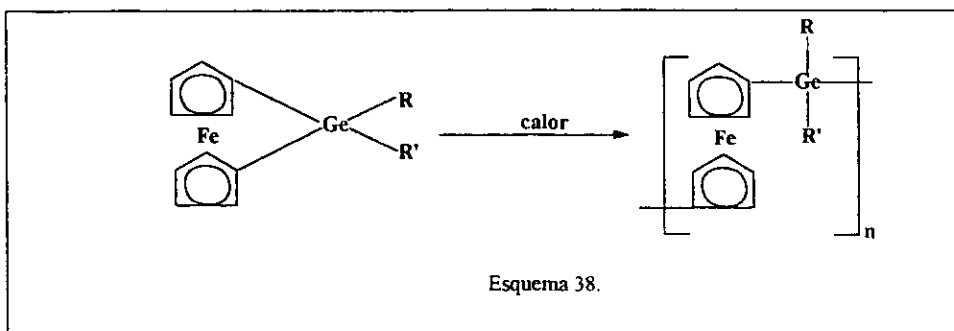
También la polimerización por Apertura de Anillo ha sido utilizada en la síntesis de polímeros conteniendo ferroceno. Varios ejemplos recientes han sido realizados a partir de la polimerización por Apertura de Anillo de ferrocenilsilanos, ferrocenilgermanios, ferrocenilfosfinas, etc⁽¹³²⁻¹³⁴⁾.

Por ejemplo, los ferrocenofanos son calentados a 300 °C en tubos sellados. Los polímeros obtenidos fueron insolubles. Sin embargo, aquellos polímeros sintetizados a partir de ferrocenofanos con un grupo metilo en cada anillo ciclopentadienílico fueron solubles con un peso molecular de $M_n = 80\ 000$ - esquema 37 -.



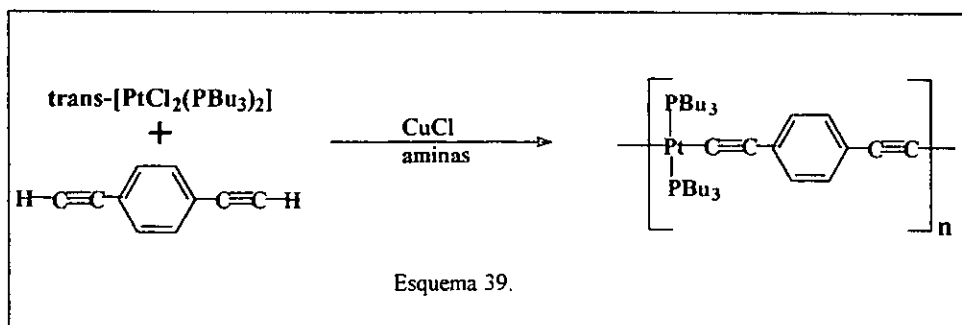
De la misma forma, se reportaron ferrocenofanos análogos conteniendo un átomo de germanio, preparados mediante la reacción del dilitioferroceno con diclorodialquilgermanio. El peso molecular de estos polímeros se determinó mediante el GPC, con rango de 5.2×10^5 a 2×10^6 M_w - 5.2×10^4 a 8.5×10^5 M_n - para $R=R'$ =metilo y 3.4×10^4 M_w - 2.9×10^4 M_n - para $R=R'$ =etilo. Estos polímeros son reportados como estables al aire tanto en solución como en estado sólido - esquema 38 - .

Finalmente, una amplia variedad de polímeros orgánicos han sido modificados con el grupo funcional ferroceno. El poliestireno tratado con litioferroceno o dilitioferroceno conduce a la incorporación del ferroceno como grupo lateral. Otro ejemplo interesante es la preparación de un ionómero conteniendo ferroceno mediante la reacción de la polivinilpiridina - soluble en agua - con el yoduro de ferrocenilmetiltrimetilamonio seguida por la reacción con ácido cloroacético. Este ionómero es un material policatiónico conteniendo ferroceno como un centro redox que puede ser oxidado en un electrodo de platino.



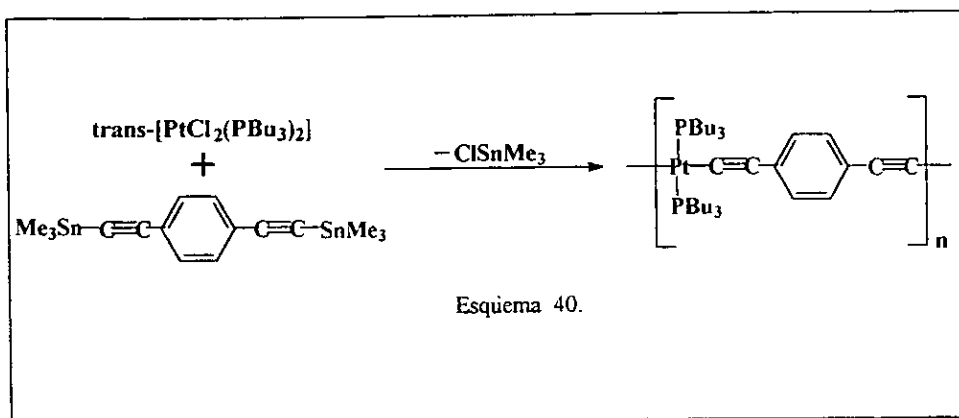
6.3 Polímeros Organometálicos de anillo-varilla ("ring-rod")

Junto con las diferentes clases de polímeros basados en ferrocenos descritos anteriormente, macromoléculas con esqueletos que contienen unidades conjugadas C=C y átomos de metal de transición, polimetálicos, representan los polímeros a base de metal de transición mejor caracterizados preparados actualmente ⁽¹³⁵⁾. La síntesis y el estudio de estos materiales es actualmente un área de la ciencia de los polímeros excitante y activa. Los primeros metalinos conteniendo átomos de níquel, paladio o platino en la cadena principal fueron sintetizados y aislados en 1977 por Sonogashira, Hagihara y Takahashi como materiales amarillos en forma de película ⁽¹³⁶⁻¹³⁸⁾. Estos fueron preparados por un proceso de unión catalizado por el haluro de cobre y se han estimado los pesos moleculares - M_w - entre 13 000 y 120 000 - esquema 39 -.



En los años anteriores se ha visto una importante expansión en esta área la cual a permitido una amplia variedad de materiales nuevos mediante el uso creativo de una variedad de nuevas y estrategias muy bien definidas de

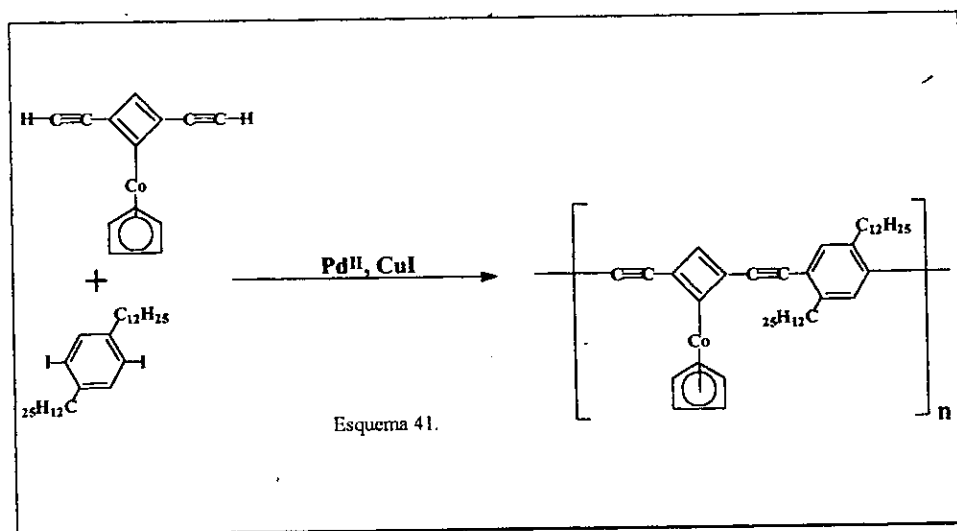
policondensación. Por ejemplo, Lewis y colaboradores reportaron una nueva ruta para obtener los poliplatínos basados en la reacción de complejos $\text{trans-[PtCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ con bis(trimetilestanil)diinos ; estos polímeros poseen un peso molecular promedio alrededor de 100 000 de acuerdo a las mediciones hechas en el GPC - esquema 40 - .



Lewis y colaboradores han mostrado también que este procedimiento de síntesis puede ser extendido para incorporar otros elementos de transición como el hierro dentro de la cadena principal del polímero.

Hunter y colaboradores han ideado rutas de condensación para la síntesis de polímeros organoniquelados inusuales e interesantes polímeros organocobaltados y organozirconados conteniendo piezas de metalociclopentadienos en la cadena principal ^(139,140).

Otra noticia reciente en el área de estos polímeros incluye la síntesis de Bunz y Altmann de polímeros organocobálticos, estos polímeros son líquidos cristalinos termotrópicos, en los cuales el metal está unido al esqueleto mediante unidades ciclobutadienilicas - esquema 41 - ^(141,142). También se prepararon polímeros organocobálticos análogos interesantes; por ejemplo, a algunos se les incorporó grupos de tiofeno en la cadena principal y estos presentaron la formación de fases líquidas cristalinas liotrópicas ⁽¹⁴³⁾.



6.4 Polímeros con unión metal-metal dentro de la cadena principal.

Se espera que los polímeros que contienen uniones metal-metal en el esqueleto del polímero que tengan propiedades conductivas y fotoquímicas novedosas ⁽¹⁴⁴⁾. En general, se han realizado pocas investigaciones en esta área; sin embargo, en 1989 Tyler y colaboradores reportaron rutas de policondensación de poliuretanos conteniendo uniones Mo-Mo o unidades $\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}$ en el esqueleto del polímero ^(145,146).

Estos polímeros tienen valores M_n entre 5 000 y 20 000 y son de interés como materiales fotoreactivos a partir de las uniones metal-metal uniéndolas fotoquímicamente mediante luz visible. En contraste, los polímeros existentes generalmente requieren luz ultravioleta para fotodegradarse.

Conclusiones

- Se encontró que los polímeros inorgánicos, por sus propiedades y sus características, presentan un campo de gran interés para su desarrollo - investigación y aplicación - para la sustitución de materiales tradicionales. Aunque es un área relativamente nueva, pronto se podrá contar con un material que contenga a la vez las propiedades de las cerámicas, metales y polímeros.
- Así mismo se revisaron las posibles rutas de síntesis para los polímeros inorgánicos y se encontró que la ruta más prometedora es la Polimerización por Apertura de Anillo (ROP).
- Se encontró que las principales familias de polímeros inorgánicos son los polifosfazenos, polisiloxanos, polisilanos. Aunque también existen otras familias de interés como los polímeros a base de elementos representativos, polímeros a base de metales de transición.
- Los posibles usos de estos polímeros pueden ser como elastómeros, adhesivos, materiales biomédicos, etc.
- Por otra parte, la introducción de metales de transición dentro de la cadena polimérica o como grupo lateral en el polímero, da como resultado nuevas e interesantes propiedades, como eléctricas y ópticas -NLO -.
- Por último, la importancia del uso del ferroceno en el área de los polímeros inorgánicos, radica en que abre la posibilidad del uso de otros metalocenos para la síntesis de otros tipos de macromoléculas - polímeros orgánicos-inorgánicos -, como los zirconocenos o titanocenos.

AIBN: 2,2'-Azo-bis-isobutironitrilo.

Cerámica: un material inorgánico sólido, procesado en forma de fibras delgadas y largas, con una relación entre longitud y diámetro, mayor de 100. Este tipo de fibra se suele formar por la descomposición térmica de un material polimérico precursor.

Cerámica de Ingeniería: material cerámico cuya aplicación es el remplazo de metales, madera o plásticos.

Cerámica Superconductora: es un óxido metálico complejo que experimenta una transición a un estado de superconducción a baja temperatura.

Cristal Líquido: es la propiedad que presentan los polímeros para orientar su configuración en forma de varillas (barras) durante los procesos de moldeo, dando como resultado un mejoramiento en las propiedades físicas y dureza. Las fases que se pueden presentar son : cristal líquido nemático ordinario; cristal líquido esméctico A; cristal líquido esméctico C. Estas fases se presentan a temperaturas superiores a la del punto de fusión del estado sólido. En cambio en las sustancias cristalinas no líquidas, la fase líquida que se forma por la fusión es completamente desordenada o isotrópica.

Efecto Quelato: Los ligantes polidentados poseen constantes de formación, generalmente mayores, en comparación con las de los correspondientes ligandos monodentados se conoce como efecto quelato. Se obtiene una mayor estabilidad termodinámica y cinética. Los ligantes que poseen dos o más átomos donadores que pueden coordinarse simultáneamente a un ión metálico, se llaman también agentes quelatantes (de la palabra griega *Kele*, "pinza"). En general, los agentes quelatantes forman complejos más estables que los ligantes monodentados y se emplean para evitar las reacciones acostumbradas de un ión metálico sin tener que eliminarlo de la solución.

Elastómero: es el nombre genérico para los polímeros que exhiben elasticidad como la goma. Los elastómeros son lo suficientemente elásticos para poder ser estirados bajo tensión varias veces su tamaño original. Cuando se cesa la fuerza de tensión, reaccionan rápidamente y recuperan sus dimensiones originales. La ASTM, norma D1566-90, define elastómero como "material macromolecular que regresa rápidamente a su forma y dimensiones iniciales aproximadamente después de una deformación substancial por un esfuerzo débil y mantenido al esfuerzo". También define goma como "material que es capaz de recobrase rápida y forzosamente de una deformación larga, y puede ser, o realmente es, modificado hacia un estado en el cual es esencialmente insoluble (pero puede hincharse) en disolventes, como benceno, metil etil cetona, y azeótropo de etanol-tolueno". Antes de la segunda guerra mundial, el caucho de la hevea constituía el 99% de los elastómeros utilizados. El caucho natural y muchos de los

elastómeros sintéticos se hallan disponibles en forma de látex. La mayoría del látex se utiliza coagulado.

Esquema Q-e: método semiempírico para calcular los cocientes de reactividad.

Estabilizador de Ultravioleta: aditivo que retrasa la degradación causada por la radiación ultravioleta.

Estabilizadores Térmicos: aditivos que retrasan la descomposición de los polímeros sometidos a temperaturas altas.

Ferroceno: "molécula en sandwich" constituida por ciclopentadieno y hierro.

Grado de Polimerización: es el número de unidades repetitivas dentro de la cadena del polímero.

Homopolímero: polímero que consta de un único tipo de unidad de repetición, a diferencia del **copolímero** que consta de varios tipos de unidades de repetición.

Ionómero: nombre genérico de los copolímeros de etileno y ácido metacrílico.

Látex: dispersión estable de un polímero en agua.

M_n : es el peso molecular promedio en número. Se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$M_n = \frac{\text{peso total del polímero}}{\text{No. de moléculas de } N_i} = \frac{W}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

M_w : es el peso molecular promedio en peso (ponderado). Se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$

M_z : es la media z del peso molecular. Se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}$$

Metalloceno: "molécula en sandwich" constituida por ciclopentadieno (también puede ser benceno) y un metal.

Piezoelectricidad: Consiste en la conversión de la energía mecánica, como por ejemplo la presión, en energía eléctrica.

Peso Molecular del Polímero: es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva y el grado de polimerización.

Oligómero: Polímero de muy bajo peso molecular, en donde el número de unidades de repetición se encuentra entre 2 y 10. (de la palabra griega *oligos*, "pocos").

Polímero: es una molécula larga, construida por la repetición de unidades químicas pequeñas, sencillas. La unidad repetitiva del polímero, es usualmente equivalente al monómero o material original. Por ejemplo, la unidad repetitiva del policloruro de vinilo es $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$; su monómero es el cloruro de vinilo, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Se usa como sinónimo la palabra **macromolécula**.

Plastificante: líquido compatible de alto punto de ebullición que disminuye la T_g y flexibiliza un polímero rígido como el PVC.

T_g : es la Temperatura de Transición Vitrea. La flexibilidad de los polímeros amorfos disminuye drásticamente cuando su temperatura disminuye por debajo de una temperatura de transición característica denominada T_g . A temperaturas por debajo de T_g , no hay movimiento de los segmentos siendo cualquier cambio dimensional de la cadena del polímero el resultado de distorsiones temporales de los enlaces de valencia primarios. Los plásticos amorfos dan mejor resultado por debajo de su T_g , pero los elastómeros deben utilizarse por encima de su punto de fragilidad o T_g . El punto de fusión, T_m , (la fase sólida y líquida se encuentran en equilibrio) se llama temperatura de transición de primer orden y a la T_g se le denomina en algunos casos temperatura de transición de segundo orden. Los valores de T_m , son normalmente de un 33 a un 100% superiores a los de T_g ; los polímeros simétricos como el HDPE presentan las mayores diferencias entre la T_m y la T_g . Los valores de T_g son bajos para elastómeros y los polímeros flexibles y relativamente altos para los plásticos amorfos duros.

- 1.-S.S. Zumdahl, "Chemical Principles" , 2nd. Edition, D.C. Heath, **1995**, pág. 835.
- 2.- Encycl. Polym. Sci. Eng. (2nd. Rev. Edition) **1985**.
- 3.- Ian Manners *Chemistry in Britain*, Jan. **1996**, pág. : 46-49.
- 4.- W. E. Moerner *Nature* **1994**, 371, pág. :475.
- 5.- J. E. Mark, H. R. Allcock, and R. West "Inorganic Polymers", New York, Prentice Hall, USA **1992**.
- 6.- Ian Manners *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, pág. :1603-1621.
- 7.- A.J. Dows ; M.J. Goode ; C.R.Pulham *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, pág. 1936.
- 8.- Hagihara, N. ; Sonogashira, K ; Takahashi, S. *Adv. Polym. Sci.* **1981**, 41, pág. 149.
- 9.- I. Haidus, D.B. Sowerby, "The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles", Vol. 1 y 2, American Press, Toronto, **1987**.
- 10.- Liebig, J. *Ann. Chem.* **1834**, 11, pág. 139.
- 11.- Rose, H. *Ann. Chem.* **1834**, 11, pág. 129.
- 12.- Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* **1896**, 18, pág. 629.
- 13.- Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* **1896**, 18, pág. 780.
- 14.- Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* **1897**, 19, pág. 782.
- 15.- Stokes, H. N. *Amer. Chem. J.* **1898**, 20, pág. 740.
- 16.- Allcock, H. R. ; Kugel, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, pág.4216.
- 17.- Allcock, H. R. ; Kugel, R. L. ; Valan, K. J. *Inorg. Chem.* **1966**, 5, pág. 1709.
- 18.- Allcock, H. R. ; Kugel, R.L. *Inorg. Chem.* **1966**, 5, pág. 1716.
- 19.- Schmidpeter, A. ; Ebeling, J. *Angew. Chem.* **1967**, 79, pág. 100.
- 20.- Schmidpeter, A. ; Ebeling, J. *Angew. Chem.* **1967**, 79, pág. 534.
- 21.- Schmidpeter, A. ; Ebeling, J. *Chem. Ber.* **1968**, 101, pág. 2602.
- 22.- Schmidpeter, A. ; Schindler, N. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 362, pág. 281.
- 23.- Schmidpeter, A. ; Boehm, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 362, pág. 65.
- 24.- Schmidpeter, A. ; Ebeling, J. *Chem. Ber.* **1968**, 101, pág. 3883.
- 25.- Schmidpeter, A. ; Ebeling, J. *Chem. Ber.* **1968**, 101, pág. 815.
- 26.- Fluck, E. ; Schmid, E. ; Haubold, W. *Z. Naturforsch.* **1975**, 30b, pág. 808.
- 27.- Roesky, H.W. *Angew. Chem. Int. Ed Eng.* **1972**, 11, 642.
- 28.- Roesky, H. W. ; Scheldrick, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed Eng.* **1986**, 25, pág. 477.
- 29.- Roesky, H. W. ; Scheldrick, G. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, pág. 847.
- 30.- Vatti, K. V. ; Roesky, H. W. ; Rietzel, M. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, pág. 4032.
- 31.- Van de Grampel, J. C. *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, 3, pág.1.
- 32.- Manners, I. ; Renner, G. ; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**,111, pág. 5478.
- 33.- Roesky, H. W. ; Lücke, M. *Angew. Chem. Int. Ed Eng.* **1989**, 28, pág.493.
- 34.- Allcock, H. R. ; Coley, S. M. ; Manners, I. ; Renner, G. ; Nuyken, O. *Macromolecules* **1991**, 24, pág.2024.
- 35.- Dodge, J. A. ; Manners, I. ; Allcock, H. R. ; Renner, G. ; Nuyken, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, pág.1268.
- 36.- Liang, M. ; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, pág.4044.

- 37.- Liang, M.; Manners, I.; Honeymann, C.; Waddling, C.; Foucher, D. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Rel. Elem.* **1992**, *64*, 113.
- 38.- Liang, M.; Manners, I. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1991**, pág.613.
- 39.- Allcock, H.R.; Dodge, J. A.; Manners, I. *Macromolecules* **1993**, *26*, pág. 11.
- 40.- Manners, I. *Angw. Chem, int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, pág. 1602-1621.
- 41.- Allcock, H.R.; Kim, C. *Macromolecules* **1991**, *24*, pág.2846.
- 42.- Allcock, H.R.; Cameron, C.G. *Macromolecules* **1994**, *27*, pág.3131.
- 43.- Mark, J.E.; Allcock, H.R.; West, R. *"Inorganic Polymers"*, New York Prentice Hall, USA **1992**.
- 44.- Matyjaszewsky, J. *Inorg. Organomet. Polym.* **1992**, *2*, pág.5.
- 45.- Matyjaszewsky, J.; Franz, U. *Polymer* **1994**, *35*, pág.5005.
- 46.- De Jaegger, R.; Chambrette, J.P.; Potin, P. *Macromolecules*, **1992**, *25*,pág.1254.
- 47.- Manners, I.; Allcock, H.R.; Honneymann, C.H.; Morrissey, C. *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, *117*, pág.7035.
- 48.- Manners, I.; Allcock R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *11*, pág. 5478.
- 49.- Wiitt M.; Roesky W. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, pág. 1163.
- 50.- Haiduc I.; Silaghi-Domitrescu I. *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *74*, pág. 127.
- 51.- Semlyen, J.A.; Clarson, S.J. *"Siloxane Polymers"*, Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J., **1991**.
- 52.- Rochow, E.G. *"Silicon and Silicones"*, Springer Heidelberg, **1987**.
- 53.- Mark, J.E.; Allcock, H.R.; West, R. *"Inorganic Polymers"*, New York Prentice Hall, USA **1992**.
- 54.- Semlyen, J.A.; Clarson, S.J. *"Siloxane Polymers"*, Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J., **1991**.
- 55.- Arkles, B. *Chemtech.* **1983**, *13*, pág.542.
- 56.- *Chem. Eng. News* December, **1995**, *11*, pág. 10-17. (silicon breast implant controversy).
- 57.- Möller, M.; Oelfin, D.;Turetskii, A.A. *Macromolecules* **1994**, *27*,pág. 3310.
- 58.- Chojnowski, J. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, pág.299.
- 59.- Stein, J.; Lewis, L.N.; Smith, A. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, pág.325.
- 60.- Boiteau, S; Treysie, D. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, pág.247.
- 61.- Poths, H; Zentel, R. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *5*, pág. 433.
- 62.- Gankema, H; Lugtenberg, W; Engbersen, F.J.; Möller, M; Reinhoudt. D.N. *Adv. Mater* **1994**, *6*, pág.106.
- 63.- West, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, pág.327.
- 64.- Miller, R.D.; Milch J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, pág. 1359.
- 65.- Matyjazewski, K. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1*, pág.463.
- 66.- Madiyasni, K.S.; West, R.; David, L.D. *J. Am. Cer. Soc.* **1978**, *61*, pág.504.
- 67.- Von Schnering, H.G.; Preuss, H.; Andersen, O.K.; Flad, J. *Angew. Chem* **1992**, *104*, pág.186; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, pág.187.
- 68.- Miller, R.D.; Moritomo, Y.; Matsumoto, M; Tokura, Y. *Phys. Rev. B* **1993**,*47*, pág. 4363.
- 69.- Harrod, J.F.; Aitken, C.T. *J.Am. Chem.Soc.* **1986**, *108*, pág 4059.
- 70.- Tilley, T.D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, pág.22.
- 71.- Harrod, J.F.; Butler, I.S.; Scarlete, M. *Chem. Mater* **1994**, *6*, pág.977.

- 72.- Hsiao, Y.; Waymouth, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, pág.9779.
- 73.- Matyjaszewski, K.; Fossum, E. *Macromolecules* **1995**, 28, pág.1618.
- 74.- Hirata, H.; Obata, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, pág.7641.
- 75.- Yang, J.; Haarer D.; Simmerer J. *Adv. Mater* **1993**, 5, pág.743.
- 76.- Yuan, C.H.; West, R.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, pág.3844.
- 77.- Möller, M.; Matyjaszewski, K.; Frey, H. *Macromolecules* **1994**, 27, pág.1814.
- 78.- Stern, C.L.; Plug, J.L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, pág.98.
- 79.- Kabuto, C.; Sakurai, H.; Nanjo, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, pág.4195; Kuriyama, A.; Satoh, S. *Chem. Lett.* **1995**, pág.293.
- 80.- Weyenberg D.R.; Nelson L.E. *J. Organic Chem.* **1965**, 30, pág. 2618.
- 81.- Tanaka M.; Honda K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, pág. 8873.
- 82.- Corriu R.J.P.; Gerbier P.; Jean A.; Mutin P.M. *Organometallics* **1992**, 11, pág. 2507.
- 83.- Kuhmann T.; Garnier F.; Yassar A. *Organometallics* **1992**, 11, pág. 2500.
- 84.- West R.; Hayase S.; Iwahara T. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, 1, pág. 545.
- 85.- Van der Made A. M.; Van Leeuwen P.W. N.M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, pág. 1400.
- 86.- Zohu L.L.; Roovers J. *Macromolecules* **1993**, 26, pág. 963.
- 87.- Procopio L.J.; Berry D.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, pág. 4039.
- 88.- Interrante L.V.; Wit H.J.; Apple T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, pág. 12085.
- 89.- Rushkin I.L.; Interrante L.V. *Macromolecules* **1995**, 28, pág. 5160.
- 90.- Isaka H.; Teramae H.; Fujiki M.; Matsumoto N. *Macromolecules* **1995**, 28, pág. 4733.
- 91.- Bianconi P.; Weidman T.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, pág. 2342.
- 92.- Bianconi P.; Schilling F.C.; Weidman T.W. *Macromolecules* **1989**, 22, pág. 1697.
- 93.- Weidman T.W.; Bianconi P.; Kwock E.W. *Ultrasonics* **1990**, 28, pág. 310.
- 94.- Szymanski W.J.; Visscher G.T.; Bianconi P. *Macromolecules* **1993**, 26, pág. 869.
- 95.- Trefonas P.; West R. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, Pág. 2099.
- 96.- Miller R.D.; Sooriyakumaran R. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1987**, 25, pág. 111.
- 97.- Imori T.; Lu V.; Cai H.; Tilley T.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, pág. 9931.
- 98.- Kobayashi S.; Iwata S.; Hiraishi M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, pág. 6047.
- 99.- Chujo Y.; Takizawa N.; Sakurai T. *J. Am. Soc. Chem. Commun.* **1994**, pág. 227.
- 100.- Chujo Y. *Inorganic and Organometallic Polymers II: ACS Symp.*, **1994**, 572, pág. 398.
- 101.- Fazan P.J.; Remsen E.E.; Beck J.S.; Carroll P.J.; McGhie A.R. *Chem. Matter* **1995**, 7, pág. 1942.
- 102.- Sneddon L.G.; Fazan P.J.; Lynch A.T.; Remsen E.E. *Chem. Matter.* **1990**, 2, pág. 96.
- 103.- Chujo Y.; Tomita I.; Saegusa T. *Macromolecules* **1992**, 25, pág.3005.
- 104.- Haggerty J.S.; Seyferth D. *Chem. Matter* **1992**, 4, pág. 705.
- 105.- Lichtenhan J.D. *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, pág. 115.

- 106.- Bruce D.W.; O'Hare D. *"Inorganic Materials"* Ed. Wiley, **1992**.
Oriol L.; Serrano J.L. *Adv. Matter* **1995**, 7, 348.
- 107.- Sheats J.E.; Carraher C.E.; Pittman C.U. *"Metal Containing Polymer Systems"*, Plenum, **1985**.
- 108.- Manners I. *Cnem. Br.* **1996**, 32, pág. 46.
- 109.- Peukert M.; Vaahs T.; Brück M. *Adv. Matter* **1990**, 2, pág. 398.
- 110.- Neuse E.W.; Rosenberg H. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **1970**, 1, pág. 130.
- 111.- Pittman C.U.; Lai J.C.; Vanderpol D.P.; Prado R. *Macromolecules* **1970**, 3, pág. 746.
- 112.- Patterson W.J.; McManus S.; Pittman C.U. *J. Polym. Sci. Part A-1* **1974**, 12, pág. 837.
- 113.- Gonsalves K.; Zhanru L.; Rausch M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 103, pág. 3862.
- 114.- Wright M.E.; Sigman M.S. *Macromolecules* **1992**, 25, pág. 6055.
- 115.- Stanton C.E.; Lee T.R.; Erickson M.S., Pudelski J.K.; Callstrom M.R. *Macromolecules* **1995**, 28, pág. 8713.
- 116.- Togni A. & Hayashi T. *"Ferrocenes"* Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim Federal Republic of Germany, **1995**.
- 117.- Kealy T.J.; Pauson P.L. *Nature* **1951**, 168, pág. 1039-1040.
- 118.- Zeldin M.; Wynne K.J.; Allcock H.R. *"Inorganic and Organometallic Polymers"* ACS Symp. Ser. 360, **1988**.
- 119.- Arimoto F.S.; Haven A.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, pág. 6295-6297.
- 120.- Lai J.C.; Raunsefell T.; Pittmann C.U. *J. Polym. Sci. A-1* **1971**, 9, pág. 651-662.
- 121.- Aso C.; Kunitake T.; Nakashima T. *Macromol. Chem.* **1969**, 124, pág. 232-240.
- 122.- Pittmann C.U.; Lin C.C. *Polym. Sci. Polym. Chem.* **1979**, 17, pág. 271-275.
- 123.- Carroher C.E.; Pittmann C.U.; Sheats J.E. *"Metal Containing Polymeric Systems"* Plenum, New York, **1985**.
- 124.- George M.H.; Hayes H.F. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1975**, 13, pág. 1049-1070.
- 125.- Gonsalves K.E.; Zhan Ru L.; Lenz R.W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1985**, 23, pág. 1707-1722.
- 126.- Morgen P.W. *"Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods"* Willey, New York, **1965**.
- 127.- Neuse E.W.; Rosenberg H. *"Metallocene Polymers"* Marcel Dekker, New York, **1970**.
- 128.- Gonsalves K.E.; Rausch M.D. *Apply Organomet. Chem.* **1987**, pág. 81.
- 129.- Wright M.N.; Toplikar E.G. *Macromolecules* **1992**, 25, pág. 1838-1839.
- 130.- Wright M.N.; Toplikar E.G. *Macromolecules* **1992**, 25, pág. 6050-6054.
- 131.- Prasad, P.N.; Ulrich D.R. *"Nonlinear Optical and Electroactive Polymers"* Plenum Press, New York, **1988**.
- 132.- Manners I.; Nelson J.M.; Rensel H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, pág. 7035-7036.
- 133.- Honeyman C.; Fascher D.A.; Mourad O.; Rulkens R.; Manners I. *Polym. Preprints* **1993**, 34(1), pág. 330-331.

- 134.- Compton D.L.; Rauchfuss T.B. *Polym.Preprints* 1993, 34(1), pág.351-352.
135.- Chisholm M.H. *Angew. Chem.* 1991,103, pág. 690.
136.- Sonogashira K.; Takahashi S.; Hagihara N. *Macromolecules* 1977, 11, pág. 879.
137.- Sonogashira K.; Takahashi S.; Hagihara N. *Macromolecules* 1978, 11, pág. 1063.
138.- Sonogashira K.; Takahashi S.; Hagihara N. *Adv. Polym. Sci.* 1981, 41, pág. 149.
139.- Guo X.A.; Sturge K.C.; Hunter A.D. *Macromolecules* 1994, 27, pág.7825.
140.- Tomita I.; Nishio A. *Macromolecules* 1994, 27, pág. 7009.
141.- Altmann M.; Bunz H.F. *Angew. Chem.* 1995, 107, pág. 603.
142.- Altmann M.; Bunz H.F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, pág. 569.
143.- Altmann M.; Enkelmann V.; Lieser G. *Adv. Mater.* 1995, 7, pág. 726.
144.- Oriol. L.; Serrano J.L. *Adv. Mater.* 1995, 7, pág. 348.
145.- Tenhaeff S.C.; Tyler D.R. *Organometallics* 1991, 10, pág. 473.
146.- Tenhaeff S.C.; Tyler D.R. *Organometallics* 1992, 11, pág. 1466.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA