



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMEROS SOLUBLES EN AGUA BASADOS EN CLORURO DE
2-(ACRILÓILOXIETIL)TRIMETILAMONIO (Q9) UTILIZANDO COMPLEJOS
CICLOMETALADOS DE RUTENIO(II)**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA
Q. OLIVIA HERNÁNDEZ CRUZ



TUTOR: DRA. LARISSA ALEXANDROVA

AÑO: 2011



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.

Un conocimiento que actúa, vale mucho más que un conocimiento ocioso.

Khalil Gibran

A quienes han dado sentido, más allá del parentesco o afinidad a las palabras:
“familia y amigos”.

Éste trabajo de tesis fue realizado bajo la supervisión de la Dra. Larissa Alexandrova, en el laboratorio LC-104 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

El jurado asignado para la revisión de la misma fue integrado por los siguientes académicos:

Presidente	Dr. Roberto Olayo González	UAM-Iztapalapa
Vocal	Dr. Eduardo Vivaldo Lima	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. María del Pilar Carreón Castro	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Vocal	Dr. David Morales Morales	Instituto de Química, UNAM.
Secretario	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Agradecimientos

A la Dra. Larissa Alexandrova por la asesoría y apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme incorporar a ésta máxima casa de estudios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado mediante la beca No. 227109, la cuál hizo posible la realización de este trabajo.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por los conocimientos brindados, así como el apoyo económico para participar XIX International Materials Research Congress.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por apoyarme con todos los equipos, biblioteca e instalaciones, para poder realizar el presente trabajo.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por su ayuda en los análisis de RMN.

A quienes de alguna u otra manera hicieron posible este trabajo.

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
GLOSARIO.....	XI
RESUMEN.....	XI
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	1
1.1 POLIELECTROLITOS.....	2
1.1.1. Polielectrolitos y aplicaciones.....	2
1.1.2 Clasificación de polielectrolitos.....	3
1.1.3 Formación de hidrogeles basados en polielectrolitos.....	4
1.2. DISTRIBUCIÓN DEL CONTRAION EN POLIELECTROLITOS EN SOLUCIÓN.....	5
1.2.1 Teoría de polielectrolitos lineales.....	5
1.2.2 Modelo de las 2 capas.....	6
2.3 Modelo de la celda de Poisson-Boltzmann y límites de Manning. ..	8
1.3. SÍNTESIS DE POLIELECTROLITOS.....	9
1.3.1. Polimerización por radicales libres.....	9
1.3.2 Síntesis de polielectrolitos por radicales libres.....	10
1.3.3 Síntesis de polielectrolitos catiónicos por radicales libres.....	11
1.3.4 Polimerización radicalica/viviente controlada.....	11
1.3.5 Técnicas empleadas. Ventajas y desventajas.....	12
1.3.5.1 Polimerización Mediada por Nitróxidos (NMP).....	13
1.3.5.2. Adición Reversible de Transferencia de Fragmentos de Cadena RAFT.....	13
1.3.5.3 Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo (ATRP).....	15
1.3.5.4 Técnica de ATRP para la polimerización radicalica viviente. ..	15
1.3.5.5 Tipos de monómeros utilizados.....	16
1.3.5.6 Tipos de iniciadores utilizados.....	17
1.3.5.7 Catalizadores utilizados.....	18
1.3.5.8 Ligantes.....	19
1.3.6 Polimerización radicalica controlada en sistemas acuosos.....	20
1.3.7 ATRP en solventes próticos.....	21
1.3.8 Disociación del desactivador en medios próticos.....	22
1.3.9 Q9 importancia y aplicaciones.....	23
CAPITULO 2.OBJETIVO E HIPÓTESIS	24
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	25
2.2. OBJETIVOS PARTICULARES.....	25
2.3. HIPÓTESIS.....	26
CAPITULO 3.DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	28
3.1.1 Reactivos.....	28
3.1.2 Métodos Analíticos.....	30

3.2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	30
3.2.1 Síntesis del dímero de Rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$	30
3.2.2 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$	31
3.2.3 Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$	31
3.2.4 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$	32
3.2.5 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$	33
3.2.6. Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}$	33
3.2.7. Síntesis de $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{Cl}$	34
3.2.8 Activación de Amberlita.....	34
3.3 SÍNTESIS DE INICIADORES SOLUBLES EN AGUA.....	34
3.3.1. <i>Síntesis del iniciador 4-(bromometil)benzoato de sodio</i>	34
3.4 SÍNTESIS DE POLÍMEROS DERIVADOS DE Q9.....	35
3.4.1. Estudio del comportamiento de Q9.....	35
3.4.2. Estudio del comportamiento de Q9 con diversos iniciadores.	35
3.4.3. Estudio del comportamiento de Q9 y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ como catalizador.....	36
3.4.4. Polimerizaciones de Q9 utilizando $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ como catalizador a diferentes concentraciones, con diversos iniciadores y a distintas temperaturas.	36
3.4.5. Polimerización de Q9 utilizando $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ como catalizador, 2-bromopropionato de metilo y mezcla 1:1 agua- isopropanol.	36
3.4.6. Polimerización de Q9 utilizando $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ como catalizador, 2-bromopropionato de metilo y solución al 50% m/m de NaCl.....	38
3.4.7. Estudio del comportamiento del Q9, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ como catalizador con diferentes iniciadores y concentraciones de catalizador.....	38
3.4.8 Estudio del comportamiento de $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ como catalizador y 2-bromopropionato de metilo como iniciador.	38
3.4.9. Estudio del comportamiento 4-(bromometil)benzoato de sodio como iniciador y diversos catalizadores.	39
CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	41
4.1 Estudio del comportamiento de Q9.	44
4.2 Estudio del comportamiento de Q9 con diversos iniciadores y Q9 con diversos catalizadores.	44
4.3 Polimerizaciones de Q9 utilizando $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ como catalizador a diferentes concentraciones, con diversos iniciadores y a distintas temperaturas.	45
4.4 Polimerizaciones de Q9 utilizando $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ como catalizador a diferentes concentraciones, con diversos iniciadores y a distintas temperaturas.....	49
4.5 Estudio de la polimerización de Q9 utilizando los complejos $[\text{Ru}(\text{o-}$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}$ y $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-}$ $\text{py})(\text{phen})_2]\text{Cl}$	53
4.6. Estudio de la viscosidad de los polímeros obtenidos.....	53
4.7. Experimentos RMN de los polímeros obtenidos.....	56
CAPITULO. 5. CONCLUSIONES.....	59

ANEXO.....	62
BIBLIOGRAFÍA.....	63

Índice de figuras.

Fig. 1. 1 Poli(cloruro de alildimetilamonio).....	3
Fig. 1. 2 Poli(estirensulfonato de sodio).....	4
Fig. 1. 3 Distribución de contraiones. Modelo de las 2 capas.	6
Fig. 1. 4 Mecanismo de polimerización radicalica/viviente controlada.....	12
Fig. 1. 5 Mecanismo general de propagación de la polimerización NMP.....	13
Fig. 1. 6 Mecanismo propuesto para raft usando derivados de ditiocarbonilos. 14	14
Fig. 1. 7 Mecanismo de adición de Karash.....	16
Fig. 1. 8 Mecanismo general de polimerización ATRP.....	16
Fig. 1. 9 Ejemplos de monómeros polimerizados por ATRP.....	17
Fig. 1. 10 Ejemplos de iniciadores utilizados en ATRP.....	18
Fig. 1. 11 Algunos complejos utilizados en sistemas de polimerización ATRP. 19	19
Fig. 1. 12 Reacciones laterales ATRP acuoso mediante catalizadores de Cu (I).	22
Fig. 1. 13 Estructura de cloruro de 2-(acrililoxietil)trimetilamonio (Q9).....	23
Fig. 3. 1 Síntesis del dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$	30
Fig. 3. 2 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$	31
Fig. 3. 3 Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$	31
Fig. 3. 4 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$	32
Fig. 3. 5 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$	33
Fig. 3. 6 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}$	33
Fig. 3. 7 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{Cl}$	34
Fig. 3. 8 Síntesis del iniciador 4-(bromometil)benzoato de sodio.	34
Fig. 4. 1 Estructura de los catalizadores utilizados.	43
Fig. 4. 2 Espectros de Uv-vis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ en agua.	46
Fig. 4. 3 Cinéticas de polimerización de Q9 usando complejos de Ru (II) utilizando como disolvente agua y mezclas agua, isopropanol y solución de NaCl al 50%.	52
Fig. 4. 4 Evaluación del efecto sobre la viscosidad de polímeros de Q9 con respecto a la variación de concentración de soluciones de NaCl.	54
Fig. 4. 5 Relación de la viscosidad reducida con respecto a la concentración de polímeros de Q9. (Pol. 1) Catalizador: complejo 1, iniciador: CCl_4 , relación molar 200:1:1. (Pol. 2) Catalizador: complejo 1, iniciador: 2-BrPrOOME, relación molar 200:1:1. (Pol. 3) Catalizador: complejo 2, iniciador: 2-BrPrOOME, relación molar: 200:1:1. Todas llevadas acabo a 30°C.	55
Fig. 4. 6 Representación de la formación de agregados de polielectrolitos.....	57
Fig. 4. 7 Modelo propuesto del cómo los átomos de flúor pueden coordinarse a los grupos amino de las macromoléculas.....	58

Índice de tablas.

<i>Tabla 1. 1 Principales aplicaciones de polielectrolitos en la industria.</i>	2
<i>Tabla 1. 2 Monómeros más utilizados en la síntesis de polielectrolitos a nivel industrial.</i>	3
<i>Tabla 1. 3 Monómeros para síntesis de hidrogeles.</i>	5
<i>Tabla 3. 1 Iniciadores utilizados.</i>	35
<i>Tabla 3. 2 Polimerización de Q9 utilizando [Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆ como catalizador y diversos iniciadores. Se muestran las cantidades utilizadas según la relación molar.</i>	37
<i>Tabla 3. 3 Polimerización de Q9 utilizando [Ru(η^6C₆H₆)(MeCN)(dmba)]PF₆ como catalizador y diversos iniciadores. Se muestran las cantidades utilizadas según la relación molar.</i>	39
<i>Tabla 3. 4 Cantidades de utilizadas de Q9 y agua para polimerizar utilizando 4-(bromometil)benzoato de sodio como iniciador.</i>	40
<i>Tabla 4.1 Resultados de la mezcla Q9-iniciador</i>	44
<i>Tabla 4.2 Resultados de la mezcla Q9-catalizador.</i>	44
<i>Tabla 4.3 Polimerización de Q9 utilizando el complejo 1 utilizando como iniciador BIEP y mezclas de disolventes.</i>	47
<i>Tabla 4.4. Iniciadores utilizados solubles en 2-propanol y mezclas agua/2-propanol.</i>	48
<i>Tabla 4.5 Polimerización de Q9 utilizando el complejo 1 como catalizador con diversos iniciadores, variando la temperatura y la cantidad de catalizador.</i>	50
<i>Tabla 4.6 Polimerización de Q9 utilizando el complejo 2 como catalizador con diversos iniciadores, variando la temperatura y la cantidad de catalizador.</i>	51
<i>Tabla 4.7 Polimerización de Q9 utilizando el complejo 3 como catalizador, utilizando como iniciador 2-BrPOOMe, variando la temperatura.</i>	53
<i>Tabla 4.8 Comparación entre las masas molares teóricas y las masas molares viscosimétricas de algunos polímeros de Q9.</i>	56

Glosario.

α	Grado de neutralización, conversión
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo
b	Distancia entre cargas
[]	Concentración
dmba	Dimetilbencilamina
ϵ	Constante dielectrica, energía de interacción
e	Carga elemental
ξ_M	Parametro de Manning
ϕ	Coefficiente osmótico
EBIP	2-bromoisobutirato de etilo
2-BrAcOEt	2-bromoacetato de etilo
2-BrPrOOMe	2-bromopropionato de metilo
4-BrBz Na	4-(bromometil)benzoato de sodio
i-PrOH	Isopropanol
k	Constante de Boltzman
l_B	Longitud de Bjerium
MeOH	Metanol
\bar{M}_v	Masa molar viscosimétrica
NMP	Polimerización mediada por nitróxidos.
η_{sp}	Viscosidad específica
PE	Polielectrolito
phen	1,10 fenantrolina
phpy	2-fenilpiridina
PRC	Polimerización radicalica controlada
q	Carga
Q9	Cloruro de 2-(acriloloixietil)trimetilamonio
R	Radio
RAFT	Polimerización por transferencia de cadena
RMN	Resonancia magnética nuclear
UV-vis	Espectrofotometría UV-vis
ψ	Potencial electrostático
γ	Condensación de cargas por contraiones multivalentes

Abstract

The polyelectrolytes have attracted a lot of interest in scientific and industrial sectors because of their applications as flocculants, stabilizers, antistatic coatings, separations membranes, among other. Examples of polyelectrolytes include polystyrene sulfonate, polyacrylic and polymethacrylic acids and their salts, DNA and other polyacids and polybases. Gran majority of these polymers are produced via free radical process and till the moment there is no efficient methodology for the controlled polymerization due to the charged monomers.

2-(Acryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride, also well known as Q9 or MOTAC, is an important cationic monomer to produce polyelectrolytes. Its polymers are using as shutter oil wells and to remove pollutant ions from aqueous solution. In general, the polymerizations of this monomer occurred in aqua media.

In this work, we report radical polymerization of Q9 in water, isopropyl alcohol-water (1:1 v/v), sol. of NaCl 50%-water (1:1 v/v); using different cyclometalated Ru(II) complexes: $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CNMe})_4]\text{PF}_6$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CNMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$, $\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ and $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{Cl}$ as catalyst. Its catalyst have been used in polymerization of no ionic vinyl monomers with good results, but had not been used with charged monomers.

The polymerizations were carried out a near room temperature with minimum catalyst concentration. The kinetic studies of Q9 polymerization using as initiator methyl-2-bromopropionate shows short times of reaction to high conversions of monomer.

In general, the polymerizations were fast and gel-like polymer was obtained within 90 min. This can be associated to increased of viscosity for the polyelectrolyte effect.

Introducción

Día a día, dentro de nuestras diversas actividades cotidianas estamos en contacto con algún tipo de polímero. Nosotros mismos estamos conformados de ellos.

Los polímeros han sido clasificados de acuerdo a su composición, origen, por su carácter químico o funcionalidad; lo que nos demuestra que éstos ocupan un lugar importante dentro de la ciencia e ingeniería de materiales. Ésta importancia, conjuntamente con la necesidad constante de nuevos materiales que superen o que se adapten a las necesidades del momento; así como, la obtención de ellos con miras a su potencial aplicación en avances tecnológicos del futuro han hecho que diversos grupos de investigación, ya sea del sector público o privado, sigan creando nuevas rutas de síntesis; con la finalidad de generar nuevos materiales poliméricos con diversas aplicaciones. Dentro de esa gama de aplicaciones, destacan las que conciernen a los polímeros solubles en agua. Éstos materiales poliméricos contienen en su estructura grupos funcionales hidrofílicos, esta característica ha permitido que sean ampliamente utilizados en la fabricación de resinas de intercambio iónico, superabsorbentes, materiales para purificación de agua, membranas selectivas, dispersantes, estabilizadores, emulsificantes y floculantes, por mencionar algunos ejemplos.

El cloruro de 2-(acrilóiloxi)etiltrimetilamonio también conocido como Q9, DMAEA-Q, MC80, AETAC, ADAMEQUAT, entre otros nombres; es un monómero muy utilizado en la generación de polielectrolitos, cuya principal característica es la presencia de un grupo iónico en su estructura que le permite tener una alta solubilidad en agua. En este sentido, el propósito de nuestro trabajo está enfocado en realizar la polimerización de éste monómero vinílico utilizando complejos ciclometalados de Ru(II) y agua como disolvente de reacción.

Otro propósito de este trabajo de investigación es obtener resultados que puedan ser útiles en el diseño de nuevos catalizadores que presenten mayor eficiencia en procesos de polimerización, que permitan un mejor control del proceso y que puedan ser aplicados en la polimerización de diversos tipos de monómeros vinílicos.

El presente trabajo de tesis esta dividido en cinco capítulos, además de anexos y referencias bibliográficas.

En el *Capítulo 1* se brindan los conceptos teóricos sobre los polímeros solubles en agua, clasificación, las principales teorías sobre el comportamiento de los polielectrólitos en disolución y principales aplicaciones. Así mismo, se

presentan las principales técnicas de polimerización empleadas en la síntesis de este tipo de polímeros.

El *Capítulo 2* concierne a los objetivos e hipótesis que motivaron a la realización de este trabajo tesis.

En el *Capítulo 3* se proporciona una descripción sobre las metodología, materiales y reactivos empleados. Se describen las rutas de síntesis y técnicas de caracterización.

En el *Capítulo 4* se discuten los resultados obtenidos de las polimerizaciones del cloruro de 2-(acrilóxi)etiltrimetilamonio (Q9) utilizando complejos ciclometalados de Ru (II).

En el *Capítulo 5* se asientan las conclusiones; así como, las recomendaciones pertinentes para trabajos futuros acorde a los resultados y observaciones adquiridas al desarrollar este trabajo.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Polielectrolitos.

1.1.1. Polielectrolitos y aplicaciones.

Los polímeros solubles en agua presentan diversas aplicaciones. Estos materiales poliméricos con grupos hidrofóbicos, incluyendo polímeros neutros, ionómeros y polielectrolitos, son ampliamente usados en la fabricación de resinas de intercambio iónico, superabsorbentes, materiales para purificación de agua, membranas selectivas, dispersantes, estabilizadores, emulsificantes y floculantes, por mencionar¹ algunas aplicaciones.

Las propiedades físicas, particularmente el comportamiento de algunos de estos materiales en solución, pueden cambiar dramáticamente debido a las cargas que pueden presentar, el pH, la fuerza iónica, la temperatura, etc. Estas características pueden ser aprovechadas para la formación de “materiales inteligentes” o “materiales con respuesta”; en la liberación de medicamentos, encapsulación de biomoléculas y/o medicamentos².

Existen diversos polímeros solubles en agua, entre los cuales se encuentran los polielectrolitos (PE). Un polielectrolito para sistemas poliméricos consiste en un macroión; es decir, una macromolécula que tiene unido mediante enlaces covalentes grupos iónicos (aniones o cationes) y “contraiones” de bajo peso molecular para asegurar la electroneutralidad³. Debido a esta peculiaridad, este tipo de polímeros presentan una diversidad de aplicaciones. En la *Tabla 1.1* se describen las principales aplicaciones de los polielectrolitos en el área industrial.

En la *Tabla 1.2* se muestran ejemplos de los monómeros vinílicos más utilizados a nivel industrial para la síntesis de polielectrolitos.

Tabla 1. 1 Principales aplicaciones de polielectrolitos en la industria.

Área industrial	Ejemplos de productos o procesos
Películas y textiles	Procesos viscosos Agentes antiestáticos
Industria del papel	Ayudante de retención Recubrimiento
Tratamiento de agua residual	Floculantes Separación de lodos
Industria química	Base para membranas Adhesivos
Industria petrolera	Obturación de pozos petroleros
Industria de la construcción	Procesamiento de aditivos para concretos
Alimentos	Gelificantes
Medicina y farmacia	Recubrimiento de tabletas Biomateriales

Tabla 1. 2 Monómeros más utilizados en la síntesis de polielectrolitos a nivel industrial.

Monómeros catiónicos (aminas terciarias y sales cuaternarias de amonio)	
Cloruro de dialildimetilamonio	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$
Acrilato de dimetilaminoetilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Metacrilato de dimetilaminoetilo	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Dimetilaminopropilmetacrilamida	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Dimetilaminometilacrilamida	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Cloruro de acriloloxietiltrimetilamonio	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
Cloruro de metacriloloxietiltrimetilamonio	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
Cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
Monómeros aniónicos (ácidos y sales)	
Ácido acrílico	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
Ácido metacrílico	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
Ácido itacónico	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Ácido crotónico	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
Ácido estirensulfónico	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
Ácido etilensulfónico	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_3\text{H}$
Ácido 2-acriloamido-2-metilpropilsulfónico	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H})$

1.1.2 Clasificación de polielectrolitos.

Los polielectrolitos se pueden clasificar de acuerdo a:

- La naturaleza de la carga:
 - Catiónicos: portan cargas positivas; por ejemplo:

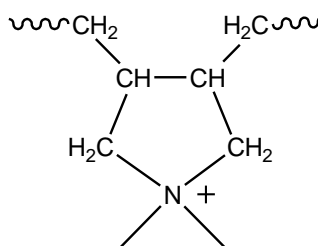


Fig. 1. 1Poli(cloruro de alildimetilamonio)

- Aniónicos: portan cargas negativas; por ejemplo:

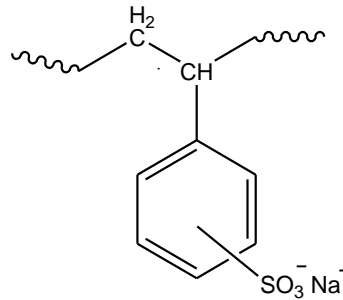


Fig. 1. 2Poli(estirensulfonato de sodio)

- Al grado de disociación.
 - Fuertes: disociables en todo el intervalo de pH para sistemas acuosos.
 - Débiles: disociables en un intervalo restringido de pH.
- Por la localización de los sitios cargados.
 - Tipo integral: los sitios cargados se encuentran dentro de la cadena principal de la macromolécula.
 - Tipo colgante: los sitios cargados se localizan en cadenas laterales de la cadena principal del macroión.

1.1.3 Formación de hidrogeles basados en polielectrolitos.

Los hidrogeles son redes tridimensionales de cadenas poliméricas que absorben grandes cantidades de agua sin que se disuelvan en ella⁴ debido al entrecruzamiento químico o físico de las cadenas poliméricas individuales⁵. Por lo tanto, la integridad de la red se mantiene por cualquiera de estos dos entrecruzamientos. Los entrecruzamientos físicos incluyen la formación de enredos entre las cadenas poliméricas, la formación de cristalitos y asociaciones débiles, como puentes de hidrógeno o fuerzas de Van Der Walls. Por otro lado, los entrecruzamientos químicos son formados por la adición de algún compuesto que puede actuar como agente reticulante.

Los hidrogeles basados en redes de polielectrolitos tienen diversas aplicaciones; por ejemplo, como superabsorbentes, debido a su gran capacidad de absorción de agua hasta más de 100 veces su peso seco (dependiendo del contracción) por lo que resultan muy útiles para retención de agua en agricultura⁶.

Este tipo de hidrogeles también resultan ser excelentes candidatos para encapsulación de biomacromoléculas, incluyendo proteínas y DNA debido a la falta de interacciones hidrofóbicas, los cuales pueden desnaturalizar a estas especies⁷. A continuación, se muestra una tabla de monómeros comunes utilizados en la formación de hidrogeles (*tabla 1.3*)⁸.

Tabla 1. 3 Monómeros para síntesis de hidrogeles.

Característica	Estructura	Nombre	
Monómeros	Neutros	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-hidroxietilmetacrilato
		$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}$	N-alquilmetacrilamida
		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}$	N-alquilacrilamidas
		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{N}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$	N,N-dialquilacrilamidas
	Ácidos	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido acrílico
		$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido metacrílico
		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$	Ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico
	Básicos	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$	N,N-dialquilaminoetil meacrilato
		$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \\ \text{Br}^\ominus \end{matrix}$	Bromuro de metacrilatoxilietiltrimetilamonio
	Agentes entrecruzantes	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	Etilendimetilacrilato
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Metilendisaacrilamida	

Hasta el momento la gran mayoría de los métodos convencionales para la formación de este tipo de redes poliméricas conducen a redes que dentro de su estructura contienen muchas imperfecciones. Producir redes modelos o quasi-modelos; es decir, sin imperfecciones, resulta ser todavía un gran reto. Sin embargo, el uso técnicas de polimerización viviente, incluyendo iónicas, transferencia de grupo y polimerizaciones radicálicas controladas⁹, son consideradas muy prometedoras.

1.2. Distribución del contraíón en polielectrolitos en solución.

1.2.1 Teoría de polielectrolitos lineales³.

Como se mencionó anteriormente, el contraíón es parte integral del polielectrolito. Antes de entender otras propiedades que puedan ser derivadas

de este tipo de polímeros, es muy importante conocer la distribución del contraión en el polímero.

Existe una fuerte interacción entre los contraiones y el polión, esta interacción da como resultado que en disolución una parte de los contraiones no sea activo dentro del volumen de la disolución; es decir, algunos contraiones no son parte de la disolución porque se encuentran unidos a la cadena polimérica. Este efecto es llamado "condensación del contraión". Ello se debe a la asociación del polielectrolito. Las asociaciones de polielectrolitos son el resultado de las interacciones entre los grupos insolubles en agua (hidrofóbicos, "stickers") y los grupos solubles en agua (hidrofílicos) presentes en estas macromoléculas. Una alta atracción entre los "stickers" puede agregar a los polielectrolitos, con la finalidad de disminuir los efectos de repulsión que existen entre los grupos iónicos que conforman al polímero⁵⁸. La distribución de los contraiones alrededor de polímeros lineales solo puede ser entendida para polielectrolitos rígidos. Los polímeros flexibles ejercen un fuerte acoplamiento a los cambios de la distribución del contraión que conduce a cambios en la conformación y viceversa.

1.2.2 Modelo de las 2 capas.

El modelo de las 2 capas es un modelo simple para describir la distribución de los contraiones monovalentes alrededor de la estructura rígida del polielectrolito lineal (infinitamente largo)³. Este modelo fue propuesto por Oosawa¹⁰. El espacio que rodea al polión fue dividido en 2 capas cilíndricas con dos diferentes potenciales, ψ_1 y ψ_2 . En cada capa cilíndrica, los potenciales se consideran como potenciales n_i , que denota a la concentración de los contraiones en la región 1 (la capa con el polión), y n_2 , que representa la concentración de los contraiones en la capa 2 (la capa con contraiones libres). Los contraiones en la capa 1 son condensados sobre el polión y no contribuyen a la actividad de los contraiones. La fracción $n_2 \cdot V_2 / (n_1 \cdot V_1 + n_2 \cdot V_2)$ da la fracción de contraiones libres ϕ , la cual es teóricamente equivalente al coeficiente osmótico experimental.

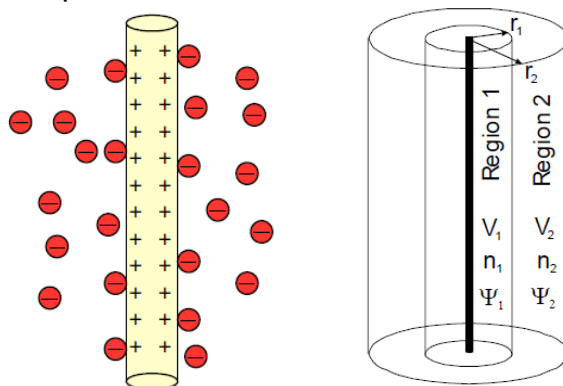


Fig. 1. 3Distribución de contraiones. Modelo de las 2 capas.

V_1 y V_2 representan el volumen de las capas 1 y 2 respectivamente, y ϕ es asignado a la fracción de volumen de la región 1. Se pueden observar 2 diferentes concentraciones en ambas regiones. De acuerdo a la ley de Boltzmann, como una consecuencia de las diferencias en los potenciales en ambas regiones (por la diferencias en el potencial químico):

$$n_1 = n_2 \cdot e^{-\frac{e(\psi_2 - \psi_1)}{kT}} \quad (\text{en general: } n(r) = n(R_0) \cdot e^{-\frac{e\psi(r)}{kT}},$$

$$\Rightarrow \ln \frac{n_1}{n_2} = \ln \left(\frac{n_1 \cdot V_1}{n_2 \cdot V_2} \right) - \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = \ln \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) = -\frac{e(\psi_2 - \psi_1)}{kT}, \quad \text{Ec. 1.01}$$

La densidad de carga $q_0 = e/b$ a lo largo de la cadena polimérica está dada por la relación de la unidad de carga e y la distancia entre las cargas a lo largo de la cadena b . La densidad de carga es reducida por la condensación del contraíón, conduciendo a una densidad de carga efectiva q ($q = \phi \cdot q_0$). Onsager¹¹ derivó la dependencia radial del potencial electrostático alrededor de una cadena infinitamente larga cargada homogéneamente. De esto se obtiene la siguiente fórmula, con R_0 , que corresponde a una distancia arbitraria, en la que el potencial se desvanece.

$$\psi(r) = -\frac{q}{2\pi\epsilon_0\epsilon} \ln \left(\frac{r}{R_0} \right) \quad \text{Ec. 1.02}$$

La diferencia en el potencial $\Delta\psi = \psi_2 - \psi_1$ a lo largo de las capas con radio r_1, r_2 (con ϕ respectivamente) pueden ser asignados a ϕ y b .

$$\Delta\psi = -\frac{\phi e}{2\pi\epsilon_0\epsilon b} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) = \frac{\phi e}{4\pi\epsilon_0\epsilon b} \ln \phi \quad \text{Ec. 1.03}$$

Las ecuaciones 1.01 y 1.03 resultan en

$$\ln \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) = \ln \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) - \frac{-e\Delta\psi}{kT} = \ln \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) - \frac{\phi e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon b \cdot kT} \ln \phi$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) = \ln \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) - \phi \xi_M \ln \phi \quad \text{Ec. 1.04}$$

Con el parámetro de Manning $\xi_M = \frac{l_b}{b}$ Ec. 1.05

Y longitud de Bjerrum $l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot kT}$ Ec. 1.06

De acuerdo a esta teoría, la fracción de contraiones libres ϕ depende del parámetro de Manning que puede ser derivado de la ecuación 1.04 para desvanecer a los contraiones.

$$0 \leq \xi_M < 1 \Rightarrow \phi = 1 \quad \text{Ec. 1.07}$$

$$\xi_M \geq 1 \Rightarrow \phi = 1/\xi_M \quad \text{Ec. 1.08}$$

La longitud Bjerrum l_B , es igual a la distancia de dos cargas elementales, donde la energía electrostática es compensada por la energía térmica. Esto es constante para una temperatura dada y para un solvente dado. En agua y a temperatura ambiente, $l_B = 715$ pm. Esta cantidad tiene un efecto decisivo sobre la condensación del contraión. Si la distancia b entre las unidades de carga es mayor que l_B , $\xi_M < 1$ todos los contraiones son liberados al volumen de la solución. Si la longitud l_B excede b , $\xi_M > 1$, existe condensación de los contraiones hasta la densidad de carga máxima, $q_{max} = e/l_B$.

2.3 Modelo de la celda de Poisson-Boltzmann y límites de Manning.

Se puede obtener una teoría más precisa al resolver la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann para cadenas infinitamente largas y cargadas homogéneamente. El volumen de la disolución se divide en celdas cilíndricas paralelas, con radio R y el polión en el centro con radio a . Por definición, el potencial electrostático y el campo eléctrico son cero en los límites de la celda (a radio R).

La ecuación de Poisson es adaptada a la geometría cilíndrica. Se introduce el factor Boltzmann (ec. 1.9) para la concentración de contraiones $n(r)$, lo que lleva a:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) \psi(r) = -\frac{en(r)}{\epsilon_0 \epsilon} \quad \text{Ec. 1.09}$$

La condición de electroneutralidad conduce a parámetros de integración γ y R_M :

$$\psi(r) = \frac{2kT}{e} \ln \left(\frac{r}{R} \sqrt{1 + \gamma^2} \cos \left(\gamma \ln \frac{r}{R_M} \right) \right) \quad \text{Ec. 1.10}$$

Ambos parámetros están acoplados de acuerdo a la siguiente ecuación, la cual puede ser resuelta numéricamente:

$$\gamma \ln \left(\frac{a}{R_M} \right) = \arctan \frac{1 - \xi_M}{\gamma} \quad \text{Ec. 1.11}$$

$$\gamma \ln \left(\frac{R}{R_M} \right) = \arctan \frac{1}{\gamma} \quad \text{Ec. 1.12}$$

Como resultado se puede derivar la fracción de contraiones libres, ϕ , para una disolución infinita. Para $\xi_M > 1$ ϕ esta dado por:

$$\phi = \frac{1}{2\xi_M} \quad \text{Ec. 1.13}$$

Ésta ecuación es también conocida como una de las leyes límite de Manning. Por lo tanto, cuando se habla de la condensación del contraión, frecuentemente se refiere a la condensación de Manning.

1.3. Síntesis de polielectrolitos.

1.3.1. Polimerización por radicales libres.

La polimerización por radicales libres es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de polímeros vinílicos; más del 70% de polímeros vinílicos son producidos industrialmente por este método. Ello se debe a que esta técnica es tolerante a ciertas impurezas, trazas de oxígeno y también permite la utilización de agua en el medio de reacción¹². Puede llevarse a cabo en masa, en solución o en emulsión. La principal desventaja de este método de polimerización, es la pérdida de control sobre la estructura del polímero.

La polimerización por radicales libres consiste en una reacción en cadena en 3 pasos: iniciación, propagación y terminación¹³.

La iniciación involucra 2 pasos. El primero es la formación de radicales libres. La disociación homolítica de la especie iniciadora **I** conduce a la formación de pares libres.



donde k_d es la constante de disociación del iniciador.

La segunda parte de la iniciación involucra la adición de estos radicales a una molécula de monómero **M** para producir la especie $M_1 \cdot$.



k_i es la constante de velocidad para la producción de una molécula de radical monomérico $M_1 \cdot$.

El paso de propagación consiste en el crecimiento de la especie $M_1 \cdot$ por la adición sucesiva de varias moléculas de monómero. En cada adición se produce una nueva especie radical igual a la anterior, excepto que ésta es más grande por la adición de otra unidad monomérica.



En general:



Donde k_p es la constante cinética de los pasos de propagación. Se asume que k_p es igual para cada reacción de adición. Generalmente, esto es verdad excepto para la primera, segunda y tercera adición de monómero¹⁴. Debido a que cientos o miles de moléculas de monómero son añadidas en la propagación, esto es generalmente aceptado en la derivación de el modelo cinético y la expresión de la rapidez de polimerización.

El crecimiento de la cadena finaliza cuando dos moléculas colisionan entre sí. Estos pasos pueden producir una (acoplamiento) o dos (desproporción) moléculas estables:



donde k_{ta} y k_{td} son las constantes cinéticas para la terminación por acoplamiento o por desproporción, respectivamente.

La desventaja del método es el pobre control que se tiene sobre la estructura del polímero.

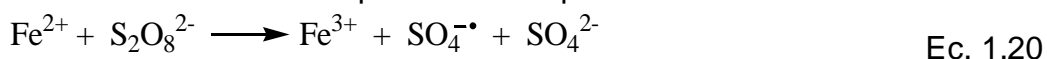
1.3.2 Síntesis de polielectrolitos por radicales libres.

La polimerización de polielectrólitos por radicales libres se lleva acabo usualmente en medio acuoso, siguiendo el mecanismo usual: iniciación, propagación y terminación. Los radicales libres para la iniciación en agua puede ser generados en diferentes formas.

1. Por descomposición térmica de peróxidos de sales solubles en agua (inorgánica-orgánica) o compuestos azo. Un ejemplo típico es la descomposición de peroxidisulfatos.



2. Por la reacción redox de peróxido incorporado a un metal de transición.



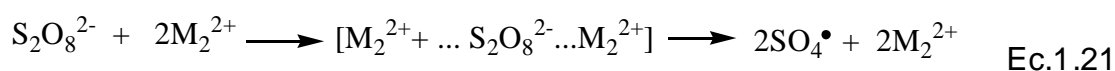
3. Por irradiación con rayos γ o X generando $H\cdot$ y $\cdot OH$.

La polimerización en medio acuoso conduce a la formación de polímeros con mayor peso molecular que en disolventes orgánicos. Esto se debe a la baja transferencia de cadena al agua y el fuerte enlace de la corona de hidratación alrededor de la especie en propagación, la posterior protección del centro radicalico, y el impedimento estérico a la terminación³.

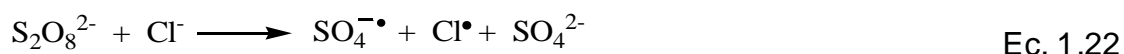
1.3.3 Síntesis de polielectrolitos catiónicos por radicales libres.

Las investigaciones sobre homo y copolimerización de polielectrolitos catiónicos mencionados en la literatura son limitados. Particularmente son citados los estudios sobre polímeros de metacrilatos de dimetilaminoetilo¹⁵⁻¹⁷ y *ter*-butilaminoetilo¹⁸⁻¹⁹. La polimerización de ésteres-amino terciarios y amido-amidas derivados del ácido acrílico y ácido metacrílico vía radicales libres, procede generalmente en solución acuosa a bajos pH. De esta manera se asegura la solubilidad del polímero, debido a la formación de la amina protonada, excluyendo así la transferencia de cadena hacia la amina que es favorecida a pH altos, promovida por una reacción redox entre el grupo peróxido del iniciador y el grupo amino del monómero. Lo anterior no ocurre con monómeros cuaternarios.

Uno de los problemas que se presenta en este tipo de polimerización en monómeros catiónicos, es la fuerte interacción del iniciador con el monómero y las reacciones subsecuentes de descomposición, que influyen en el proceso de polimerización, como ocurre con los peroxidisulfatos ($S_2O_8^{2-}$), el cual reacciona con el monómero iónico para formar radicales sulfatos.



También existe otra reacción entre el par iónico persulfato y el ión cloro.



Ambas reacciones se llevan a cabo simultáneamente con casi igual velocidad y orden de magnitud³, por lo que es evidente que no existe ningún control sobre el sistema.

1.3.4 Polimerización radicalica/viviente controlada.

La polimerización radicalica/viviente controlada (CRP, controlled/living radical polymerization, por sus siglas en ingles) es una técnica que permite el

crecimiento simultáneo de todas las cadenas en un sistema de polimerización. A diferencia de la polimerización radicalica convencional, la etapa de iniciación es lenta y todas las cadenas son especies muertas, en la CRP se lleva a cabo una iniciación rápida, se minimizan las reacciones de terminación bimolecular a través de la transformación de los radicales en crecimiento a especies durmientes en un equilibrio reversible y dinámico²⁰ (ver Fig 1.4). La finalidad de este equilibrio es disminuir la concentración de radicales libres^{21,22}, lo que permite el crecimiento simultáneo de todas la cadenas, minimizando así la etapa de terminación²³.

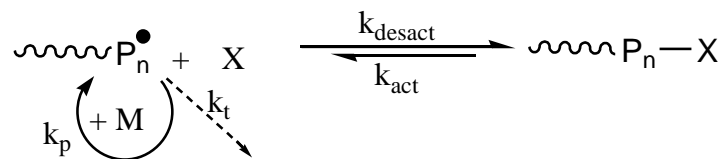


Fig. 1. 4 Mecanismo de polimerización radicalica/viviente controlada.

Una polimerización radicalica viviente debe cumplir con las siguientes características:

1. La cinética de polimerización debe de ser de primer orden. Es decir, el logaritmo de la concentración del monómero, $\ln ([M]_0/[M])$ es una función lineal con respecto al tiempo, siempre que la etapa de iniciación sea rápida.
2. Debe existir un crecimiento lineal del grado de polimerización (DP_n) con respecto a la conversión.

$$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad \text{Ec. 1.23}$$

Este resultado viene de un número constante de cadenas que están totalmente polimerizadas, el cual requiere las siguientes dos condiciones: (i) que la iniciación sea lo suficientemente rápida para que todas las cadenas crezcan simultáneamente, (ii) no ocurre transferencia de cadena para incrementar el numero de cadenas totales.

3. La distribución de masa molecular debe ser estrecha.

1.3.5 Técnicas empleadas. Ventajas y desventajas.

Existen 3 principales métodos en la polimerización radicalica viviente: NMP (Nitroxide Mediated Polymerization), RAFT (Reversible Addition Fragmentation

Chain Transfer) y ATRP (Atom Transfer Radical Polimerization). Todos se basan en el mismo principio, el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una mínima cantidad de radicales en crecimiento y una gran cantidad de especies durmientes²¹. Las especies durmientes pueden ser halogenuros de alquilo (ATRP), ditioésteres (RAFT) y alcoxiaminas (NMP o SFRP). A continuación se describen cada uno de los métodos mencionados.

1.3.5.1 Polimerización Mediada por Nitróxidos (NMP).

La polimerización mediada por nitróxidos (NMP) utiliza radicales nitróxidos estables, los cuales no pueden iniciar la polimerización de olefinas, pero pueden establecer un equilibrio reversible con radicales centrados en carbono "C", para formar N- alquioxiaminas. El enlace covalente "C-O" puede sufrir una homólisis térmica para regenerar los radicales libres. El equilibrio entre especies durmientes y activas es desplazado en dirección de las especies durmientes, sin embargo, éste también puede ser desplazado en dirección opuesta al aumentar la temperatura de polimerización. A continuación, en la Fig. (1.5) se muestra el mecanismo general de ésta polimerización.

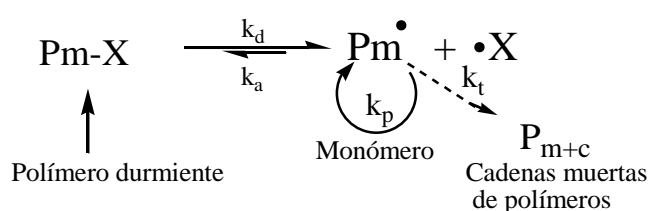


Fig. 1. 5 Mecanismo general de propagación de la polimerización NMP.

Ventajas: no requiere el uso de catalizadores ni el uso de complejos que utilicen metales de transición para iniciar la polimerización, la cual puede llevarse a cabo con iniciadores tradicionales (BPO, AIBN), los cuales facilitan el estudio del mecanismo de iniciación.

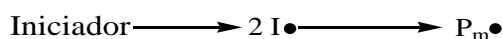
Desventajas. Se requieren condiciones de alta pureza, libre de oxígeno. Por otro lado, se requieren temperaturas lo suficientemente altas como para romper el enlace C-O, lo cual dificulta su aplicación a algunos monómeros que pueden polimerizar térmicamente. Por otro lado, para algunos monómeros por ejemplo metilmetacrilatos, no se pueden polimerizar de manera controlada²⁴.

1.3.5.2. Polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible de cadena: RAFT

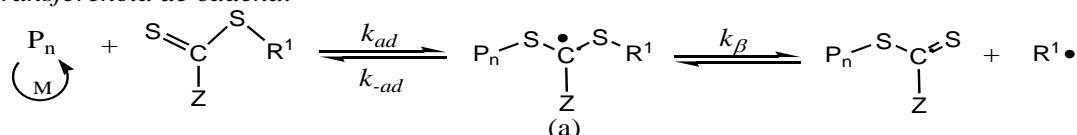
La polimerización RAFT se deriva de la química de adición y fragmentación reversible con base en ésteres de xantato, la cual fue reportada primero por Barton y McCombie para la desoxigenación de alcoholes²⁵⁻²⁷. Al igual que en la polimerización vía radicales libres tradicional, la fuente de iniciación

son compuestos azo o peróxidos. Este método de polimerización involucra derivados de ditiocarbonilos como agentes de transferencia de cadena (ver Fig. (1.6)). En las polimerizaciones RAFT existe una desactivación no reversible de las cadenas poliméricas en crecimiento, pero ésta es una transferencia de actividad entre las cadenas poliméricas, en lugar de las unidades de ditiéster.

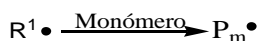
Iniciación



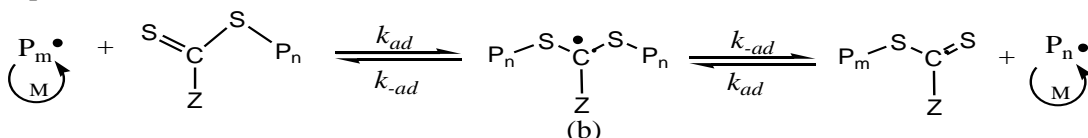
Transferencia de cadena:



Reiniciación



Equilibrio entre cadenas



Terminación



Fig. 1. 6 Mecanismo propuesto para RAFT usando derivados de ditiocarbonilos.

Ventajas. Es una técnica muy versátil con respecto a otras técnicas de polimerización controlada; puede ser aplicada bajo las mismas condiciones de reacción que una polimerización vía radicales libres para ciertos monómeros, si se usa un agente de transferencia de cadena adecuado. Se puede polimerizar en un amplio rango de temperatura y presión. Además, en esta técnica pueden ser empleados disolventes prácticos como agua^{28,29} y alcoholes³⁰. Se ha llevado a cabo la polimerización RAFT en otros medios como dióxido de carbono supercrítico y también en líquidos iónicos. Se han utilizado medios homogéneos y heterogéneos, como emulsiones y mini emulsiones para polimerizar vía RAFT³¹.

Desventajas. Una de las principales limitantes es que bajo ciertas condiciones (luz ultravioleta, hidrólisis, aminólisis y en algunos casos incluso oxidación) se puede llegar a degradar al agente de transferencia de cadena³¹. La degradación del agente de transferencia de cadena afecta directamente al proceso de equilibrio, lo que influye directamente en la pérdida de control en el proceso de polimerización.

Otra de las limitantes es que debido al aumento de viscosidad en el medio de

reacción se dificulta el equilibrio entre las cadenas poliméricas, además de que muchos de los agentes de transferencia de cadena empleados son muy caros.

1.3.5.3 Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP).

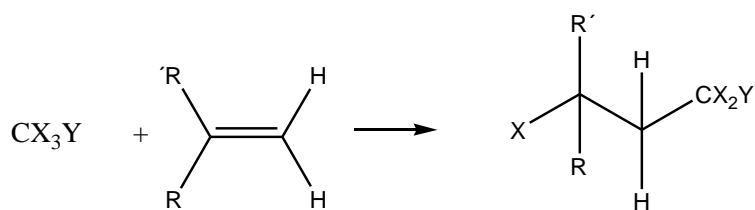
La principal característica de este método es la disociación homolítica del enlace carbono-halógeno a través de la estimulación química inducida por un activador, el cual es un ácido de Lewis; por ejemplo, $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})$ y un complejo de metal de transición²¹.

Ventajas. Se pueden obtener polímeros tanto de pesos moleculares bajos como altos; se pueden emplear las técnicas de polimerización disponibles; por ejemplo, masa, solución y emulsión; es posible realizar reacciones de polimerización en un amplio rango de temperaturas, igual que en RAFT; además se puede emplear una amplia variedad de catalizadores de metales de transición y de iniciadores^{21,23}.

Desventajas. Se deben emplear condiciones muy puras, dependiendo de la estabilidad del catalizador. La adición de un activador químico al medio de reacción dificulta en gran medida el estudio del mecanismo de iniciación. Cada sistema tiene su propio mecanismo, lo cual hace muy difícil establecer generalizaciones para esta técnica. Se debe purificar el polímero para caracterizarlo y recuperar el catalizador.

1.3.5.4 Técnica de ATRP para la polimerización radicálica viviente.

La técnica ATRP tiene su origen en el método ATRA, que a su vez es una modificación de la adición de Karash. Esta adición tiene como objetivo principal la formación de aductos 1:1 de halogenuros de alquilo y alquenos, catalizada por complejos metálicos de transición³². En la Fig.1.7, se muestra la descripción del mecanismo de adición.



X= Halógeno, Y= H, halógeno, CF₃ u otro grupo electronegativo

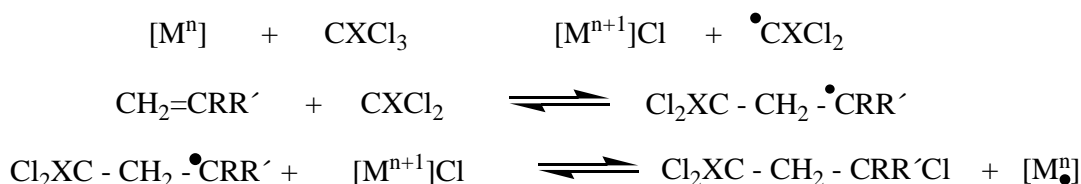


Fig. 1. 7 Mecanismo de adición de Karash.

En la técnica ATRP el complejo catalítico establece un equilibrio reversible entre los radicales en crecimiento y las especies durmientes, pero favoreciendo la formación de especies radicáticas intermediarias en baja concentración, las que a su vez sufrirán transformaciones rápidas y reversibles a especies durmientes, antes de que reaccionen de manera sucesiva con los monómeros (Fig. 1.8).

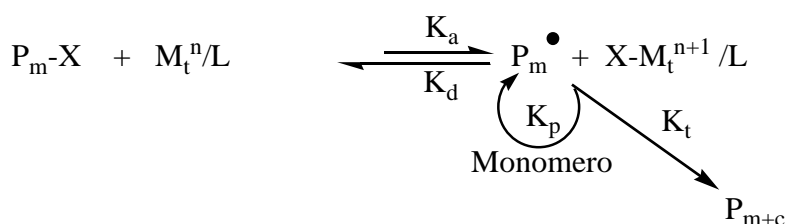


Fig. 1. 8 Mecanismo general de polimerización ATRP.

1.3.5.5 Tipos de monómeros utilizados.

Pueden polimerizar de manera exitosa por ésta técnica una gran variedad de monómeros entre los que destacan los estirenos, acrilatos, metacrilatos y acrilonitrilos (ver Fig. 1.9) , por mencionar, los que contienen sustituyentes que pueden estabilizar las especies radicáticas en propagación³³.

Cada monómero, incluso bajo las mismas condiciones de reacción y utilizando el mismo catalizador, posee su propia rapidez de propagación de radicales, por lo que se necesita ajustar la concentración de radicales en propagación y la rapidez de desactivación de los radicales para mantener la polimerización controlada. Sin embargo, debido a que la polimerización radicalica controlada es un proceso catalítico, la constante de equilibrio no sólo depende de las especies activas y las especies durmientes, sino también de la cantidad y reactividad del catalizador.

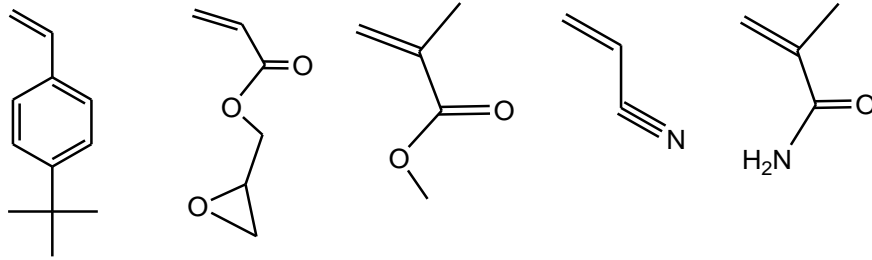


Fig. 1. 9 Ejemplos de monómeros polimerizados por ATRP.

1.3.5.6 Tipos de iniciadores utilizados.

La eficiencia del iniciador es primordial en sistemas ATRP, debido a que determina el número de cadenas iniciadas; es decir, la etapa de iniciación debe ser rápida, a fin de tener una concentración constante de cadenas poliméricas crecientes. Por lo tanto, el peso molecular teórico o grado de polimerización (GP) se incrementa inversamente proporcional a la concentración inicial del iniciador en una polimerización viviente.

Por lo tanto, el grado de polimerización en una polimerización viviente está dado por la ec. 1.24:

$$GP = \frac{[M]_0}{[I]_0} * \alpha \quad \text{Ec. 1.24}$$

O bien

$$M_{n-t} = \left[\frac{\alpha * [M]_0 * PM_M}{[I]_0} \right] + PM_I \quad \text{Ec. 1.25}$$

Donde GP = M_{n-t} = Peso molecular teórico (conversión)

α = conversión

$[M]_0$ = Concentración inicial del monómero

$[I]_0$ = Concentración inicial de iniciador

PM_M = Peso molecular del monómero

PM_I = Peso molecular del iniciador

Aunado a esto, la polidispersidad disminuye con la conversión, dependiendo de la velocidad rapidez de desactivación.

En las polimerizaciones radicáticas de transferencia de átomo, los iniciadores más utilizados son los halogenuros de alquilo (R-X); por ejemplo, alcanos halogenados, haluros bencílicos, α -haloésteres, α -halocetonas, α -halonitrilos y haluros de sulfonilo.

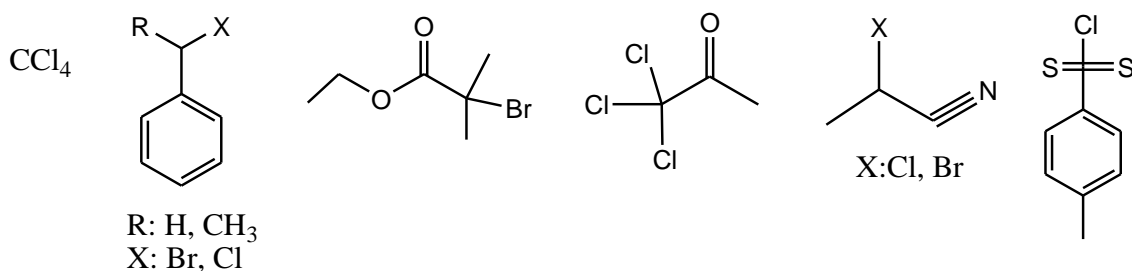


Fig. 1. 10 Ejemplos de iniciadores utilizados en ATRP.

La selección del iniciador depende de varios criterios, incluyendo el que el grupo halógeno X migre de forma rápida y selectiva entre el polímero en crecimiento y el complejo formado con el metal de transición. Es decir, el iniciador debe formar un radical estable. Además, se requiere que el enlace con el halogenuro de alquilo permita una fácil ruptura homolítica. Cuando el halógeno es bromo o cloro, el control de la masa molar es mejor, pero, el yodo funciona mejor para polimerizar acrilatos, utilizando catalizadores de cobre³⁴. El flúor no se usa porque el enlace C-F es demasiado polar y no sufre ruptura homolítica.

1.3.5.7 Catalizadores utilizados.

El catalizador es el componente más importante en sistemas de polimerización ATRP, debido a que éste determina la dirección del equilibrio en la transferencia del átomo de halógeno, lo que repercute directamente en la dinámica de intercambio entre las especies durmientes y activas. En general, el catalizador está compuesto por un metal de transición y ligandos. Entre los prerequisites para que un catalizador sea eficiente se encuentran los siguientes²¹:

- El metal central debe tener al menos dos estados de oxidación accesibles separados por un electrón.
- El metal debe ser lo suficientemente afín al halógeno.
- La esfera de coordinación del metal debe ser expandible.
- El ligando debe acomplejar fuertemente al metal.

Entre los metales utilizados en catálisis de ATRP se encuentran el molibdeno, hierro, paladio, níquel, cobre, y rutenio, por mencionar algunos. Los más estudiados dado su versatilidad y su bajo costo son los catalizadores de cobre. No obstante, los complejos de Ru han cobrado importancias gracias a su riqueza química. Por otro lado, los ligandos más utilizados en los complejos metálicos para catálisis ATRP son aquellos que contienen nitrógeno y fósforo. En la Fig. (1.11) se muestran algunos catalizadores utilizados en polimerizaciones ATRP.

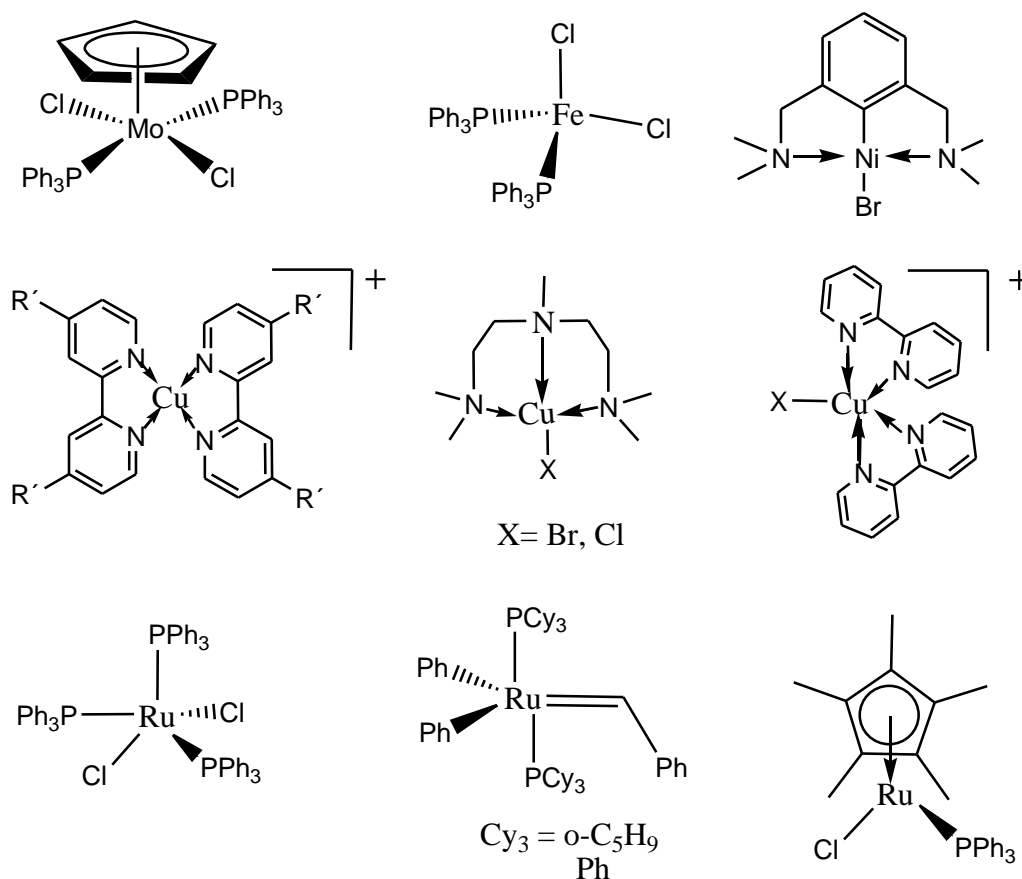


Fig. 1. 11 Algunos complejos utilizados en sistemas de polimerización ATRP.

1.3.5.8 Ligantes.

Los ligantes juegan un rol importante en el equilibrio de activación/desactivación en ATRP. Entre los factores que afectan la actividad se encuentran los siguientes³⁵:

El efecto electrónico. El complejo debe tener dos estados de oxidación accesibles separados por un electrón para promover la transferencia de átomo, pero no debe ser un ácido de Lewis fuerte para prevenir la ionización de los grupos terminales. La función del efecto electrónico del complejo es disminuir la rapidez de polimerización cuando los ligantes son sustituyentes electroatrayentes (ligandos R). Un ligando electroatrayente desestabilizará al complejo, involucrando al metal en su estado máximo de oxidación y por lo tanto, incrementa la constante de desactivación y disminuye la rapidez de polimerización. Estudios sobre la estructura y la relación estructura-actividad de ligantes amino tri- y cuadridentados han demostrado que la actividad del complejo se incrementa en el siguiente orden: aril amina < arilimina << alquilimina < piridina ≈ alquilamina, como promotores de sitios de ligandos.

La solubilidad de los complejos con el metal a diferentes estados de oxidación. Cuando uno de los estados de oxidación del complejo es menos soluble se

puede generar un sistema heterogéneo, cambiando la rapidez de polimerización. Por otra parte, si el complejo en su estado de oxidación alto es menos soluble, la desactivación disminuye, lo que puede incrementar la velocidad de polimerización y la fracción de cadenas muertas. Los parámetros de solubilidad pueden ser cambiados de acuerdo a los grupos R.

Efectos estéricos. Pueden influir en el equilibrio, mediante el bloqueo del espacio para el halógeno en la transferencia de átomo, lo que puede inhibir totalmente el proceso. Para permitir la transferencia del halógeno, el número de coordinación del complejo debe incrementarse también al introducirse un átomo de halógeno.

1.3.6 Polimerización radicalica controlada en sistemas acuosos.

En las últimas décadas se han realizado numerosos estudios para desplazar a los disolventes orgánicos de diversos medios de reacción por solventes “verdes”, debido a que muchos de estos disolventes son tóxicos, flamables y volátiles. Por ejemplo, cada vez se usa más dióxido de carbono supercrítico, líquidos iónicos y agua³⁵. Sin embargo, el uso de CO₂ supercrítico como disolvente en procesos de polimerización puede ser limitado debido a su presión crítica³⁷ (73.83 bares). Así mismo, el uso de algunos líquidos iónicos como disolventes sigue siendo caro, comparado con otros disolventes utilizados normalmente.

Por otro lado, el agua es un disolvente barato y muy seguro, ya que diversos disolventes orgánicos son flamables, potencialmente explosivos, mutágenos y carcinógenos. Presenta una alta eficiencia sintética en muchas síntesis orgánicas, así como beneficios ambientales al poder reutilizarse.

Normalmente las reacciones de polimerización en medio acuoso conducen a la formación de polímeros con masas molares más altas que los obtenidos en medios orgánicos. En la literatura se reporta que ésto ocurre por dos razones: una menor tendencia para reacciones secundarias de transferencia al disolvente y la presencia de una importante capa de hidratación que protege al radical en crecimiento de las reacciones de terminación^{38,39}.

Dentro de los sistemas de polimerización controlada utilizando agua se encuentran la polimerización mediada por nitróxidos (NMP)⁴⁰, polimerización por transferencia de cadena (RAFT)^{41,42} y recientemente la polimerización por transferencia de átomo (ATRP)^{43,44}.

La mayoría de los estudios que conciernen a NMP en sistemas acuosos han sido desarrollados en polimerizaciones en miniemulsión. La nucleación cuantitativa directa de las pequeñas gotas de monómero disueltas presenta

múltiples ventajas. Por ejemplo, permite usar iniciadores solubles en aceite, los cuales abren las posibilidades de usar cualquier tipo de alcoxiaminas preformadas.

Por otro lado, pese a que una de las principales limitantes de la polimerización RAFT es la hidrólisis de los agentes de transferencia de cadena en sistemas acuosos, el empleo de ésta resulta muy útil para la preparación de polímeros solubles en agua. Sin embargo, para la polimerización de monómeros que contengan aminas secundarias resultan reacciones laterales de las aminas con los ditioésteres⁴².

1.3.7 ATRP en solventes próticos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la producción de polímeros hidrofóbicos es generalmente llevada a cabo por polimerización radicalica, debido a que esta técnica tolera los disolventes próticos como el agua, grupos funcionales polares y una gran variedad de impurezas encontradas en procesos industriales. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de la polimerización radicalica convencional, es el poco control que se tiene en la distribución de pesos moleculares, lo que no permite preparar polímeros con estructura bien definida, como polímeros funcionalizados o copolímeros en bloque, debido a las rápidas reacciones de transferencia y de terminación.

En sistemas ATRP, se han estudiado sistemas homogéneos y heterogéneos acuosos; sin embargo, debido a que en estos sistemas ocurren un gran número de reacciones laterales, el número de monómeros polimerizados de forma controlada es limitado. Se ha observado que en sistemas homogéneos de ATRP acuoso, las polimerizaciones son más rápidas y con altas polidispersidades, indicando así la pérdida de control⁴⁵.

En catalizadores de cobre, la velocidad de polimerización es más rápida conforme aumenta la cantidad de agua en el medio, lo cual ha sido atribuido a la coordinación de moléculas de agua al Cu del catalizador⁴⁶. El modo de coordinación no es claro; se asume el desplazamiento de un ligando nitrógeno del catalizador por agua. El proceso parece ser promovido por la polimerización en sí, ya que no se han observado dichos desplazamientos por RMN de la solución acuosa del complejo de CuBr/piridinmetanalimina a temperatura ambiente en un periodo de 48 h de reacción⁴⁷.

Los efectos de polaridad también son atribuidos como posibles causas para que la polimerización se lleve a cabo de manera muy rápida. Matyjaszewski *et al.*³⁶ reportan reacciones hidrolíticas de catalizadores de Cu en ATRP acuoso, a lo que llaman “*pérdida de solvólisis del halogenuro*”, la cual involucra la disociación reversible del halogenuro del complejo en el estado de oxidación más alto, seguido por la coordinación del agua. Ésto da como consecuencia, que la concentración de especies desactivadas sea baja, lo cuál reduce la

rapidez de desactivación, conduciendo a polimerizaciones rápidas acompañadas de pérdida de control. Tsarevsky *et. al.*⁴⁸ mencionan que en las polimerizaciones en medio acuoso existen desplazamientos por agua del átomo de halógeno del iniciador, a la especie polimérica durmiente, principalmente a altas temperaturas.

Por otra parte, los disolventes como el agua pueden coordinarse fácilmente al centro metálico del complejo insaturado $Cu^{II}L_n$ o solvatar a los iones halogenuro. Por lo tanto, el equilibrio en la disociación de la especie desactivada $Cu^{II}L_nX$ es desplazado hacia la formación del complejo que no contiene el ligando halogenuro y éste es incapaz de desactivar a los radicales libres poliméricos. Ésto da como resultado la pérdida del carácter viviente de la polimerización. Si se reduce la concentración de especies desactivadas en el sistema debido a la disociación del ligando halogenuro y/o coordinación con el disolvente, la desactivación será más lenta. Estas reacciones laterales son promovidas cuando hay más agua en el medio³⁶.

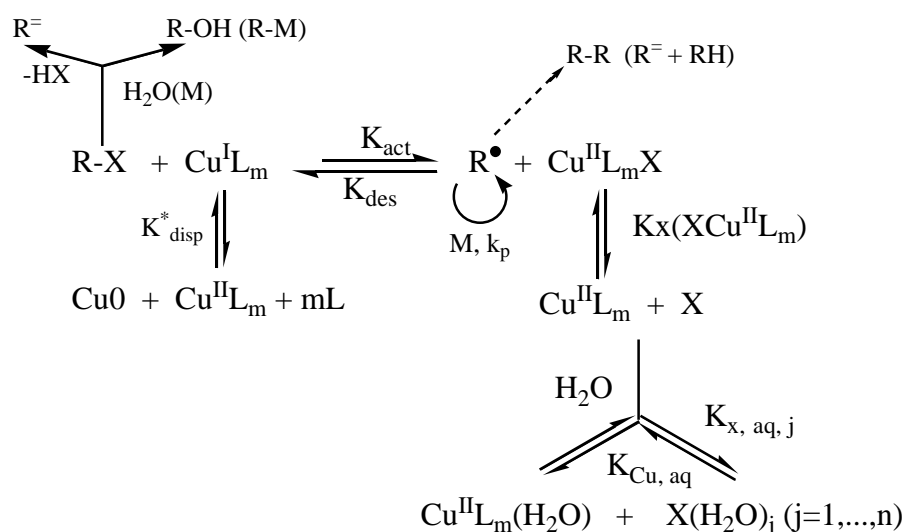


Fig. 1. 12 Reacciones laterales ATRP acuoso mediante catalizadores de Cu (I).

1.3.8 Disociación del desactivador en medios próticos.

Las reacciones ATRP en disolventes acuosos, son usualmente más rápidas y pueden ser llevadas a cabo a temperatura ambiente. Además, su rapidez aumenta conforme aumenta la cantidad de agua. En catalizadores basados en Cobre (I) esto se debe, en principio, al efecto del agua sobre k_p , K_{ATR} o la concentración del desactivador $[XCu^{II}L_m]$ (ver Fig. 1.12). La solvatación específica de algunos monómeros polares para formar puentes de hidrógeno con disolventes próticos conduce a la disminución de k_p ³⁶. Ésto demuestra que los desactivadores ATRP basados cobre ($XCu^{II}L_m$) son relativamente inestables en medios próticos y que tienden a disociarse para formar complejos $Cu^{II}L_m$. La concentración del desactivador presente en el sistema depende del

valor de la halofilicidad del complejo de Cu^{II} (K_x) y la concentración total del complejo de Cu^{II} y los iones haluros.

1.3.9 Q9 importancia y aplicaciones.

Los polímeros y copolímeros que contienen sales de acrililoxietilamonio tienen un amplio rango de aplicaciones industriales.

El cloruro de 2-(acrililoxietil)trimetilamonio, también conocido como Q9, DMAEA-Q, MC80, AETAC, y ADAMEQUAT, entre otros nombres, y cuya estructura se muestra a continuación (Fig. 1.13), es utilizado ampliamente nivel industrial y en tratamientos de agua contaminadas con metales.

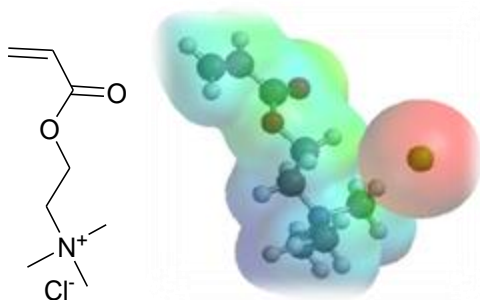


Fig. 1. 13 Estructura de cloruro de 2-(acrililoxietil)trimetilamonio (Q9).

En este sentido, Rivas *et. al.*⁴⁹ reporta la síntesis del homopolímero de cloruro de 2-(acrililoxietil)trimetilamonio vía radicales libres, para luego utilizarlo en la remoción de arsénico en el tratamiento de agua contaminada por este metal.

En la literatura, también se reporta que se ha intentado la formación de hidrogeles, vía radicales libres, derivados de este monómero, utilizando irradiación UV⁵⁰, pero sin éxito.

Por otra parte, hasta el momento existe un gran interés por lograr la polimerización controlada de análogos a este monómero, pero sin resultados satisfactorios⁴⁵.

Capítulo 2.
Objetivo e hipótesis

2.1. Objetivo General.

Polimerizar el cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio utilizando complejos ciclometalados de Ru (II): $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ y $\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}$.

2.2. Objetivos particulares.

- Estudio de las condiciones de polimerización de Q9 catalizada por complejos de Ru (II) con diversos iniciadores a diversas temperaturas.
- Estudio de las condiciones de polimerización en agua y mezclas de disolventes.
- Evaluación de la eficiencia de los complejos de Ru (II) como controladores del proceso de polimerización de monómeros catiónicos.
- Caracterización de los polímeros obtenidos.

2.3. Hipótesis.

El cloruro de 2-(acrilóiloxi)etiltrimetilamonio, también conocido como Q9 o MOTAC, tiene numerosas aplicaciones a nivel industrial debido a que puede formar polielectrólitos. La polimerización de este monómero se lleva a cabo en medio acuoso. Hasta el momento no se ha podido realizar la polimerización controlada de un monómero de este tipo.

La polimerización de monómeros iónicos de manera controlada sigue representando un reto para la química de polímeros, debido a la fuerte influencia que ejercen las cargas iónicas que caracterizan a este tipo de monómeros. Existen reportes de polimerización controlada de polímeros aniónicos utilizando complejos de Cu (I); sin embargo, para monómeros catiónicos, en particular monómeros que contengan aminas cuaternarias, no se han obtenido buenos resultados.

Los complejos de Ru (II) se han empleado en la polimerización radicalica controlada, y han demostrado su eficacia como controladores de polimerizaciones de monómeros, tanto de estireno como de monómeros acrílicos, logrando controlar la morfología y polidispersidad de los polímeros obtenidos. En nuestro grupo de trabajo, se han logrado desarrollar novedosos métodos de síntesis de complejos de Ru (II), que han demostrado ser eficientes en la polimerización controlada de monómeros no iónicos. Con base en esto, se emplearán algunos de estos catalizadores sintetizados en nuestro grupo de trabajo, para la polimerización del cloruro de 2-(acrilóiloxi)etiltrimetilamonio. Se espera que estos complejos puedan catalizar el proceso de polimerización y más aún, que sea posible obtener un proceso de polimerización controlado.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Materiales y reactivos.

3.1.1 Reactivos.

En las siguientes tablas se muestran los reactivos utilizados en la síntesis de catalizadores de Ru (II) y en la polimerización de Q9. Todos los reactivos fueron empleados como fueron recibidos, sin ningún tratamiento previo.

Reactivo	Fórmula molecular	Propiedades			Pureza (%)	Proveedor
		P.M (g/mol)	P. eb. (°C)	ρ (g/mL)		
Líquidos						
1,4-Ciclohexadieno	C ₆ H ₈	80.13	88	0.847	97	Aldrich
Etanol	C ₂ H ₆ O	46.07	64.7	0.78	99.9	Aldrich
2-Fenilpiridina	C ₁₁ H ₉ N	155.20	268	1.086	98	Aldrich
Acetonitrilo	C ₄ H ₃ N	41.05	82	0.786	99.9	Aldrich
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	84.93	40	1.3	99.9	Aldrich
Éter etílico	C ₄ H ₁₀ O	74.12	34.6	0.713	99.9	Aldrich
Dimetilbencilamina	C ₉ H ₁₃ N	135.2	180	0.9	99	Aldrich
Metanol	C ₄ H ₄ O	32.04	64.7	0.79	Grado HPLC	Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	36.46		1.18	37	Aldrich
2-bromopropionato de metilo	C ₄ H ₇ BrO ₂	167	51	1.49	98	Aldrich
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	153.82	77	1.58	99	Aldrich
Cloroacetona	C ₃ H ₅ ClO	92.52	120	1.16	95	Aldrich

2-Bromo acetato de etilo	C ₄ H ₇ BrO ₂	167	159	1.5	98	Aldrich
2-Bromoisobutirato de etilo (EBI)	C ₆ H ₁₁ BrO ₂	195.06	160	1.32	98	Aldrich
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	60.09	82.5	0.78	Grado analítico	Baker
Agua	H ₂ O	18	100	1.00	99.9	IIM-UNAM
Óxido de deuterio	D ₂ O	20.03	101.4	1.10	99.9	Aldrich
Cloroformo deuterado	CCl ₃ D	120.38	60.9	1.5	99.96	Aldrich
Cloruro de 2-acriloxitrimetilamonio	C ₈ H ₁₆ NO ₂ Cl	193.7		1.13	80	Aldrich

Reactivo	Fórmula molecular	Propiedades P.M (g/mol)	Pureza (%)	Proveedor
Sólidos				
Tricloruro de Rutenio	RuCl ₃ ·3H ₂ O	261.47	99	Aldrich
Hexafluorofosfato de potasio	KPF ₆	184.06	98	Aldrich
Hidróxido de sodio	NaOH	40.00	98	Fluka
Cloruro de Sodio	NaCl	58.44	Grado reactivo	Merk
1,10-Fenantrolina	C ₁₂ H ₈ N ₂	180.21	99	Aldrich
Ácido α-bromo-p-toluico	C ₈ H ₇ BrO ₂	215.04	97	Aldrich

3.1.2 Métodos Analíticos.

Los estudios espectroscópicos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) fueron llevados a cabo en un equipo Bruker Avance 400, utilizando D₂O como disolvente para los polímeros obtenidos y CCl₃D para los catalizadores de Ru (II).

Los estudios de espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-vis) se realizaron en un equipo Cary 300 (Varian) utilizando celdas de cuarzo. Las muestras fueron preparadas tomando alícuotas con volumen constante (0.1 mL). Posteriormente fueron diluidas con una mezcla de 0.3 mL de isopropanol más 1 mL de agua.

Las mediciones de viscosimetría capilar se llevaron a cabo en un dispositivo tipo Viscosímetro Ubbelohde. Se usaron varias disoluciones con diferentes concentraciones de NaCl. Una vez que se estudió el comportamiento del polímero en disolución se procedió a realizar los análisis de los tiempos de deslizamiento, para conocer la masa molar viscosimétrica de algunos de los polímeros obtenidos. Para ello se utilizó una disolución 1M de NaCl. Las mediciones se realizaron a temperatura constante (25 °C).

3.2. Síntesis de Catalizadores.

3.2.1 Síntesis del dímero de Rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$

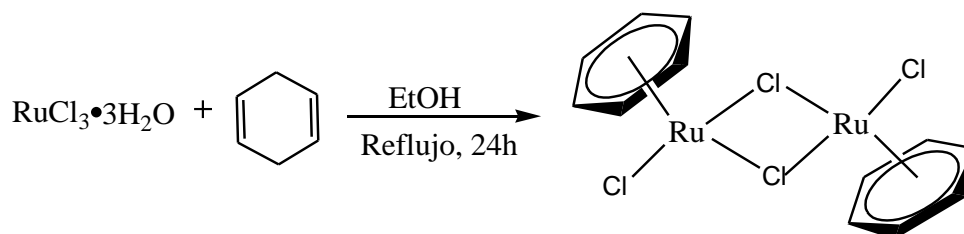


Fig. 3. 1 Síntesis del dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$.

El dímero de rutenio fue preparado de acuerdo a lo reportado en la literatura⁵¹. En un matraz de bola provista de agitación magnética se disolvieron 2g (9.6 mmol) de tricloruro de rutenio hidratado, RuCl₃·3H₂O, en 100 mL de etanol. Se obtuvo una solución café oscuro a la cuál se le adicionaron 10 mL (106 mmol) de 1,4-ciclohexadieno que dio lugar a la formación de una disolución rojiza. Se dejó a reflujo bajo agitación constante por 24h, a 40°C. El producto de reacción fue filtrado y lavado con etanol y dietil éter. Finalmente fue secado a vacío. El rendimiento de la reacción fue de 60%.

3.2.2 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$

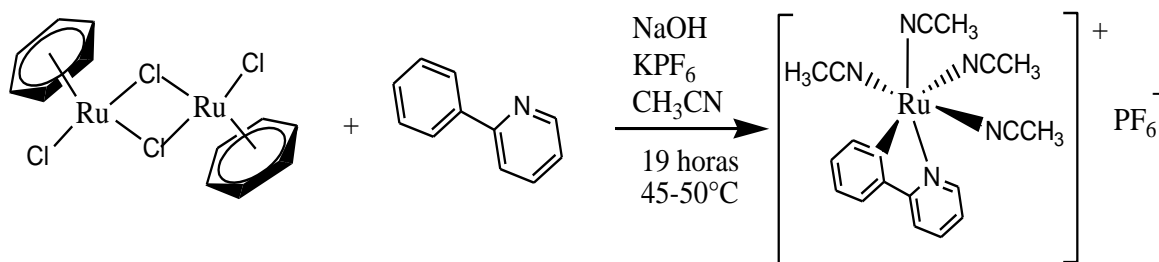


Fig. 3. 2 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$.

La síntesis de este compuesto ciclometalado de Ru se realizó de acuerdo a lo reportado por Pfeffer *et al.*⁵².

La reacción se llevó a cabo en un tubo Schlenk de 100 mL previamente purgado 3 veces mediante ciclos de nitrógeno-vacío. Se colocaron 1.5 g (2.99 mmol) del complejo de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ y se agregaron 1.5 g (8.15 mmol) de hexafluorofosfato de potasio. Adicionalmente a esto, se agregaron 0.24 g (6.0 mmol) de hidróxido de sodio. El sistema se purgó nuevamente y se añadieron 90 mL de acetonitrilo anhidro y 0.9 mL (6.30 mmol) de arilpiridina (phpy). Finalizada la adición del phpy, se purga nuevamente el sistema 3 veces y se deja reaccionar por 19 horas con agitación a temperatura ambiente.

Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida. El complejo sintetizado fue purificado por cromatografía en columna. Como fase estacionaria se utilizó alúmina y como fase móvil un sistema 80:20 acetonitrilo/ CH_2Cl_2 . La fracción amarilla fue recolectada y concentrada hasta obtener una solución saturada, a la cual se le añadió dietil éter para precipitar. Finalmente, el producto fue secado a vacío y posteriormente almacenado bajo atmósfera inerte.

3.2.3 Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$

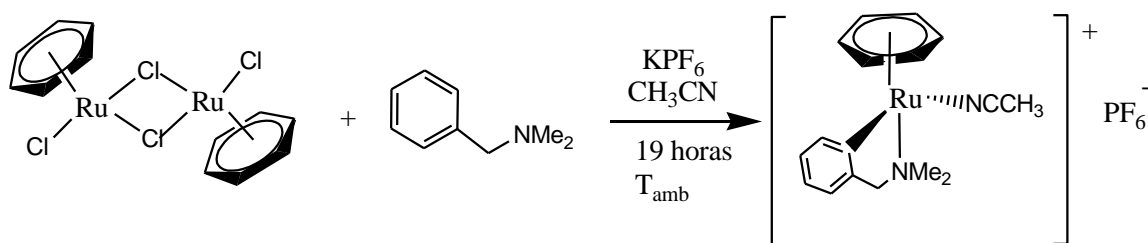


Fig. 3. 3 Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$

La síntesis de este compuesto ciclometalado de Ru se realizó de acuerdo a lo reportado por Pfeffer *et al.*⁵².

La reacción se llevó a cabo en un tubo Schlenk de 100 mL previamente

purgado 3 veces mediante ciclos de nitrógeno-vacío. Se colocaron 1.5 g (2.0 mmol) del complejo de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ y se agregaron 1.5 g (8.13 mmol) de hexafluorofosfato de potasio. El sistema se purgó nuevamente y se añadieron 30 mL de acetonitrilo anhidro y 1.5 mL (9.98 mmol) de dimetilbencilamina (dmbaH). Finalizada la adición del dmbaH, se purga nuevamente el sistema 3 veces y se deja reaccionar por 19 horas con agitación a temperatura ambiente. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida. El complejo sintetizado fue purificado por cromatografía en columna, como fase estacionaria alúmina y como fase móvil se usó acetonitrilo. La fracción amarilla fue recolectada y concentrada hasta obtener una disolución saturada, a la cual se le añadió dietil éter para precipitar. Finalmente, el producto fue secado a vacío y posteriormente almacenado bajo atmósfera inerte.

3.2.4 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$

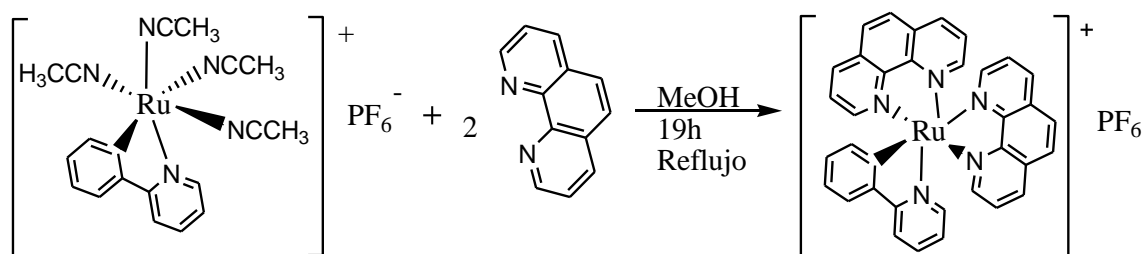


Fig. 3. 4 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$

El compuesto $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ fue sintetizado de acuerdo a como se reporta en la literatura⁵³.

En un tubo Schlenk de 100 mL previamente purgado con N_2 , fueron colocados 0.20 g (0.354 mmol) del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ con 2 equivalentes de 1,10 fenantrolina (0.708 mmol). Se añadieron 35 mL de metanol anhidro y se dejó reaccionar por 19 horas, a reflujo y a 50°C con agitación magnética y atmósfera inerte.

Pasado el tiempo de reacción se realizó la purificación de la muestra mediante una columna empacada con alúmina y como eluyente un sistema 80:20 de diclorometano-acetonitrilo. La fracción púrpura fue recolectada y posteriormente cristalizada por difusión utilizando una mezcla 50/50 v/v de diclorometano-éter. Los cristales obtenidos fueron lavados con 15 mL de éter etílico y secado a vacío.

3.2.5 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$

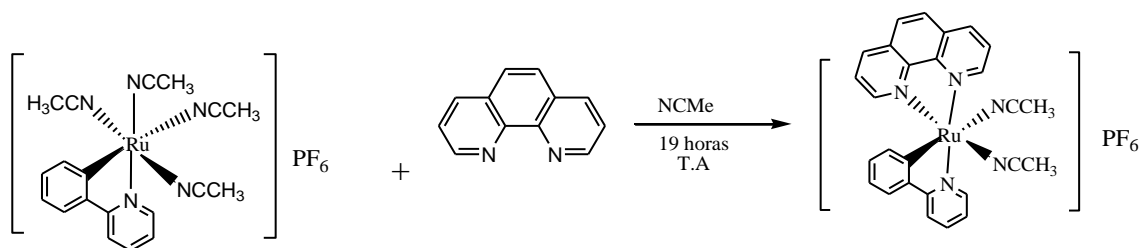


Fig. 3. 5 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$.

En un tubo Schlenk de 25 mL previamente purgado por triplicado, se colocaron 400 mg (0.71 mmol) del metalociclo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ y 128 mg (0.71 mmol) de 1,10-fenantrolina. A continuación se adicionaron 30 mL de acetonitrilo anhidro y se dejó reaccionar a temperatura ambiente por 19 h bajo agitación magnética y atmósfera de nitrógeno.

Una vez efectuada la reacción, el disolvente fue evaporado a presión reducida. La mezcla de reacción fue separada en una columna empacada de alúmina, utilizando diclorometano como eluyente. La fracción café oscura fue colectada en un tubo Schlenk y fue nuevamente evaporado el disolvente a presión reducida. Posteriormente se cristalizó el compuesto por difusión en una mezcla 1:1:2 de cloruro de metileno-acetonitrilo-dietil éter. Los cristales fueron lavados 3 veces con 15 mL de dietil éter y secados a vacío. El rendimiento de la reacción fue de 55%.

3.2.6. Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{Cl}$

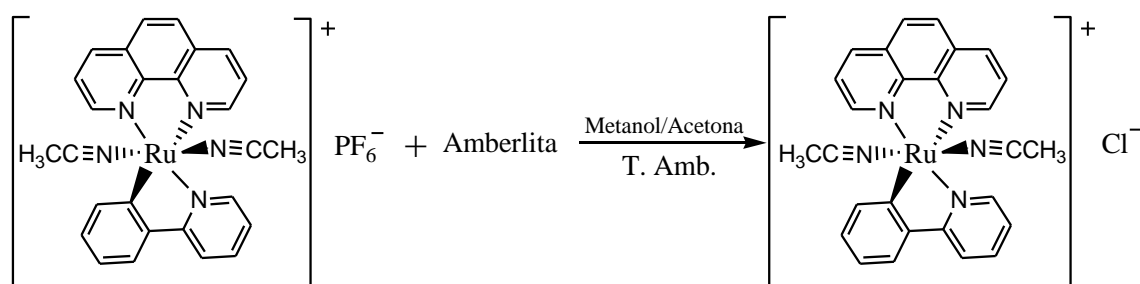


Fig. 3. 6 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}$.

En una columna de Amberlita (previamente activada) fueron colocados 102 mg (0.153 mmol) del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$; se utilizó como eluyente del sistema una mezcla 98:2 metanol-acetona. Se recolectaron 10 fracciones de 20 mL cada una, de las cuales las fracciones 1-7 contenían el complejo clorado. Estas fracciones fueron evaporados a presión reducida. El producto de reacción fue cristalizado y caracterizado por espectroscopia de resonancia magnética nuclear. El rendimiento de la reacción fue de 90%.

3.2.7. Síntesis de Ru(o-C₆H₆-2-py)(phen)₂]Cl

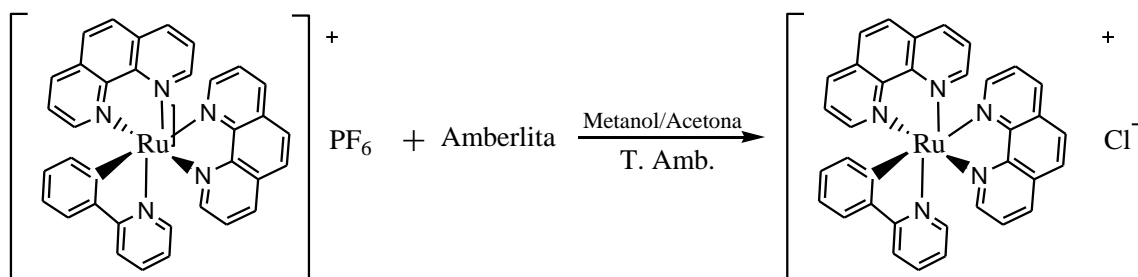


Fig. 3. 7 Síntesis de Ru(o-C₆H₆-2-py)(phen)₂]Cl

En una columna de Amberlita (previamente activada) fueron colocados 102 mg (0.136 mmol) del complejo Ru(o-C₆H₆-2-py)(phen)₂]PF₆; se utilizó como eluyente del sistema una mezcla 98:2 metanol-acetona. Se recolectaron 10 fracciones de 20 mL cada una, de las cuales las fracciones 1-7 contenían el complejo clorado. Estas fracciones fueron evaporadas a presión reducida. El producto de reacción fue cristalizado y caracterizado por espectroscopia de resonancia magnética nuclear. El rendimiento de la reacción fue de 90%.

3.2.8 Activación de Amberlita.

La Amberlita IRA-400 (Cl) fue adquirida de Aldrich y fue activada para el intercambio de aniones cloruro de la siguiente manera: se lavaron dos veces con metanol 50 g de Amberlita comercial. Posteriormente se colocó en una columna cromatográfica donde se le hicieron pasar 200 mL de agua, 200 mL de disolución de NaCl al 5M, 200 mL de disolución de HCl al 1M, 200 mL de agua y por último 400 mL de metanol.

3.3 Síntesis de iniciadores solubles en agua.

3.3.1. Síntesis del iniciador 4-(bromometil)benzoato de sodio.

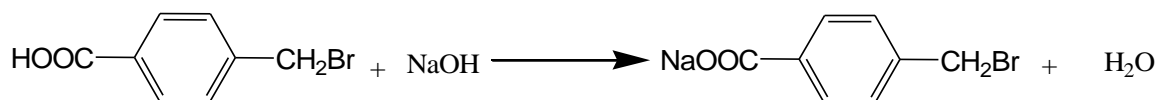


Fig. 3. 8 Síntesis del iniciador 4-(bromometil)benzoato de sodio.

La síntesis del iniciador se llevó a cabo como lo reportan Wang *et al.*⁵⁴, transformando al ácido α -bromo-*p*-toluico, que no es soluble en agua a su correspondiente sal que sí lo es.

En un vaso de precipitados limpio se agregaron 10 mL de agua destilada y posteriormente se añadieron 0.5 g (2.32 mmol) de ácido α -bromo-*p*-toluico.

Luego de esto, se agregó una disolución de NaOH 1M hasta obtener un pH igual a 11 para garantizar la transformación del ácido en la sal 4-(bromometil)benzoato de sodio.

3.4 Síntesis de polímeros derivados de Q9

3.4.1. Estudio del comportamiento de Q9.

En un tubo de Schlenk de 25 mL previamente purgado por 3 ciclos consecutivos de vacío-nitrógeno, fueron agregados 0.76 mL (4.44 mmol) de cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio (Q9). Luego de esto, se adicionaron 0.60 mL (33.33 mmol) de agua previamente desoxigenada mediante ciclos sucesivos de congelamiento-vacío. El sistema se mantuvo bajo agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente por 4 horas, no observándose incremento de viscosidad en la mezcla, por lo que fue colocada a 80 °C por 72 horas más no se observó ninguna variación en el sistema.

3.4.2. Estudio del comportamiento de Q9 con diversos iniciadores.

Se realizó una comparación del comportamiento de diferentes iniciadores con el monómero (Q9), el procedimiento que se realizó para cada uno de los sistemas de polimerización se describe a continuación.

Se agregaron 0.76 mL (4.44 mmol) de cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio (Q9) en un tubo Schlenk de 25 mL previamente purgado por 3 ciclos consecutivos de vacío-nitrógeno. Posteriormente se adicionaron 0.60 mL (33.33 mmol) de agua previamente desoxigenada mediante ciclos sucesivos de congelamiento-vacío. Después de esto, se agregó el iniciador correspondiente. La reacción se llevó a cabo bajo agitación constante.

Tabla 3. 1 Iniciadores utilizados.

Iniciador	Cantidad
2-bromoisobutirato de etilo (EBIP)	2.6 μ L (0.017 mmol)
CCl ₄	1.72 μ L (0.017 mmol)
2-Bromoacetato de etilo (2-BrAcOEt)	1.95 μ L (0.017 mmol)
Cloroacetona	1.40 μ L (0.017 mmol)
2-Bromopropionato de metilo (2-BrPrOOMe)	1.97 μ L (0.017 mmol)
4-(bromometil)benzoato de sodio	42 μ L (0.017 mmol)

Los sistemas se mantuvieron bajo agitación constante y en atmósfera de nitrógeno. Se mantuvieron a temperatura ambiente por 4 horas, no observándose aumento de viscosidad de la mezcla. Posteriormente fueron

colocados a 40°C por 6 horas más; sin embargo, no se registró ninguna variación en los medios de reacción.

3.4.3. Estudio del comportamiento de Q9 y [Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆ como catalizador.

En un tubo Schlenk de 25 mL previamente purgado por 3 ciclos consecutivos de vacío-nitrógeno, se agregaron 10 mg (0.02 mmol) del complejo [Ru(phpy)(CNMe)₄]PF₆. Una vez dentro del tubo el catalizador, se procedió a purgar nuevamente el sistema. Posteriormente se añadieron 0.76 mL (4.44 mmol) de cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio (Q9) dejando solubilizar el complejo en el por 5 minutos. Luego de esto, se adicionaron 0.60 mL (33.33 mmol) de agua, previamente desoxigenada mediante ciclos sucesivos de congelamiento-vacío. Se mantuvo la mezcla de reacción bajo atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a 30°C por 6 h, no observándose la formación de polímero.

3.4.4. Polimerizaciones de Q9 utilizando [Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆ como catalizador a diferentes concentraciones, con diversos iniciadores y a distintas temperaturas.

El complejo [Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆ se agregó en un tubo Schlenk de 25 mL previamente purgado por 3 ciclos consecutivos de vacío-nitrógeno. Una vez introducido el catalizador, se procedió a purgar nuevamente el sistema. Posteriormente se añadió cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio (Q9) dejando solubilizar el complejo en el durante 5 minutos. A continuación se adicionó agua previamente desoxigenada mediante ciclos sucesivos de congelamiento-vacío. Finalmente se agregó el iniciador (en disolución 1:1 Iniciador: *i*-propanol) correspondiente. Todos los reactivos fueron agregados en diferentes cantidades de acuerdo a la relación molar a estudiar (ver Tabla 3.2). La polimerización se realizó bajo atmósfera de nitrógeno y en agitación constante. Las temperaturas de estudio fueron de 20-30 °C. Una vez concluido el proceso de polimerización el producto fue precipitado en un exceso de isopropanol.

3.4.5. Polimerización de Q9 utilizando [Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆ como catalizador, 2-bromopropionato de metilo y mezcla 1:1 agua-isopropanol.

Se agregaron 10 mg (0.02 mmol) del complejo [Ru(phpy)(CNMe)₄]PF₆ en un tubo Schlenk de 25 mL previamente purgado por 3 ciclos consecutivos de vacío—nitrógeno. Una vez añadido el catalizador, se procedió a purgar nuevamente el sistema. Posteriormente se adicionaron 0.76 mL (4.44 mmol) de cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio (Q9) dejando solubilizar el complejo en el durante 5 minutos. A continuación se adicionaron 0.30 mL (16.66 mmol) de agua previamente desoxigenada mediante ciclos sucesivos de congelamiento-vacío. Finalmente, se agregaron 1.97 µL (0.017 mmol) de 2-

bromopropionato de metilo (previamente disuelto en isopropanol). La mezcla de reacción se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno, y agitación constante, a 30°C por 1.5 h. El polímero obtenido fue separado de la mezcla de reacción añadiendo un exceso de isopropanol.

Tabla 3. 2 Polimerización de Q9 utilizando [Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆ como catalizador y diversos iniciadores. Se muestran las cantidades utilizadas según la relación molar.

Cantidad de catalizador	Cantidad de monómero	Iniciador	Cantidad de iniciador	Agua
10 mg (0.02 mmol)	0.76 mL (4.44 mmol)	EBIP	2.6 µL (0.017 mmol)	0.60 mL (33.33 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	0.76 mL (4.44 mmol)	CCl ₄	1.72 µL (0.017 mmol)	0.60 mL (33.33 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	0.76 mL (4.44 mmol)	2-BrAcOEt	1.95 µL (0.017 mmol)	0.60 mL (33.33 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	0.76 mL (4.44 mmol)	Cloroacetona	1.40 µL (0.017 mmol)	0.60 mL (33.33 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	0.76 mL (4.44 mmol)	2-BrPrOOMe	1.97 µL (0.017 mmol)	0.60 mL (33.33 mmol)

Relación molar: 1:200:1 Catalizador:Monómero:Iniciador

Cantidad de catalizador	Cantidad de monómero	Iniciador	Cantidad de iniciador	Agua
10 mg (0.02 mmol)	2.52 mL (14.70 mmol)	EBIP	8.5 µL (0.06 mmol)	2.019 mL (112.16 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	2.52 mL (14.70 mmol)	CCl ₄	5.73 µL (0.06 mmol)	2.019 mL (112.16 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	2.52 mL (14.70 mmol)	2-BrAcOEt	6.53 µL (0.06 mmol)	2.019 mL (112.16 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	2.52 mL (14.70 mmol)	Cloroacetona	4.69 µL (0.06 mmol)	2.019 mL (112.16 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	2.52 mL (14.70 mmol)	2-BrPrOOMe	6.58 µL (0.06 mmol)	2.019 mL (112.16 mmol)

Relación molar: 0.3:200:1 Catalizador:Monómero:Iniciador

3.4.6. Polimerización de Q9 utilizando $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ como catalizador, 2-bromopropionato de metilo y solución al 50% m/V de NaCl.

Se agregaron 10 mg (0.02 mmol) del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CNMe})_4]\text{PF}_6$ en un tubo Schlenk de 25 mL previamente purgado por 3 ciclos consecutivos de vacío—nitrógeno. Una vez añadido el catalizador, se procedió a purgar nuevamente el sistema. Posteriormente se adicionaron 0.76 mL (4.44 mmol) de cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio (Q9) dejando solubilizar el complejo en el durante 5 minutos. A continuación se agregaron 0.60 mL de una disolución al 50 % m/m de NaCl en agua previamente desoxigenada mediante ciclos sucesivos de congelamiento-vacío.

Finalmente, se agregaron 1.97 μL (0.017 mmol) de 2-bromopropionato de metilo (previamente disuelto en isopropanol). La mezcla de reacción se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante, a 30°C por 1.5 h. El polímero obtenido fue separado de la mezcla de reacción añadiendo un exceso de isopropanol.

3.4.7. Estudio del comportamiento del Q9, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ como catalizador con diferentes iniciadores y concentraciones de catalizador.

Se agregó el complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ en un tubo de Schlenk 25 mL previamente purgado por 3 ciclos consecutivos de vacío-nitrógeno. Una vez introducido el catalizador, se procedió a purgar nuevamente el sistema. Posteriormente se añadió cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio (Q9) dejando solubilizar el complejo en el 5 minutos. Luego de esto, se adicionó agua previamente desoxigenada mediante ciclos sucesivos de congelamiento-vacío. Finalmente se agregó el iniciador (en disolución 1:1 Iniciador:*i*-propanol) correspondiente. Todos los reactivos fueron agregados en diferentes cantidades de acuerdo a la relación molar a estudiar (ver tabla 3.3). La polimerización se realizó bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante. Las temperaturas de estudio fueron de 20-30 °C. Una vez concluido el proceso de polimerización el producto fue precipitado en un exceso de isopropanol.

3.4.8 Estudio del comportamiento de $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ como catalizador y 2-bromopropionato de metilo como iniciador.

Se agregaron 10 mg (0.02 mmol) del complejo $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ en un tubo Schlenk de 25 mL previamente purgado por 3 ciclos consecutivos de vacío—nitrógeno. Una vez añadido el catalizador, se procedió a purgar nuevamente el sistema. Posteriormente se adicionaron 1.081 mL (6.31 mmol) de cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio (Q9) dejando solubilizar el complejo en el durante 5 minutos. A continuación, se adicionaron 0.86 mL (47.77 mmol) de agua previamente desoxigenada mediante ciclos sucesivos de

congelamiento-vacío.

Finalmente, se agregaron 2.8 μL (0.025 mmol) de 2-bromopropionato de metilo (previamente disuelto en isopropanol). La mezcla de reacción se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno, y agitación constante, a 30°C por 6 h. A la mezcla de reacción se le adicionó un exceso de isopropanol para recuperar la fracción de polímero obtenido.

Tabla 3. 3 Polimerización de Q9 utilizando $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ como catalizador y diversos iniciadores. Se muestran las cantidades utilizadas según la relación molar.

Cantidad de catalizador	Cantidad de monómero	Iniciador	Cantidad de iniciador	Agua
10 mg (0.02 mmol)	0.91 mL (4.16 mmol)	EBIP	3.12 μL (0.020 mmol)	0.73 mL (40.55 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	0.91 mL (4.16 mmol)	CCl_4	2.07 μL (0.021 mmol)	0.73 mL (40.55 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	0.91 mL (4.16 mmol)	2-BrAcOEt	2.35 μL (0.021 mmol)	0.73 mL (40.55 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	0.91 mL (4.16 mmol)	Cloroacetona	1.69 μL (0.021 mmol)	0.73 mL (40.55 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	0.91 mL (4.16 mmol)	2-BrPrOOMe	2.37 μL (0.021 mmol)	0.73 mL (40.55 mmol)

Relación molar: 1:200:1 Catalizador:Monómero:Iniciador

Cantidad de catalizador	Cantidad de monómero	Iniciador	Cantidad de iniciador	Agua
10 mg (0.02 mmol)	3.03 mL (14.70 mmol)	EBIP	10.34 μL (0.070 mmol)	2.43 mL (135 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	3.03 mL (14.70 mmol)	CCl_4	6.88 μL (0.070 mmol)	2.43 mL (135 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	3.03 mL (14.70 mmol)	2-BrAcOEt	7.84 μL (0.070 mmol)	2.43 mL (135 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	3.03 mL (14.70 mmol)	Cloroacetona	5.64 μL (0.070 mmol)	2.43 mL (135 mmol)
10 mg (0.02 mmol)	3.03 mL (14.70 mmol)	2-BrPrOOMe	7.90 μL (0.070 mmol)	2.43 mL (135 mmol)

Relación molar: 0.3:200:1 Catalizador:Monómero:Iniciador

3.4.9. Estudio del comportamiento 4-(bromometil)benzoato de sodio como iniciador y diversos catalizadores.

Se agregaron 10 mg (0.02 mmol) del complejo ciclometalado de Ru (II) a estudiar en un tubo Schlenk de 25 mL previamente purgado por 3 ciclos

consecutivos de vacío-nitrógeno. Una vez añadido el catalizador, se procedió a purgar nuevamente el sistema. Posteriormente se adicionaron 0.02 mmol de cloruro de 2-(acriloxietil)trimetilamonio (Q9) dejando solubilizar el complejo en el durante 5 minutos. A continuación, se agregaron 33.33 mmol de agua previamente desoxigenada mediante ciclos sucesivos de congelamiento-vació. Finalmente se adicionó 4-(bromometil)benzoato de sodio en disolución acuosa. La polimerización se realizó bajo atmósfera de nitrógeno y en agitación constante, a 30°C durante 6 horas. El polímero obtenido fue separado de la mezcla de reacción añadiendo un exceso de isopropanol.

Tabla 3. 4 Cantidades utilizadas de Q9 y agua para polimerizar utilizando 4-(bromometil)benzoato de sodio como iniciador.

Catalizador	Cantidad de monómero	Cantidad de agua
[Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆	0.75 mL (0.02 mmol)	0.59 mL (33.33 mol)
[(η^6-C₆H₆)Ru(MeCN)(dmba)]PF₆	10 mg (0.02 mmol)	0.89 mL (33.33 mmol)
[Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]Cl	10 mg (0.02 mmol)	0.60 mL (33.33 mmol)
[Ru(o-C₆H₆-2-py)(phen)₂]Cl	10 mg (0.02 mmol)	0.53 mL (33.33 mmol)

Capítulo 4

Resultados y análisis

Uno de los principales componentes en un sistema de polimerización viviente catalizada por un metal, es el complejo formado por el metal de transición. Como catalizador, el complejo induce la activación reversible (mediante una ruptura homolítica) del enlace carbono-halógeno, de una especie inactiva a una activa, a través de una reacción redox a un electrón con el centro metálico. Como se mencionó con anterioridad, en el diseño de catalizadores para este tipo de sistemas, se debe considerar el fácil acceso hacia dos estados de oxidación separados por un electrón. Ésta es una de las razones por la que se han diseñado diversos catalizadores a base de metales como Cu (I), Fe, Ni y Os, entre otros. De ellos, los complejos más estudiados en este tipo de sistemas han sido los complejos de Cu(I), que han demostrado tener éxito en la polimerización de diversos monómeros vinílicos.

Por otro lado, también se han realizado diversos estudios de polimerización utilizando complejos de Ru (II) que debido a sus características permiten generar una diversidad de complejos con diversas estructuras y propiedades.

Recientemente, investigadores del Instituto Investigaciones de Materiales y del Instituto de Química de la UNAM, han desarrollado métodos novedosos de síntesis de complejos ciclometalados de Ru(II). Los complejos obtenidos muestran potenciales redox bajos. Los resultados preliminares de polimerización obtenidos usando algunos complejos con estireno y metacrilato de metilo han confirmado su eficiencia, lo cual abre la posibilidad de que este tipo de complejos puedan ser utilizados como catalizadores ATRP en diversos monómeros vinílicos.

En este trabajo se utilizaron cinco complejos de Ru (II), los cuales fueron utilizados como catalizadores en las polimerizaciones de Q9. Los catalizadores utilizados fueron los siguientes: $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (**1**), $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ (**2**), $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ (**3**), $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}$ (**4**) y $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_6\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{Cl}$ (**5**) (ver estructuras en la Fig. 4.1).

Los catalizadores **1-3** fueron sintetizados y caracterizados de acuerdo con lo reportado en la literatura^{52,53}. Más adelante se describirán los resultados obtenidos utilizando estos complejos. Cabe destacar que se realizaron en su mayoría estudios sobre los sistemas de polimerización utilizando los complejos **1** y **2**, debido a que para estos complejos en particular, la ruta de síntesis es sencilla de tan solo dos etapas. Además, son compuestos muy activos, tolerantes a diversos grupos funcionales de los distintos monómeros, tolerantes al agua, presentan ligantes lábiles y se oxidan fácilmente. Estos catalizadores, así como el complejo **3**, presentan alta solubilidad en el monómero, no así en agua. Esta fue una de las razones por las que se decidió intercambiar el contraión PF_6^- por iones cloruro; de esta manera se incrementó la solubilidad

de los complejos de rutenio en el medio de reacción. La razón por la cual no se realizó el intercambio del contraión PF_6^- del complejo **1** y **2** por los iones cloruro es porque estos compuestos son muy sensibles al aire, lo que dificulta un poco su manipulación al tratar de hacer el intercambio iónico en la columna de Amberlita. De esta manera, se decidió utilizar complejos que fueran estables al aire para realizar el intercambio iónico. De la gran variedad de complejos de Ru (II) estudiados en nuestro grupo, se decidió utilizar los complejos **4** y **5**, para los que en un inicio su contraión era el hexafluorofosfato. Los estudios de resonancia magnética nuclear de protón muestran que los catalizadores **4** y **5** presentan los mismos desplazamientos que sus análogos con el contraión PF_6^- . Los espectros de RMN se muestran en el anexo de este trabajo.

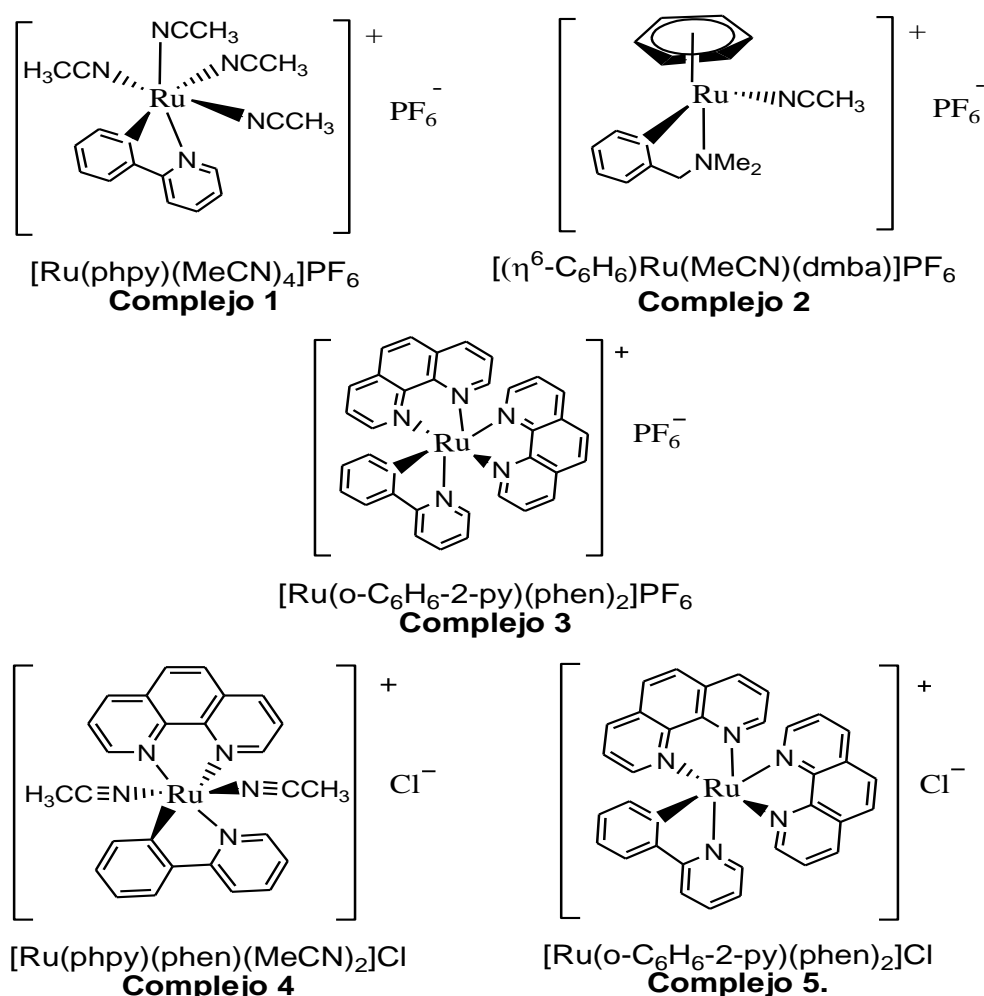


Fig. 4. 1 Estructura de los catalizadores utilizados.

Todos los catalizadores utilizados en este trabajo, han sido estudiados previamente por nuestro grupo trabajo en el control de polimerizaciones de monómeros no iónicos, con buenos resultados^{56,57}. Los cinco catalizadores tienen estructuras que contienen 18 e⁻, bajos potenciales de oxidación, y ligantes lábiles, tolerantes a grupos funcionales y sobre todo tolerantes al agua.

4.1 Estudio del comportamiento de Q9.

En primer lugar se decidió estudiar el comportamiento del monómero Q9 para conocer si la polimerización se podía inducir solo por efecto de la temperatura, sin la adición de algún iniciador o catalizador. Para ello, se dejó reaccionar el sistema por 72 h, a 80 °C, sin ningún resultado. Cabe destacar que no se realizó alguna purificación previa al monómero debido a la dificultad que presenta su purificación.

4.2 Estudio del comportamiento de Q9 con diversos iniciadores y catalizadores.

Se hicieron mezclas de monómero con cada uno de los iniciadores y con cada uno de los catalizadores empleados.

Los sistemas iniciador-monómero y catalizador-monómero, respectivamente, se mantuvieron bajo agitación constante y en atmósfera de nitrógeno, a temperatura ambiente por 4 horas, no observándose formación de polímero. Posteriormente fueron colocados a 40°C por 6 horas más; sin embargo, no se registró ninguna variación en el sistema. Los resultados se muestran en las Tablas 4.1 y 4.2:

Tabla 4.1 Resultados de la mezcla Q9-iniciador.

Iniciador	Relación molar Mon: Ini:Cat	% Conversión
EBIP	200: 1:0	---
CCl₄	200: 1:0	---
2-BrAcOEt	200: 1:0	---
Cloroacetona	200: 1:0	---
2-BrPrOOMe	200: 1: 0	---
4-BrBenz Na	200: 1:0	---

Tabla 4.2 Resultados de la mezcla Q9-catalizador.

Catalizador	Relación molar Mon: Ini: Cat	% Conversión
1	200: 0: 1	---
2	200: 0: 1	---
3	200: 0: 1	---
4	200: 0: 1	---
5	200: 0: 1	---

El objetivo de estos experimentos era determinar si los catalizadores o los iniciadores utilizados, al ser adicionados al monómero, podrían inducir algún tipo de polimerización de manera independiente. Los resultados mostraron que en mezclas monómero-iniciador y monómero-catalizador no se llevó a cabo la

formación de polímeros bajo estas condiciones. Algunos resultados que serán mostrados más adelante, mostraron que para algunos catalizadores, la adición de halogenuro de alquilo es necesaria para que se lleve a cabo la polimerización.

4.3 Polimerizaciones de Q9 utilizando $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ como catalizador a diferentes concentraciones, con diversos iniciadores y a distintas temperaturas.

Dentro de nuestro grupo de trabajo, existen trabajos previos de polimerización de diversos monómeros no iónicos con algunos catalizadores de Ru (II), específicamente con el complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CNMe})_4]\text{PF}_6$ (**1**), debido a la sencilla ruta de síntesis. Además, éste complejo es precursor de otros complejos de Ru (II) que han sido activos para catalizar reacciones de polimerización.

A partir de este hecho, se empezaron a estudiar las mejores condiciones de reacción para la polimerización de Q9 utilizando al complejo **1**, EBIP, como iniciador, y agua como disolvente. Los resultados obtenidos mostraron que se puede trabajar en un rango de tiempo de reacción de 1 a 1.5 horas, a temperaturas cercanas a la del ambiente. Sin embargo, se lleva a cabo la formación de un gel. No obstante, en la literatura^{49,50} sobre homopolimerización de Q9 por vía radicales libres no se ha reportado tal hecho.

De acuerdo con la literatura, normalmente las reacciones de polimerización que son llevadas a cabo en medio acuoso conducen a la formación de polímeros con masas molares más altas, lo que en algunos casos induce a la formación de geles, debido a que la presencia de agua reduce la rapidez a reacciones secundarias de transferencia de cadena al solvente y la presencia de una importante capa de hidratación que protege al radical en crecimiento de las reacciones de terminación⁵⁸. Por otro lado, la rapidez de la reacción y la baja temperatura de polimerización coinciden con la mayoría de los procesos de polimerización que son catalizados por metales. Por ejemplo, en polimerizaciones ATRP llevadas a cabo en sistemas acuosos^{45,54}. En este tipo de polimerización en particular, se atribuye la rapidez de la reacción principalmente a 2 efectos, a la polaridad del disolvente y/o a la coordinación de moléculas de agua con el catalizador.

Para conocer si el agua presente en el medio de reacción puede generar el desplazamiento de uno de los ligandos del catalizador durante la polimerización, se decidió realizar experimentos con radiación Uv-vis. Estos estudios fueron llevados a cabo colocando al catalizador **1** en agua, previamente desoxigenada, a 40 °C, atmósfera de nitrógeno y bajo agitación

constante por 3 horas. Se tomaron muestras con volumen constante, las cuales fueron diluidas con *i*-PrOH e inmediatamente se registraron los espectro Uv-vis.

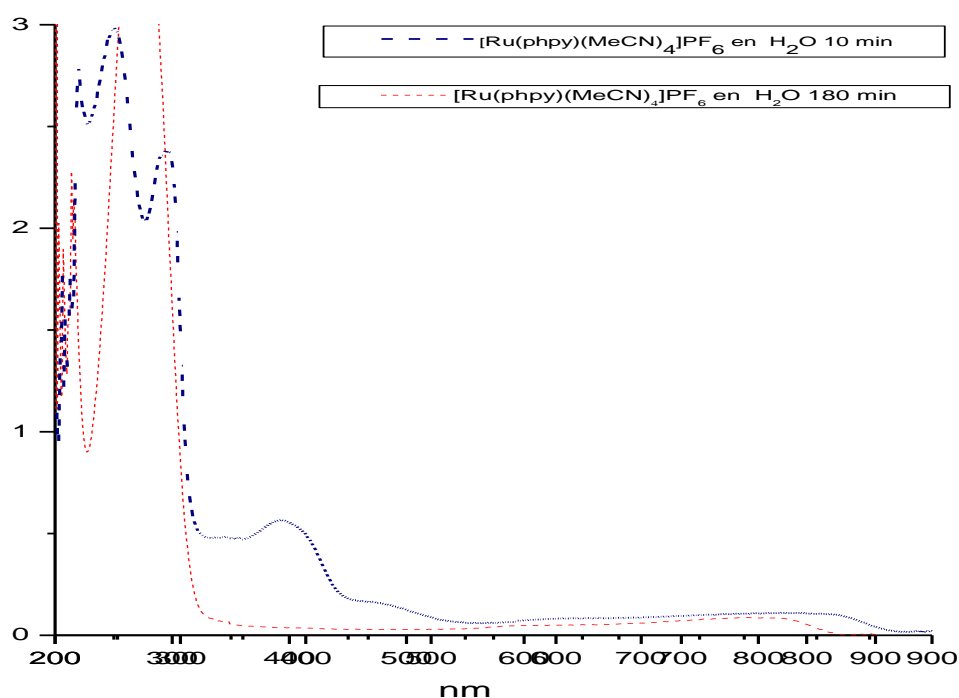


Fig. 4. 2 Espectros de Uv-vis de [Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆ en agua.

Se muestra el espectro de Uv-vis de [Ru(phpy)(CH₃CN)₄]PF₆ en agua en la Fig. 4.2. Al tiempo cero, se puede observar un pico máximo de absorción, alrededor de 250 nm, y otro pico de menor intensidad alrededor de los 380 nm donde la formación de la banda puede ser asignada a la transferencia de carga del metal al ligando, hacía el ligando fenilpiridina⁵⁹. El pico que se encuentra alrededor de 290 nm puede ser asignado a la presencia de Ru (III). Por otra parte, no existe la sustitución de algún ligante por la coordinación de agua bajo estas condiciones, debido a la ausencia de bandas de absorción alrededor de 520 nm y 750 nm lo cual se observa cuando los ligandos acetonitrilo son desplazados por agua.

Debido al resultado anterior, se pensó que disminuir la polaridad del medio de reacción afectaría la rapidez de reacción o la formación del gel. Para ello, se adicionó al medio de reacción un 10% de 2-propanol con respecto a la cantidad de agua. No obstante, no se observó cambio alguno en la rapidez de polimerización ni en la formación del gel (resultados en Tabla 4.3), pero, como se verá más adelante, sí en la conversión (Fig. 4. 3). Una de las primeras hipótesis que se generó alrededor de esto, fue que la formación del gel también se debía a la pérdida de control sobre la polimerización ocasionada por la baja solubilidad del iniciador en el agua; es decir, la existencia de 2 microfases entre el iniciador y el medio acuoso. Por este motivo se decidió agregar un

surfactante al medio de reacción en un 10% con relación al iniciador; empero, no se observó ningún cambio en el comportamiento del sistema (ver Tabla 4.3). El surfactante utilizado fue lauril sulfato de sodio.

Tabla 4.3 Polimerización de Q9 utilizando el complejo 1, el iniciador BIEP y mezclas de disolventes.

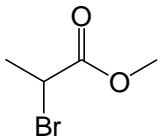
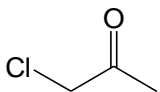
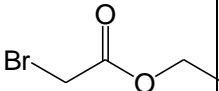
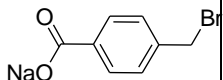
Relación molar	Relación Agua-monomero	Extra	Iniciador	T (°C) reacción	Tiempo (h)	Resultado
200:1:1	1:1		BIEP	40	1	Gel
200:1:1	1:1		BIEP	30	1.5	Gel
200:1:1	1:1	10% MeOH	BIEP	30	1.5	Gel
200:1:1	1:1	10% MEK	BIEP	30	1.5	Gel MEK no soluble agua
200:1:1	1:1	10% 2-propanol	BIEP	30	1.5	Gel
200:1:1	1:1	10 mol Lauril Sulfato de Sodio	BIEP	30	1.5	Gel
200:0.3:1	1:1		BIEP	30	1.5	Gel

Relación molar: [Monómero: Catalizador: Iniciador]

De acuerdo con los resultados obtenidos hasta ahora, se decidió realizar pruebas de solubilidad de diversos iniciadores comúnmente utilizados en ATRP en un medio polar, ésto con la finalidad de mejorar su solubilidad en el medio de reacción. Para ello, se decidió utilizar 2-propanol debido a que su estructura (presenta una parte alquílica y en la otra un grupo hidróxilo –OH) le permite tener la facilidad de disolver diversos compuestos con carácter hidrofóbico y también hidrofílico. Las disoluciones de isopropanol con los iniciadores que resultaron ser solubles en él, que a su vez la mezcla resultó ser soluble en agua, fueron utilizados para el proceso de polimerización. La mezcla fue preparada a razón 1:1 v/v con respecto al volumen de iniciador. Esta pequeña cantidad de isopropanol no afecta la rapidez de polimerización. También, se decidió utilizar un iniciador soluble en agua que ha sido eficiente en otros procesos de polimerización donde se ha utilizado agua como disolvente. A continuación se muestran los iniciadores utilizados (ver Tabla

4.4):

Tabla 4.4 Iniciadores utilizados solubles en 2-propanol y mezclas agua/2-propanol.

Iniciador	Estructura	Solubilidad en iPrOH (T_{amb})	Mezcla iPrOH:Iniciador /H ₂ O
2-bromopropionato de metilo (2-BrPrOOMe)		Si	Si
Tetracloruro de Carbono (CCl ₄)	CCl ₄	Si	Si
Cloroacetona (cloroacetona)		Si	Si
2-Bromo acetato de etilo (2-BrAcOEt)		Si	Si
4-(bromometil)benzoato de sodio (4-BrBz Na)		Si	Si

Al realizar las polimerizaciones utilizando el catalizador **1** se observó que el iniciador 2-BrPrOOMe, en una relación 200:1:1 con respecto al monómero, en un tiempo corto de reacción de 90 minutos, a una temperatura de 30°C, conduce al 100% de conversión del monómero Q9. Así mismo, se observa la formación de un gel rígido. Por otra parte, el iniciador 2-BrAcOEt a esta misma temperatura, en 6 horas de reacción promueve una conversión del 90%, pero sin observarse la formación del gel. Con lo que respecta al iniciador soluble en agua, 2-BrBenz Na, a esta misma temperatura, después de periodo de 6 horas no se observa la formación de polímero. Posteriormente, respetando la relación molar, se realizó una variación de temperatura de 30 a 25°C, observándose un incremento en los tiempos de formación del gel, alrededor de 30 minutos más, con respecto a la temperatura anterior, sin afectar la conversión. Sin embargo, al disminuir la temperatura a 20°C, en ningún caso, con los iniciadores utilizados, se observó la formación de polímero, lo que hace referencia a una dependencia entre la temperatura y la rapidez de polimerización. Adicionalmente a ésto, se varió la cantidad de catalizador utilizado, disminuyéndola a 0.3 molar con respecto al monómero, a una temperatura de 30°C. Los resultados obtenidos no mostraron variación significativa en el porcentaje de conversión, ni en los tiempos de reacción (ver Tabla 4.5).

Uno de los grandes retos de este trabajo fue la dificultad para separar el polímero del agua utilizada como disolvente, debido a su alto punto de ebullición. Es por esta razón que se decidió precipitar la mezcla de reacción en 2-propanol, para separar la mayor cantidad de agua posible, así como evitar que la presencia del catalizador, que es completamente soluble en este disolvente, pudiera interferir en reacciones de pospolimerización. De esta manera, el polímero precipitado fue dejado secar por varios días a temperatura ambiente hasta lograr la mayor evaporación posible de agua, hasta tener un peso constante. La frase “no se observa” en la Tabla 4.5 significa que no se pudo cuantificar la existencia de polímero debido al método utilizado. La conversión fue medida por gravimetría. Así mismo, las muestras no fueron sometidas a secado bajo vacío, debido a que la evaporación rápida del agua conduce a la descomposición de la amina cuaternaria presente en el polímero. Esa descomposición se caracteriza por un olor de trimetilamina, así como la pérdida considerable de masa del polímero. De acuerdo con la revisión bibliográfica que se realizó, se encontró que la eliminación total de agua en polímeros que contienen en su estructura sales de amonio no es posible sin antes existir degradación de la cadena⁶⁰. Por otra parte, pese a que no contamos con evidencia espectroscópica para probar lo anterior, en la literatura se reporta que bajo condiciones de alta concentración de aminas cuaternarias, se puede favorecer la eliminación de Hoffmann, incluso a temperatura ambiente^{61,62}.

4.4 Polimerizaciones de Q9 utilizando $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ como catalizador a diferentes concentraciones, con diversos iniciadores y a distintas temperaturas.

Al utilizar el complejo **2** como catalizador, se observaron resultados muy similares (ver Tabla 4.6), en lo que respecta al efecto de la temperatura y el iniciador utilizados en la rapidez de polimerización y formación de gel. El 2-BrPrOOMe forma un gel en tiempos muy cortos de reacción a 30 °C, bajando relativamente la conversión, de un 100 a un 95%, considerando el error del método utilizado para determinar la conversión. En el caso del iniciador 2-BrAcOEt en un tiempo de reacción de 6h no se observó la formación de un gel ni variación en el porcentaje de conversión a esta temperatura. Por otra parte, al usar el iniciador soluble en agua tampoco se observó la formación de polímero en 6 horas de reacción. Por otra parte, al igual que con el complejo **1**, al disminuir la temperatura, los tiempos de gelación aumentaron alrededor de 30 min utilizando los iniciadores 2-BrPrOOMe, CCl_4 y cloroacetona. Al disminuir la concentración de catalizador no se ve afectado significativamente el porcentaje de conversión.

Tabla 4.5 Polimerización de Q9 utilizando el complejo 1 como catalizador con diversos iniciadores, variando la temperatura y la cantidad de catalizador.

Relación molar	Iniciador	T °C	T (min)	Conversión	¿Formación de gel?	
200:1:1	2-BrPrOOMe	30	90	100%	Si	
		25	120	96%	Si	
		20	360	No se observa	No se observa	
	CCl ₄	30	180	96%	Si	
		25	210	96%	Si	
		20	360	No se observa	No se observa	
	Cloroacetona	30	210	95%	Si	
		25	240	95%	Si	
		20	360	No se observa	No se observa	
	2-BrAcOEt	30	360	90%	No	
		25	360	90%	No	
	4-BrBz Na	30	360	No se observa	No se observa	
	200:0.3:1	2-BrPrOOMe	30	90	96%	Si
		2-BrAcOEt	30	360	90%	No

Uno de los factores más importantes que influyen en el proceso de polimerización de monómeros iónicos, es el comportamiento característico que exhiben en disolución acuosa, que es muy diferente al comportamiento que presentan los monómeros no iónicos. La presencia de especies con la misma densidad de carga en la misma cadena polimérica da como resultado que las

cadena polimérica tiendan a tomar una conformación similar a una espiral. De esta manera, se logra la mayor expansión de las especies con carga, por efectos de repulsión electrostáticas. Por otro lado, entre menor sea la concentración de polímero mayor es la expansión de la cadena. En presencia de electrolitos adicionales, los polielectrolitos tienden a comportarse como polímeros no-iónicos, ésto es, los iones adicionales disminuyen el efecto de condensación del contraión (*ver antecedentes*). Lo anterior, fue la razón primordial para añadir al medio de reacción un electrolito adicional, con el objetivo de verificar su efecto sobre la reacción de polimerización. Para ello, se decidió agregar cloruro de sodio en una disolución al 50% m/V. Se observó que la rapidez de polimerización aumenta, no así, la formación de continua del gel; lo anterior indica la existencia de polímeros con altas masas molares.

Tabla 4.6 Polimerización de Q9 utilizando el complejo 2 como catalizador con diversos iniciadores, variando la temperatura y la cantidad de catalizador.

Relación molar	Iniciador	T °C	T (min)	Conversión	¿Formación de gel?
200:1:1	2-BrPrOOMe	30	120	95 %	Si
		25	120	96 %	Si
		20	360	No se observa	No se observa
	CCl ₄	30	180	96 %	Si
		25	210	96 %	Si
	Cloroacetona	30	210	95 %	Si
		25	240	95 %	Si
	2-BrAcOEt	30	360	90 %	No
		25	360	90 %	No
	4-BrBz	30	360	No se observa	No se observa
200:0.3:1	2-BrPrOOMe	30	120	90 %	Si
	2-BrAcOEt	30	360	90 %	No

Como ya se mencionó con anterioridad, de acuerdo a lo reportado en la literatura, las polimerizaciones llevadas en medios acuosos conducen a la formación de polímeros con altas masas moleculares, en tiempos cortos de

reacción. De esta manera, sabiendo que un bajo porcentaje de 2-propanol no afectaba en la rapidez de polimerización, y además que los iniciadores utilizados son solubles en él, se decidió aumentar la concentración de 2-propanol en el medio de reacción, en una relación 1:1 con respecto al volumen de agua, con la finalidad de disminuir la polaridad del medio de reacción. Se decidió no agregar mayor cantidad de isopropanol porque un incremento de éste con relación al volumen de agua, provocaría la precipitación del polímero. No se observó disminución del proceso de gelación, no así en el porcentaje de conversión y la consistencia del gel, que es más “suave” con respecto a los obtenidos con anterioridad. En la figura 4.3, se muestra un gráfico comparativo de la variación del porcentaje de conversión con respecto al tiempo de polimerización de Q9 monitoreada gravimétricamente, utilizando los catalizadores 1 y 2, en diversos medios de reacción.

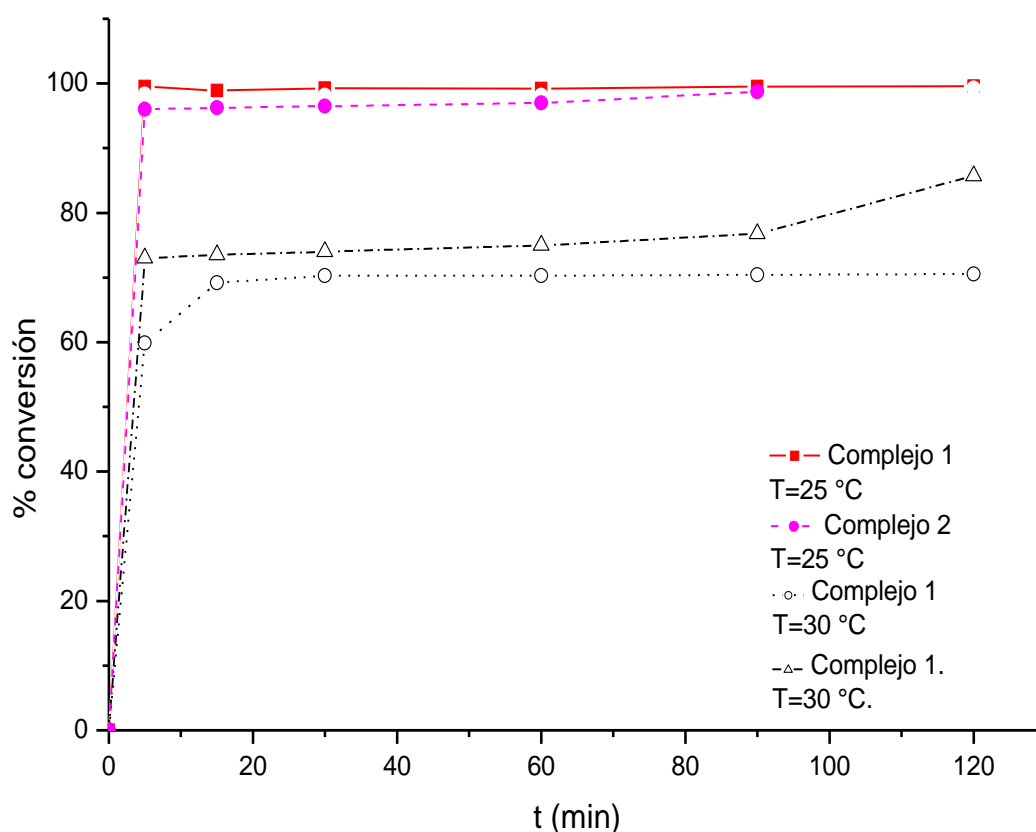


Fig. 4. 3 Cinéticas de polimerización de Q9 usando complejos de Ru (II), 2-bromopropionato de metilo como iniciador, agua como disolvente (—■—, —●—), mezcla agua-isopropanol (·○) y disolución de NaCl al 50% m/V (—△—).

Se observa en la Fig. 4.3. que a tiempos cortos de reacción se tienen altas

conversiones. Así mismo, se trató de seguir la cinética de polimerización por resonancia magnética nuclear de protón; sin embargo, desde tiempos muy cortos de reacción (5 min), la variación de intensidad de las señales de los protones vinílicos del monómero no cambiaba con respecto al tiempo, por lo que no fue posible seguir la cinética de polimerización por esta técnica.

4.5 Estudio de la polimerización de Q9 utilizando los complejos [Ru(o-C₆H₆-2-py)(phen)₂]PF₆, [Ru(Phpy)(phen)(MeCN)₂]Cl y [Ru(o-C₆H₆-2-py)(phen)₂]Cl.

Al utilizar el catalizador **3**, después de precipitar la mezcla de reacción, se observó la formación de pequeños aglomerados de polímero; sin embargo, dado la metodología utilizada para la determinación del porcentaje de conversión, fue imposible calcular la cantidad de polímero obtenido debido al alto error experimental que su pudiera tener en el resultado (Tabla 4.7).

*Tabla 4.7 Polimerización de Q9 utilizando el complejo **3** como catalizador, utilizando como iniciador 2-BrPrOOMe, variando la temperatura.*

Catalizador	Iniciador	Relación molar	T (°C)	t (min)	Conversión
[Ru(phpy)(phen) ₂] PF ₆	2-BrPrOOMe	200:0.5:1	30	360	No calculada
			50	360	No calculada
			80	360	No calculada
	4-BrBz		30	360	No calculada

Es probable que la formación del gel se debiera a la pérdida de control sobre la polimerización por la baja solubilidad de los complejos **1**, **2** y **3** en agua. Por lo tanto, se decidió emplear los complejos **4** y **5**. Estos compuestos son solubles en agua debido a la presencia de iones cloro como contraión. Los resultados no fueron los esperados; en todas las mezclas de reacción utilizando estos catalizadores no se observó la formación de polímero de Q9.

4.6. Estudio de la viscosidad de los polímeros obtenidos.

La viscosidad es una de las propiedades con más relevancia de las disoluciones poliméricas. Ésta depende de las interacciones intermoleculares, de la morfología del polímero, la masa molecular y de las interacciones que tenga el polímero con el disolvente. Una molécula con alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico. En consecuencia, la viscosidad de la disolución aumenta. En los polielectrolitos, la repulsión electrostática que exista entre los grupos iónicos de la cadena polimérica causa

un incremento en el volumen hidrodinámico de la molécula y, en consecuencia, un aumento en la viscosidad de la disolución. A diferencia de los polímeros no iónicos, este efecto se hace más marcado al disminuir la concentración de polímero en una disolución. Existen algunos modelos para explicar este comportamiento, como los que fueron descritos en los antecedentes, en los que se menciona que los contraiones de los polielectrolitos forman una capa donde se encuentran distribuidos los iones alrededor del polión. En disoluciones diluidas, esta capa iónica es más grande que el ovillo molecular y, en consecuencia, los grupos cargados se repelen unos con otros, incrementando la rigidez de la cadena y expandiendo el ovillo molecular, con el consecuente aumento de la viscosidad⁶³. La adición de sales de bajo peso molecular “apantalla” las cargas suprimiendo el efecto polielectrolito.

Al realizar los análisis de viscosimetría de los polímeros obtenidos, se decidió utilizar NaCl como sal de bajo peso molecular. Además, se realizó un estudio sobre el comportamiento en disolución de los polímeros obtenidos variando la concentración de NaCl en la disolución, con la finalidad de conocer la concentración idónea en donde el efecto polielectrolito es suprimido. Estos experimentos fueron realizados a una concentración de 3 mg/mL y 30 °C. Los resultados son mostrados en la Fig. 4.4.

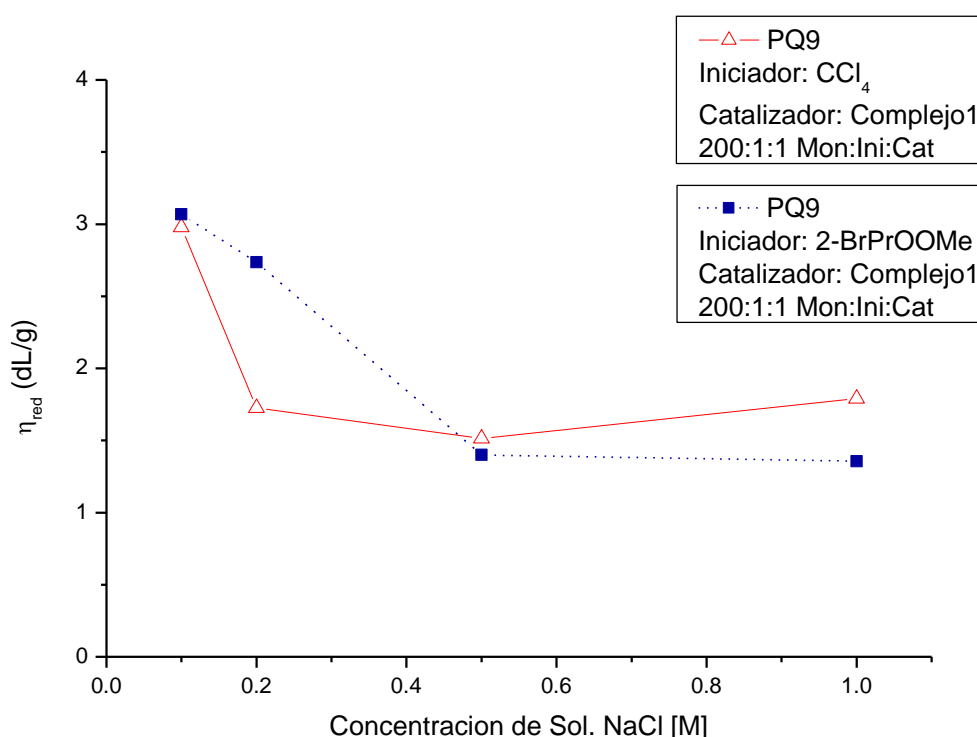


Fig. 4. 4 Evaluación del efecto sobre la viscosidad de polímeros de Q9 con respecto a la variación de concentración de soluciones de NaCl.

De acuerdo con lo observado se decidió utilizar una solución 1M, donde ambos

polielectrolitos tienden a tener un comportamiento similar al de los polímeros no iónicos. Otra razón para utilizar esta concentración fue que se encontró un reporte de la constante de Mark-Houwinks-Sakurada, donde las mediciones viscosimétricas, fueron realizadas utilizando una disolución 1M de NaCl. A continuación se muestra la gráfica de las viscosidades obtenidas de algunos de los polímeros obtenidos (Fig. 4.5.)

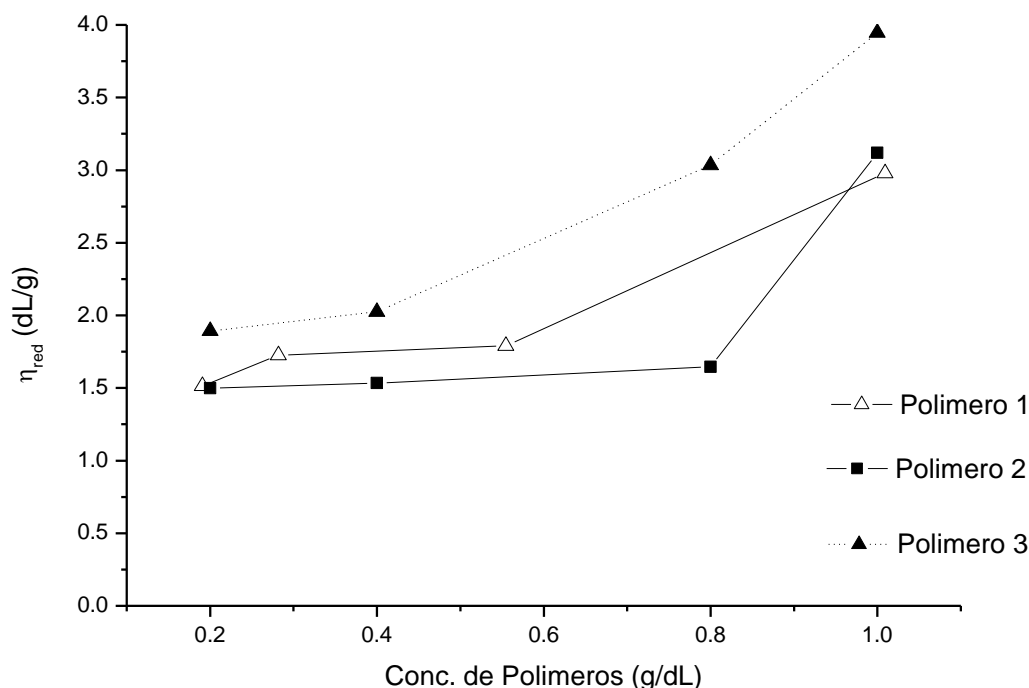


Fig. 4. 5 Relación de la viscosidad reducida con respecto a la concentración de polímeros de Q9. (Pol. 1) Catalizador: complejo 1, iniciador: CCl₄, relación molar 200:1:1. (Pol. 2) Catalizador: complejo 1, iniciador: 2-BrPrOOMe, relación molar 200:1:1. (Pol. 3) Catalizador: complejo 2, iniciador: 2-BrPrOOMe, relación molar: 200:1:1. Todas llevadas a cabo a 30°C.

Una vez obtenidos los valores de viscosidad relativa y viscosidad reducida se realizaron los cálculos pertinentes para obtener el valor de viscosidad intrínseca. Los polímeros obtenidos utilizando complejos de Rutenio (II) mostraron altas masas molares viscosimétricas, comparadas con la masa molecular teórica calculada. Los resultados de las masas molares calculadas por viscosimetría fueron obtenidos con la ecuación de *Mabiere et al.*⁶⁰:

$$[\eta]_{dl/g}^{25\text{ }^\circ\text{C}, NaCl\ 1M} = 0.23 \times 10^{-4} \overline{M}_v^{0.82}$$

De esta ecuación, al despejar \overline{M}_v e introducir el valor de viscosidad intrínseca correspondiente, se obtiene el valor de la masa molar viscosimétrica. Los resultados calculados son mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4.8 Comparación entre las masas molares teóricas y las masas molares viscosimétricas de algunos polímero de Q9.

Catalizador	Iniciador utilizado	M_{teo}	M_v
Complejo 1	2-BrPrOOMe	3.9×10^4	1.1×10^6
	CCl_4	3.9×10^4	1.3×10^6
	2-BrAcOEt	3.9×10^4	4.5×10^5
Complejo 2	2-BrPrOOMe	3.9×10^4	7.3×10^5

Cabe mencionar que los resultados en la Tabla 4.8 de las masas molares viscosimétricas corresponden a la fracción sol del polímero. Por otra parte, en todos los casos entre un 40-45% es la cantidad de gel formado bajo estas condiciones de polimerización.

4.7. Experimentos RMN de los polímeros obtenidos.

Todos los experimentos de 1H de los polímeros obtenidos mostraron la desaparición de las señales correspondientes a los protones vinílicos (6-6.4 ppm). Aparecen dos señales anchas, un triplete en 1.8 ppm y un doblete a 2.5 ppm, las cuales corresponden a los desplazamientos de los protones que se encuentran sobre los carbonos que al formar el polímero ahora tienen una hibridación sp^3 . Por otro lado, no se observan señales de grupos terminales, lo que confirma que los polímeros obtenidos son de alta masa molecular. En la sección de anexos se encuentran algunos de los espectros obtenidos de los polímeros sintetizados.

Antes de realizar los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN), se pensó que la formación del gel se debía a que los complejos de Rutenio (II) actuaban como agentes reticulantes, debido a que no se encontraron reportes en la literatura de que compuestos de Cu (I) utilizados en procesos de polimerización ATRP en monómeros análogos al Q9 induzcan la formación de geles. Además, al realizar la polimerización vía radicales libres utilizando APS (persulfato de amonio) como iniciador, manteniendo la relación molar 200:1 (monómero:iniciador) y volumen 1:1 (monómero:agua), la polimerización se llevó a cabo de manera muy rápida; se alcanzó una alta viscosidad, pero sin llegar a la formación de gel.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, una de las condiciones necesarias para la formación de geles, es que debe existir una probabilidad lo suficientemente alta para que las cadenas de polímero colisionen; es decir, debe existir, una concentración de polímero en disolución lo suficientemente

alta como para permitir que las cadenas colisionen. Además, se debe sobrepasar una concentración crítica, en la cuál las cadenas estén lo suficientemente cerca unas de otras. Las cadenas se unen por zonas distribuidas a lo largo de la cadena por entrecruzamiento en sitios específicos (gel químico) o por agregación de grupos al azar (asociación de partículas, gel físico).

En el caso de los polielectrolitos en disolución concentrada o semidiluida, éstos tienden a formar agregados, llamados agregados de polielectrolitos (ver Fig. 4.6). Éstos son formados por la atracción que se genera entre los grupos hidrofóbicos que conforman la cadena polimérica, con la finalidad de disminuir los efectos de repulsión que existen entre los grupos con gran densidad de carga. Ésta asociación de cadenas requiere suficiente energía de atracción para poder superar las fuerzas de repulsión Coulombicas entre las cargas y la pérdida de entropía de los contraiones^{63,64}.

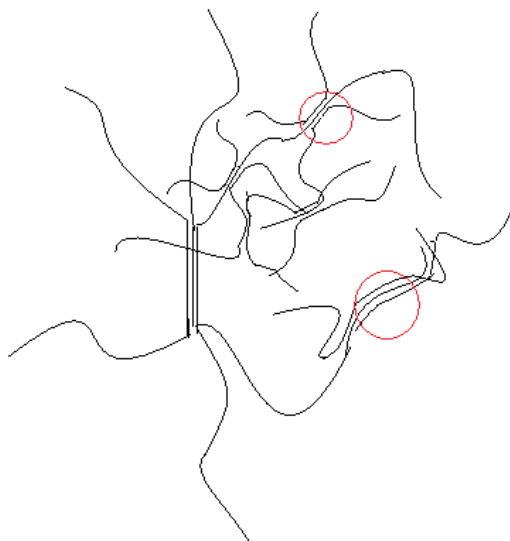


Fig. 4. 6 Representación de la formación de agregados de polielectrolitos.

De acuerdo con los resultados obtenidos (datos de las masas molares viscosimétricas utilizando los catalizadores **1** y **2**), se obtienen altas masas molares. Además, acorde al volumen de agua utilizado como disolvente, se tiene una disolución con alta concentración de polímero, por lo que la formación de agregados de polielectrolito se ve favorecida; por lo tanto, hay gelación. Ésto contrasta con lo observado macroscópicamente.

También se observó la gran capacidad de retención de agua de los geles obtenidos a temperatura ambiente (más del 100% de su masa seca). Ésto se debe a que existe un alto grado de ionización de los iones Cl^- contenidos dentro del gel. Lo cual crea una alta presión osmótica que domina sobre la atracción hidrofóbica entre la parte alquílica de la molécula que conduce al hinchamiento del gel, de manera similar a un gel químico.

Por otra parte, se observó que el complejo polielectrolito permanece, aún en agua caliente, lo que hace pensar que el ión PF_6^- puede actuar como agente reticulante, que al ser un ión que cuenta con especies portadoras de pares electrónicos libres (flúor), puede interactuar fácilmente con el orbital vacío del N^+ . Además, el ión presenta 6 posibles sitios de reticulamiento; es decir, presenta una alta densidad de reticulamiento. Así mismo, se conoce que los polímeros de intercambio iónico como la Amberlita⁶⁵ (intercambiador de iones Cl^-), presentan en su estructura los mismos grupos funcionales que nuestros polímeros. En la Figura 4.7 se muestra una imagen del modelo de coordinación propuesto para el PF_6^- .

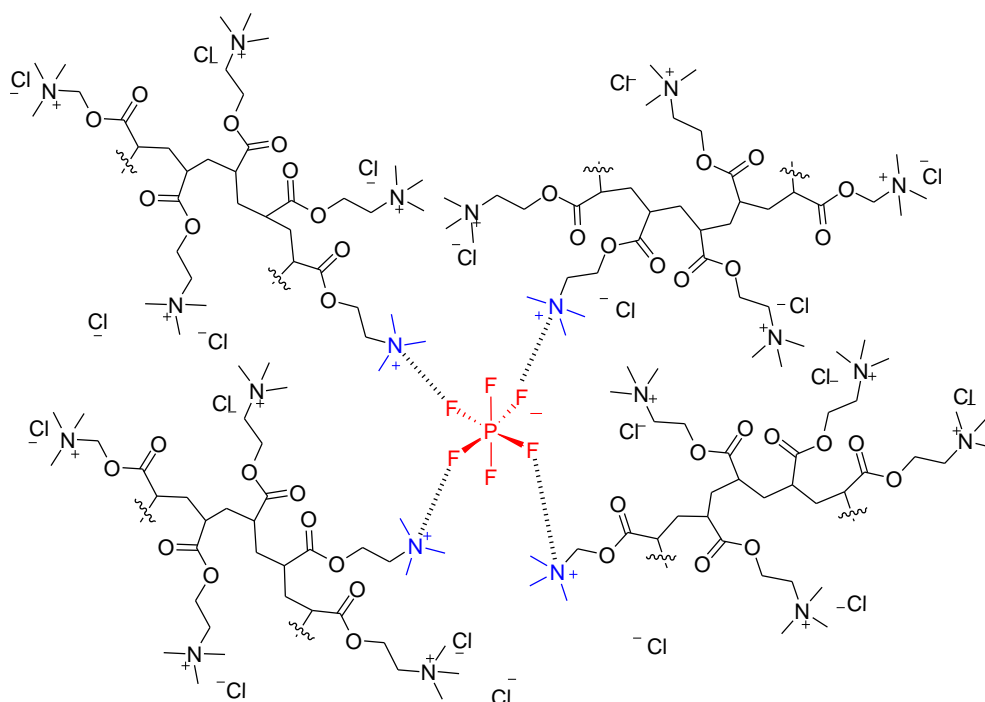


Fig. 4. 7 Modelo propuesto del cómo los átomos de flúor pueden coordinarse a los grupos amino de las macromoléculas.

Finalmente, pese a que uno de los objetivos de este trabajo era la obtención del homopolímero lineal del monómero de Q9, la formación de geles utilizando la polimerización catalizada por metales en tan poco tiempo de reacción y con gran capacidad de absorción, abre la posibilidad de que en un futuro se puedan realizar más estudios al respecto, a fin de poder diseñar geles con morfología controlada que puedan ser utilizados como superabsorbentes, los cuales son muy utilizados en obturación de pozos petroleros, en la industria cosmética y farmacológica, y en agricultura, por mencionar algunos campos de interés.

Capítulo 5

Conclusiones

Se realizó con éxito la polimerización del monómero cloruro de 2-(acrilóxi-etil)trimetilamonio (Q9) utilizando catalizadores de Ru (II). Los polímeros obtenidos fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear.

Los complejos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ inducen la polimerización del cloruro de 2-(acrilóxi-etil)trimetilamonio en medio acuoso a temperatura ambiente, utilizando cantidades catalíticas de estos complejos, obteniéndose altas conversiones desde el inicio del proceso de polimerización.

Los complejos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ inducen a la formación de hidrogeles derivados del cloruro de 2-(acrilóxi-etil)trimetilamonio en medio acuoso a temperatura ambiente.

Los polímeros de Q9 obtenidos, utilizando los complejos $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ son de altas masas moleculares, comparadas con los valores teóricos calculados. Esto se confirma con las mediciones de masa molar viscosimétrica y al no observar grupos terminales en los espectros de RMN.

Las altas masas molares de los polímeros formados al usar los catalizadores $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ favorecen la formación del gel.

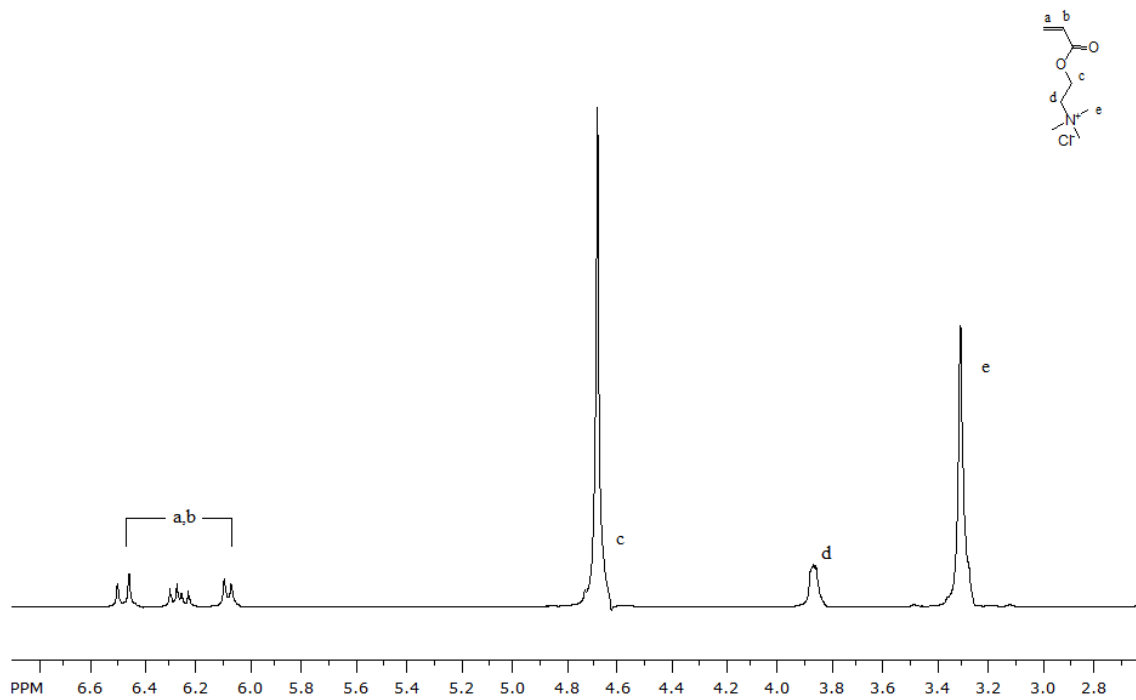
El ión PF_6^- puede actuar como agente reticulante, debido a que la fracción del gel formado (40-45% m/m) permanece aún en agua caliente. Además, los geles formados presentan más del 100% de absorción de agua con respecto a su masa seca.

Al utilizar los complejos solubles en agua $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{Cl}$ (4) y $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{Cl}$ (5) los cuales son complejos solubles en agua, no se observó la formación de polímeros bajo las condiciones estudiadas.

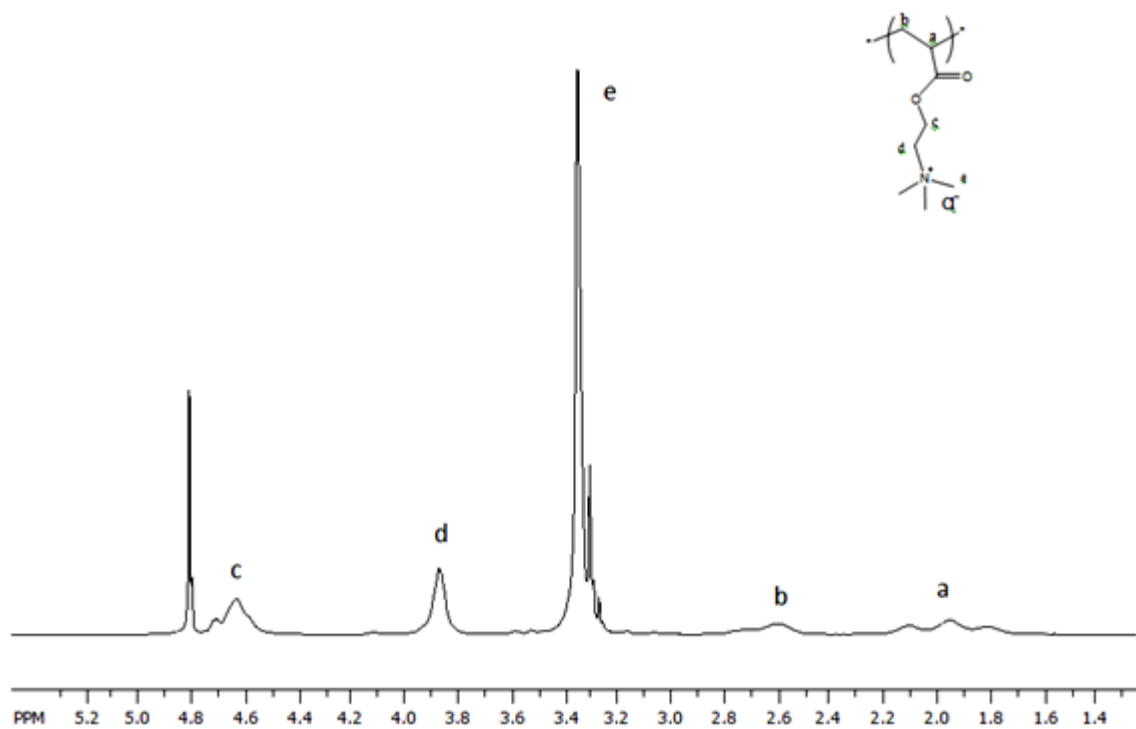
Recomendaciones

- Diseñar una metodología eficiente para obtener la distribución de los pesos moleculares y polidispersidades de los polímeros del cloruro de 2-(acrilóxi-etil)trimetilamonio sintetizados por polimerización radicalica catalizada por complejos de Ru (II).
- Realizar la polimerización del cloruro de 2-(acrilóxi-etil)trimetilamonio con otros iniciadores solubles en agua.
- Realizar la polimerización del cloruro de 2-(acrilóxi-etil)trimetilamonio variando el volumen de agua en el medio de reacción.
- Estudiar la obtención de hidrogeles utilizando la polimerización catalizada por metales.
- Evaluar el efecto del cambio de contraión de PF_6^- a Cl^- de los catalizadores utilizados sobre el proceso de polimerización del cloruro de 2-(acrilóxi-etil)trimetilamonio.
- Evaluar la posibilidad de obtener hidrogeles con morfología controlada.

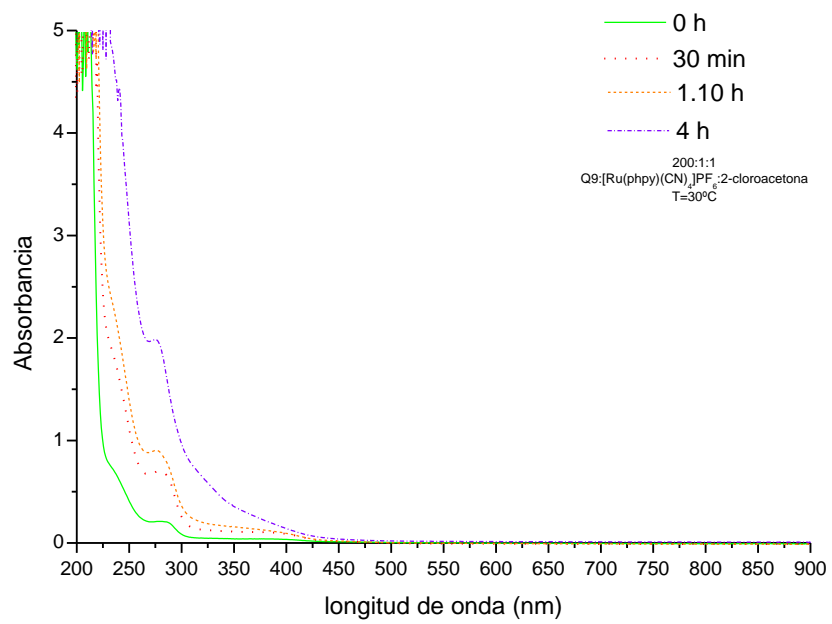
Anexo



Espectro de ^1H RMN del monómero Q9.



Espectro ^1H RMN del poli(Q9) sintetizado vía radicales libres utilizando persulfato de amonio como iniciador.



Cinética UV. Polimerización de Q9 con cloroacetona a 30°C.

Referencias

1. Bolto, B. *Soluble polymers in water purification*. Prog. Polym. Sci. 1995, 20, 987-1041.
2. Min, K.; Matyjaszewski, K. *Atom Transfer Radical Polymerization in Microemulsion*. Macromolecules, 2005, 38, 8131
3. Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötzt, J.; Philipp, B.; Seidel, C.; Stscherbina, D. *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*. Carl Hanser Verlag: Munich, 1994; p 104.
4. Kopecek, J. *Polymer Chemistry: Swell gels*. Nature. 417 (2002) 388-391.
5. Lin, C.C.; Metters, A.T. *Hydrogels in controlled release formulation: Network design and mathematical modeling*. Adv. Drug Del. Rev. 58 (2006) 1379-1408.
6. Lin, C.C.; Metters, A.T. *Hydrogels in controlled release formulation: Network design and mathematical modeling*. Adv. Drug Del. Rev. 58 (2006) 1379-1408.
7. Peppas, N.A.; Bures, P.; Leobandug, W.; Ichikawa, H. *Hydrogels in pharmaceutical formulations*. Eur. J. Pharm. Biopharm. 50 (2000) 27-46.
8. Kopecek, J.; Yang, J. *Review hydrogels as smart biomaterials*. Polym. Int. 56:1078-1098 (2007).
9. Patrickios, C.S. *Polymer Networks: Recent developments*. Macromol. Symp. 2010, 291-292, 1-11.
10. Oosawa, F. *Polyelectrolytes*. Marcel Dekker: New York, 1971.
11. Onsager, L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1949, 51, 627.
12. Otsu T. *Inferter concept and living radical polymerization*. J. Polymer Sci. Part A Polym. Chem. 2000, 38, 2121.
13. Odian, G. *Principles of polymerization*. Ed. John Wiley & Sons, Third Edition, 1991.
14. Kerr, J.A. *Rate process in the gas phase*, Chap. 1 in "Free Radicals", Vol. I, J.K. Kochi, Ed. Wiley, New York, 1973.
15. Khelfallah, S.; Peretolchin, M.; Klapper, M.; Müllen, K. *Controlled radical polymerization of N,N-dimethylaminoethyl methacrylate using triazolinyll as counter radical*. Polymer Bulletin 53, 295–304 (2005).
16. Liandong Deng, Yinglei Zhai, Shutao Guo, Fengmin Jin, Zhaopeng Xie, Xiaohua He and Anjie Dong. *Investigation on properties of P((MAA-co-DMAEMA)-g-EG) polyampholyte nanogels*. J. Of Nanopart. Res. 2009. 11, 365-374.
17. Kim, D., Lee, K.B.; Chi, Y.; Kim, W.; Paik, H.; Choi, I. *Biomimetic Formation of Silica Thin Films by Surface-Initiated Polymerization of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate and Silicic Acid*. Langmuir, 2004, 20 (19), pp 7904–7906.
18. Lenoir, S., Pagnouille, C.; Galleni, M.; Compère, P.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Polyolefin Matrixes with Permanent Antibacterial Activity: Preparation, Antibacterial Activity, and Action Mode of the Active Species*. Biomacromolecules, 2006, 7 (8), pp 2291–2296.
19. Ding, S.; Floyd, A.; Walters, K. *Comparison of Surface Confined ATRP and SET-LRP. Syntheses for a Series of Amino (Meth)acrylate Polymer Brushes on Silicon Substrates*. J. Polym. Sci. Part A. Polymer Chemistry. 2009, 47, 6552-6560.
20. Braunecker, W.a.; Matyjaszewski, K. *Controlled/living radical polymerization:*

- Features, developments, and perspectives.* Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 93–146
21. Xia, J. Matyjaszewski, K. *Atom transfer radical polymerization.* Chem. Rev., 2001, 101 (9), pp 2921–2990.
 22. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization.* Chem. Rev., 2001, 101 (12), pp 3689–3746.
 23. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Design of initiators for living radical polymerization of methyl methacrylate mediated by ruthenium(II) complex.* Tetrahedron., 1997, 53, 15445-15457.
 24. Mchale, R.; Aldabbagh, F.; Zetterlund P. *The role of excess nitroxide in the SG1 (N-tert-butyl-N-[1-diethylphosphono-(2,2-dimethylpropyl)] nitroxide)-mediated polymerization of methyl methacrylate.* J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry. 2007, 45, 2194-2203.
 25. Forbes, J.; Zard, S. *A novel radical chain reaction of xanthic anhydrides. Further observations on the intermediacy of alkoxy-thiocarbonyl radicals in the Barton-McCombie reaction.* Tetrahedron Letters. 1989, 30, 4367-4370.
 26. Barton D, Parekh I, Tse C. *On the stability and radical deoxygenation of tertiary xanthates.* Tetrahedron Lett. 1993, 34, 2733-2736.
 27. Barton D, McCombie S. *A new method for the deoxygenation of secondary alcohols.* J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975, 1574-1585.
 28. Convertine, A.; Lokitz, B.; Vasileva, Y.; Myrick, L.; Scales, C.; Lowe, A.; McCormick, C. *Direct Synthesis of Thermally Responsive DMA/NIPAM Diblock and DMA/NIPAM/DMA Triblock Copolymers via Aqueous, Room Temperature RAFT Polymerization.* Macromolecules. 2006, 39, 1724-1730.
 29. Mertoglu, M.; Laschewsky, A.; Skrabania, K.; Wieland, C. *New Water Soluble Agents for Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization and Their Application in Aqueous Solutions.* Macromolecules. 2005, 38, 3601-3614.
 30. Albertin, L.; Stenzel, M.H.; Barner-Kowollik, C.; Foster, L.J.R. Davis, T.P. *Well-Defined Diblock Glycopolymers from RAFT Polymerization in Homogeneous Aqueous Medium.* Macromolecules. 2005, 38, 9075-9084.
 31. Grande, C.; Zuluaga, F. *Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT: Una revisión del mecanismo y el alcance de la técnica.* Rev. Iberoam. Polim. 2010, 11(6), 339-359.
 32. Curran, D.P. *The Design and Application of Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis. Part 2.* Synthesis. 1988, 489-513.
 33. Ávila, A. *Polímeros del 2-vinildibenzotiofeno y copolímeros en bloque con estireno vía polimerización viviente y polimerización del dibenzotiofeno por plasma. Síntesis y caracterización.* Tesis doctoral. Posgrado en Ciencias Básicas e Ingeniería. UAM-Iztapalapa. Septiembre 2007.
 34. K. Matyjaszewski. *Macromol Symp.* 134 (1998) 105
 35. Snijder, A. *Telechelic polymers for moisture curable coatings by ATRP.* Technische Universiteit Eindhoven, 2002.
 36. Tsarevsky, V. N.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Deactivation Efficiency and Degree of Control over Polymerization in ATRP in Protic Solvents.* Macromolecules 2004, 37, 9768-9778.
 37. Jonathan, L.; Kendall, D.; Canelas, J.; Young, M. DeSimone. *Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide.* Chem. Rev. 1999, 99, 543–56.
 38. Chern, C.S. *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics.* Prog. Polym.

- Sci. 31 (2006) 443–486.
39. Bon, Stefan A. F.; Bosveld, M.; Klumperman, B.; German, A. L. *Controlled Radical Polymerization in emulsion*. *Macromolecules* 1997, 30, 324-326.
 40. Grassl, B.; Clisson, G.; Khoukh, A.; Billon, L. *Nitroxide-mediated radical polymerization of acrylamide in water solution*. *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 50-58.
 41. Millard P.E., Barner L., Reinhardt J., Buchmeiser M.R., Barner-Kowollik C., Muller A.H.E. *Synthesis of water-soluble homo- and block-copolymers by RAFT polymerization under γ -irradiation in aqueous media*. *Polymer*, 2010. 51 (19), pp. 4319-4328.
 42. McCormick C.; Lowe A. *Aqueous RAFT Polymerization: Recent Developments in Synthesis of Functional Water-Soluble (Co)polymers with Controlled Structure*. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 312-325.
 43. Millard, P. E.; Mougín, N. C.; Böker, A.; Müller, A. H. *Controlling the Fast ATRP of N-Isopropylacrylamide in Water*. *ACS Symposium Series*, Vol. 1023. Chapter 9, pp 127–137.
 44. Paterson, S. M., Brown, D. H., Chirila, T. V., Keen, I., Whittaker, A. K. and Baker, M. V. *The synthesis of water-soluble PHEMA via ARGET ATRP in protic media*. *J. of Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 2010. 48: 4084–4092.
 45. Li, Y.; Armes, S. P.; Jin, X.; Zhu, S. *Direct Synthesis of Well-Defined Quaternized Homopolymers and Diblock Copolymers via ATRP in Protic Media*. *Macromolecules*, 2003, 36 (22), pp 8268–8275.
 46. Robinson, K. L.; Khan, M. A.; de Paz Banez, M. V.; Wang, X. S.; Armes, S. P. *Controlled Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate by ATRP at Ambient Temperature*. *Macromolecules*, 2001, 34, 3155.
 47. Perrier, S.; Haddleton, D. M. *Effect of water on Copper Mediated Living Radical Polymerization* *Macromol. Symp.* 2002, 182, 261.
 48. Tsarevsky, N. V.; Pintauer, T.; Glogowski, E.; Matyjaszewski, K. *Atom transfer radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and 2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate in aqueous homogeneous media: Synthesis and mechanistic studies*. *Polym. Prepr.* 2002, 43, 201.
 49. Rivas L.B., Aguirre M.C, Pereira E. *Cationic Water-Soluble Polymers with the ability to remove arsenate through an ultrafiltración technique*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 89-94 (2007).
 50. Ikkai F. Adachi E. *Novel method of producing polymer gels in aqueous solution using UV irradiation*. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1514-1517.
 51. Bennertt, A.M.; Huang, T.N.; Matheson, T.W.; Smith, A. K. (η 6-Hexamethylbenzene)Ruthenium Complexes. *Inorg. Synt.* 1982, 21, 74.
 52. Fernández, S., Pfeffer, M.; Rietleng, V.; Sirlin., C. *An Effective Route to Cycloruthenated N-Ligands under Mild Conditions*. *Organometallics*. 1999, 18, 2390-2394.
 53. Lugo, C.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A.; Cedillo, G.; López, S.; Alexandrova, L. *“Living” Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Cyclometalated Ruthenium Complexes Bearing Nonlabile Ligands*. *J. Polym. Sci. Part A.* 2009, 3814-3828.
 54. Wang S.X. Jackson. A. R. Armes P.S. *Facile Synthesis of Acid Copolymers via Atom Transfer Radical Polymerization in Aqueous Media at Ambiente Temperature*. *Macromolecules* 2000, 33, 255-257.

55. Aguilar, L. C.; Le Legadec, R.; Cerón, C. R.; Alexandrova, L. *Comparative study of Ruthenium cyclometalated complexes as catalysts for living radical polymerization of styrene*. Polymer preprint. 2008,49 (2), 52.
56. Vargas, A. N. *Desarrollo de un sistema de alta efectividad basado en complejos de Ru(II) para la polimerización controlada de metacrilato de metilo*. Tesis de maestría, Posgrado en ciencias químicas, UNAM, 2007.
57. Aguilar, L. C. *Polimerización de estireno y metacrilato de metilo con catalizadores ciclometalados de Ru(II) con ligantes bidentados*. Tesis doctoral, PCeIM. IIM-UNAM. 2010.
58. Chan, Tak-Hang; Chao-Jun Li. *Comprehensive organic reactions in aqueous media*. 2° Ed. Wiley, 2006.
59. Tanya, N.S. *Ru(II) complexes as photoactivated cisplatin analogs*. Tesis doctoral. Ohio State University. 2006, p. 113.
60. Mabire, F.; Audebert, R.; Quivoron, C. *Synthesis and solution properties of water soluble base on acrylamide and quaternary ammonium acrylic comonomer*. Polymer, 1984, 25, 1317-1322.
61. Jiménez M.R; Soltero, A. F.; Manríquez, R. López, D. A.; Palacios, G.; Puig, J.E. *Unusual Hofmann Elimination under Mild Conditions in Polymerizable Cationic Surfactant Systems*. Langmuir. 2002, 18, 3767-3772.
62. Y.S. Sayi, C.S. Yadav, P.S. Shankaran, G.C. Chhapru, K.L. Ramakumar, V. Venugopal. *Thermal decomposition of nitrogenous salts under vacuum*. International Journal of Mass Spectrometry 214 (2002) 375–38.
63. Fernández, I.J. *Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera*. Departamento de Manejo Integrado de Producción, Urbanización Santa Rosa, Sector El Tambor, Los Teques, Estado Miranda, 1201. Venezuela.
64. Osada, Y.; Khokhlov, A. *Polymer gels and networks*. Marcel Dekker, Inc. New York-Basel. 2002, p. 47.
65. Gary, I.; Hatch- Jack, L. L.; Louis, R. F. *Some Properties of the Quaternary Ammonium Anion-Exchange Resin-Triiodide Disinfectant for Water*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980, 19, 259-2