



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

***"POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y
METACRILATO DE METILO
UTILIZANDO COMPLEJOS DE Ru(II)
CON LIGANTES BIDENTADOS CON
BASE A BIPIRIDINA SUBSTITUIDA"***

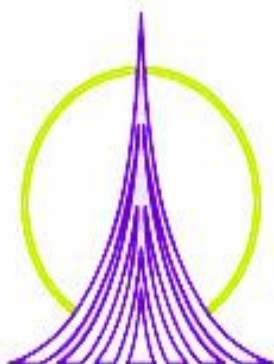
T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R O Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

JOSÉ MANUEL GUTIÉRREZ ORDAZ



MÉXICO, D.F.

2010



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA
JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/003/10

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: GUTIÉRREZ ORDAZ JOSÉ MANUEL
P R E S E N T E

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	Dr. Roberto Mendoza Serna
VOCAL	Dra. Larissa Alexandrova
SECRETARIO	Dra. Eloisa Anleu Ávila
SUPLENTE	Dr. Néstor Noé López Castillo
SUPLENTE	M. en C. Fausto Calderas García

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México D. F., a 22 de Febrero de 2010
JEFA DE LA CARRERA

I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE

Agradecimientos

A mi familia que siempre está a mi lado.

Agradecimiento especial a mis padres:
Benito y Guadalupe
por su apoyo y comprensión,
lo que soy y tengo es gracias a ustedes.

A Priscila y José por su paciencia, apoyo y comprensión,
gracias por todo el amor que me brindan,
ustedes son mi luz en la oscuridad.

Agradecimientos

A la Dra. Larissa Alexandrova por darme la oportunidad de unirme a su equipo de investigación y orientarme en la realización del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por prestar sus instalaciones, equipos de análisis, reactivos y material de laboratorio.

A los técnicos:

M. en C. Salvador López Morales y el I. Q. Gerardo Cedillo Valverde.

Por último pero no menos importante a mis compañeros de laboratorio por su amistad, apoyo y orientación.

El presente trabajo es dedicado a mi familia
y a todas aquellas personas que de alguna forma
me han impulsado a seguir adelante.

 ÍNDICE GENERAL

Índice de esquemas	IX
Índice de tablas	X
Índice de gráficas	XI
Índice de figuras	XII
Resumen	XIII
Capítulo I. Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema	2
Capítulo II. Antecedentes	3
2.1. Polímeros y polimerización	4
2.2. Clasificación de los polímeros	4
2.2.1. Mecanismos de polimerización.....	4
2.2.1a. Polimerización por pasos	4
2.2.1b. Polimerización en cadena	5
2.3. Aplicaciones de los polímeros	6
2.4. Peso molecular	7
2.5. Polimerización por radicales libres	9
2.6. Polimerización viviente	11
2.7. Polimerización radicalica controlada/viviente, CRP.....	13
2.8. Polimerización radicalica por transferencia de átomo, ATRP.....	15
2.8.1. Componentes del sistema ATRP.....	16
2.8.1a. Monómero	16
2.8.1b. Iniciador	17
2.8.1c. Complejo	18
2.8.1d. Ligante	19
2.8.1e. Aditivo	19
2.8.1f. Disolvente.....	20
2.8.1g. Temperatura y tiempo de reacción	20
2.9. Fenomenología típica presentada en ATRP	21
2.9.1. Comportamiento del peso molecular.....	21
2.9.2. Homogeneidad del catalizador.....	21
Capítulo III. Objetivos e hipótesis	22
3.1. Objetivos.....	23
3.1a. Objetivo general	23
3.1b. Objetivos particulares.....	23
3.2. Hipótesis	23
Capítulo IV. Metodología	24
4.1 Reactivos	25
4.2. Técnica schlenk.....	28
4.3. Síntesis de los complejos de Ru.....	28
4.3.1. Síntesis del dímero de Ru	28

4.3.2. Síntesis del complejo de rutenio ciclometalado $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{NCCH}_3)_4]^+\text{PF}_6^-$, llamado C_0	29
4.3.3. Síntesis del complejo: $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, llamado C_1	30
4.3.4. Síntesis del complejo: $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, llamado C_2	30
4.3.5. Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$, llamado C_3 y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, llamado C_4	31
4.4. Determinación de la estructura de los complejos	31
4.5. Homopolimerización de St, MMA y BA	32
4.5.1. Sistema de reacción	32
4.5.2. Condiciones de polimerización	33
4.6. Purificación del polímero	34
4.7. Cinética de polimerización	34
4.7.1. Determinación de la conversión	34
4.7.1a. Método gravimétrico	34
4.7.1b. Cromatografía de gases, GC	35
4.8. Determinación del peso molecular en número experimental, $M_{n, \text{exp}}$ y PDI mediante cromatografía de permeación en gel, GPC	35
4.9. Peso molecular teórico, $M_{n, \text{teó}}$	36
Capítulo V. Resultados y Análisis	37
5.1. Determinación de la estructura de los complejos de rutenio por ^1H NMR	38
5.1a. Complejo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$	38
5.1b. Complejo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$	39
5.2. Polimerización de St	39
5.3. Polimerización de MMA	46
5.4. Polimerización de BA	48
Capítulo VI. Conclusiones	50
Bibliografía	53

ÍNDICE DE ESQUEMAS

1. Reacciones de formación de moléculas de polímero para una polimerización por pasos.....	4
2. Reacciones de polimerización de monómeros vinílicos	5
3. Reacción de terminación para una polimerización en cadena	6
4. Reacción de producción de radicales libres.....	10
5. Reacción de adición de una molécula de monómero a un radical libre	10
6. Mecanismo de propagación para una polimerización por radicales libres.....	10
7. Mecanismo general de propagación para la polimerización por radicales libres	10
8. Reacción de terminación por acoplamiento	11
9. Reacción de terminación por desproporción	11
10. Reacción de transferencia de cadena.....	11
11. Reacción de polimerización para una polimerización viviente	12
12. Mecanismo general de una polimerización radicalica controlada/viviente.....	14
13. Mecanismo general de una reacción de polimerización radicalica por transferencia de átomo	15
14. Preparación del dímero de rutenio	29
15. Preparación del complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{NCCH}_3)_4]^+\text{PF}_6^-$	29
16. Síntesis de los complejos de rutenio $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$	30
17. Síntesis de los complejos de rutenio $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$	31

ÍNDICE DE TABLAS

1. Uso de algunos polímeros	7
2. Tabla de reactivos, estructura y propiedades físicas	25
3. Tabla de disolventes, estructura y propiedades físicas.....	26
4. Tabla de ligantes, estructura y propiedades físicas.....	27
5. Tabla de monómeros, estructura y propiedades físicas.....	27
6. Tabla de iniciadores, estructura y propiedades físicas	27
7. Condiciones de reacción para St, MMA y BA	34
8. Polimerización de St en masa con los complejos C_1 y C_2 a 80 °C y EBiB como iniciador.....	40
9. Polimerización de St en masa con los complejos C_1 y C_2 a 100 °C y EBiB como iniciador.....	41
10. Polimerización de St en masa variando la temperatura de 80 a 100°C utilizando el complejo C_1	45
11. Polimerizaciones de MMA en masa utilizando el complejo C_1	46
12. Polimerización de MMA en masa utilizando el complejo C_2 a 80°C	47
13. Polimerizaciones de MMA en masa utilizando el complejo C_3	47
14. Polimerizaciones de MMA en masa utilizando el complejo C_4 a 100 °C	48
15. Polimerización de BA en masa con los complejos C_1 y C_3	48

ÍNDICE DE GRÁFICAS

1. Variación del peso molecular con la conversión en una polimerización por pasos ...5	5
2. Variación del peso molecular con la conversión en una polimerización en cadena ...6	6
3. Distribución de pesos moleculares en una muestra común de polímero.....9	9
4. Peso molecular promedio en número, M_n contra % de conversión para una polimerización viviente.....13	13
5. Índice de polidispersidad contra % de conversión para una polimerización viviente 13	13
6. Curva de distribución de masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de St en masa con el complejo C_1 a 80 °C a t=6 h.....40	40
7. Curva de distribución de masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de St en masa con el complejo C_1 a 80 °C a t=24 h.....40	40
8. Curva de distribución de las masas moleculares promedio mediante GPC para la polimerización de St en masa con el complejo C_1 a 100 °C y EBiB como iniciador41	41
9. Curva de distribución de las masas moleculares promedio mediante GPC para la polimerización de St en masa con el complejo C_2 a 100 °C y EBiB como iniciador42	42
10. Variación de M_n teórico y experimental contra % conversión para la polimerización de St en masa a 100°C utilizando el complejo C_1 y EBiB como iniciador42	42
11. Variación de M_n teórico y experimental contra % conversión para la polimerización de St en masa a 100°C utilizando el complejo C_2 y EBiB como iniciador43	43
12. Variación de PDI contra % conversión para la polimerización de St en masa a 100°C utilizando el complejo C_1 y EBiB como iniciador.....43	43
13. Variación de PDI contra % conversión para la polimerización de St en masa a 100°C utilizando el complejo C_2 y EBiB como iniciador.....44	44
14. Gráfica semilogarítmica de la polimerización de St en masa a 100 °C utilizando el complejo C_1 y EBiB como iniciador.....44	44
15. Gráfica semilogarítmica de la polimerización de St en masa a 100°C utilizando el complejo C_2 y EBiB como iniciador.....45	45
16. Curva de distribución de la masa molecular promedio obtenida mediante GPC para la polimerización de MMA en masa con el complejo C_1 a 80 °C y EBiB como iniciador46	46
17. Curva de distribución de la masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de MMA en masa con el complejo C_1 a 100 °C y EBiB como iniciador47	47
18. Curva de distribución de la masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de MMA a 100 °C utilizando el complejo C_3 , Al(<i>i</i> OPr) ₃ y EBiB como iniciador.....48	48
19. Curva de distribución de la masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de BA a 100 °C utilizando el complejo C_3 , Al(<i>i</i> OPr) ₃ y EBiB como iniciador.....49	49

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Monómeros polimerizados por ATRP	16
2. Iniciadores utilizados en ATRP	17
3. Complejos de rutenio sintetizados por el IIM en colaboración con el Instituto de Química, UNAM, para ser usados como complejos de ATRP, $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{t-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$	19
4. Ligantes bidentados.....	19
5. Técnica schlenk.....	28
6. Sistema de reacción para St, MMA y BA, donde M, I y C son el monómero, iniciador y el complejo	33
7. Estructura y espectro de ^1H NMR para el complejo C_1	38
8. Estructura y espectro de ^1H NMR del complejo C_2	39

Resumen

En la actualidad se producen en promedio 200 millones de toneladas anuales de materiales poliméricos, de los cuales, la mayoría se produce por el mecanismo de polimerización en cadena (polimerización por radicales libres, iónica y Ziegler-Natta). A nivel industrial es importante el control en el peso molecular de los materiales poliméricos producidos ya que de éste dependen muchas de las propiedades mecánicas y su procesabilidad.

De los métodos que se derivan del mecanismo de polimerización en cadena pocos son los que permiten el control sobre el peso molecular de los polímeros (polimerización iónica y Ziegler-Nata) y presentan grandes limitaciones que no les permiten competir con los métodos más utilizados que tienen una simplicidad de proceso (polimerización por radicales libres). Durante las últimas décadas se han desarrollado nuevas técnicas de polimerización que son presentadas como una posible solución a los problemas antes mencionados. Estas técnicas se derivan del método conocido como polimerización radicalica controlada/viviente.

La polimerización radicalica por transferencia de átomo, ATRP se considera dentro de la clasificación de polimerización radicalica controlada/viviente y fue desarrollado para el diseño de un catalizador (compuesto metálico de transición y ligantes) que tiene un centro metálico con afinidad por halógenos y dos estados de oxidación con una diferencia de un electrón fácilmente accesibles. Los iniciadores utilizados para ATRP son compuestos que contienen halógeno, generalmente Br y Cl. Estos componentes en conjunto con un monómero (polimerizable vía radicales libres) pueden ser sometidos a una polimerización de tal forma que permiten un control sobre el peso molecular, polidispersidad, topología, composición y funcionalidad terminal de los polímeros obtenidos.

El presente trabajo tuvo como objetivo sintetizar los complejos $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ para llevar a cabo la polimerización en masa de los monómeros vinílicos, metacrilato de metilo y estireno. Los complejos sintetizados fueron caracterizados mediante ^1H NMR y los productos obtenidos durante el proceso de polimerización fueron caracterizados mediante GPC para determinar sus pesos moleculares y polidispersidad. Además, se sintetizaron los complejos $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$, $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y se realizaron reacciones de polimerización con el monómero acrilato de butilo.

Para los complejos sintetizados con ligantes de bipy substituidos con grupos Me o *t*-butil se espera que sean más solubles y permitan realizar estudios de cinética de polimerización a temperaturas menores de 100 °C. Los complejos sintetizados fueron muy estables al aire y no sufren cambios estructurales cuando se almacenan por periodos de tiempo indefinidos.

Los mejores resultados de polimerización se obtuvieron con estireno y los complejos $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ a 100 °C. Para metacrilato de metilo se utilizaron los 4 complejos sintetizados, las conversiones y pesos moleculares obtenidos con estos complejos fueron bajas y no cambiaron con la variación del iniciador y temperatura, por consecuencia no se realizó un estudio cinético detallado. Cuando se utilizó el complejo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$ y metacrilato

de metilo con isopropóxido de aluminio, $\text{Al}(i\text{OPr})_3$ como aditivo a 100 °C se obtuvieron rendimientos de polimerización mayores.

Por último se llevaron a cabo intentos de polimerización de acrilato de butilo utilizando los complejos $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$, con EBiB como iniciador y en algunos casos se utilizó $\text{Al}(i\text{OPr})_3$ como aditivo. Los mejores resultados fueron obtenidos cuando se utilizó el complejo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$ y el aditivo.

Capítulo I
INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del problema

En la actualidad se producen en promedio 200 millones de toneladas anuales de materiales poliméricos, de los cuales, la mayoría son producidos mediante el método de polimerización en cadena (polimerización por radicales libres, Ziegler-Natta y polimerización iónica). Este método es caracterizado por su sencillez y versatilidad de proceso pero de igual forma presenta algunas desventajas; en algunas ocasiones se requieren condiciones de proceso muy rigurosas (eliminación total de la humedad y del oxígeno presente en el ambiente de los equipos de proceso, así como, temperaturas de proceso muy bajas), materias primas de alta pureza, iniciadores muy selectivos, entre otras. Esto puede elevar los costos de producción de los materiales.

Por otra parte, el poder controlar el peso molecular en los polímeros es de gran importancia, ya que, de éste dependen muchas de sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, la procesabilidad de los polímeros comienza a disminuir al tener alto peso molecular, debido al aumento en la viscosidad. Por esta razón se requiere que el proceso se lleve a cabo para producir materiales poliméricos con un peso molecular específico.

Durante las últimas décadas se han desarrollado nuevos métodos de polimerización que son presentados como una posible solución a los problemas antes mencionados. Uno de estos métodos es conocido como polimerización radicalica controlada/viviente (CRP por sus siglas en inglés). Algunas técnicas que se derivan del método CRP son; polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP por sus siglas en inglés), polimerización de radicales estables (SFRP por sus siglas en inglés), transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT por sus siglas en inglés).

El mecanismo general de CRP, se caracteriza por la minimización de las reacciones de terminación, que afectan el crecimiento uniforme de los polímeros y por la generación de una especie durmiente/activa, que puede ser activada o desactivada, con ello, se puede prolongar el tiempo de vida activa de los polímeros en horas o más tiempo, permitiendo la formación de estructuras poliméricas más complejas (copolímeros en bloque, alternados, tipo estrella, tipo peine, introducción de grupos funcionales terminales, etc.). Una rápida iniciación y una propagación casi a la misma velocidad entre todas las cadenas poliméricas son esenciales en este tipo de mecanismo.

El principio básico del mecanismo de polimerización se basa en la introducción de especies inactivas (especies durmientes) que se encuentren en equilibrio con las especies en propagación y que pueden activarse nuevamente vía térmica, química o fotoquímica. El equilibrio es favorecido del lado de las especies durmientes para obtener un mejor control en el crecimiento de los polímeros dando como resultado polidispersidades más estrechas.

Capítulo II

Antecedentes

2. Antecedentes ¹⁻⁶

2.1. Polímeros y polimerización

La palabra polímero (del griego *polis*=muchas y *meros*=partes ó segmentos) es usada para nombrar aquellos materiales cuyas moléculas están compuestas por grandes cantidades de moléculas más simples, conocidas como monómeros. La palabra macromolécula también puede ser utilizada como un sinónimo de polímero.

Los polímeros se obtienen a través de reacciones químicas en las cuales las moléculas de monómero se unen mediante enlaces químicos (generalmente enlaces covalentes) para generar moléculas más grandes, a este proceso se le conoce como polimerización.

2.2. Clasificación de los polímeros

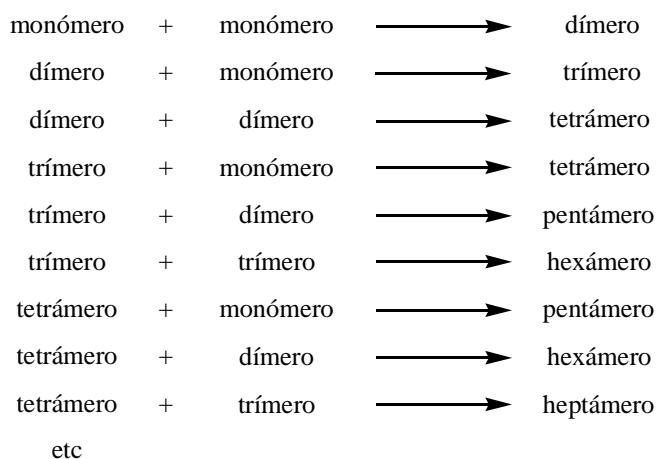
Los polímeros se pueden clasificar de diferentes formas; según su composición y/o estructura química, con base al mecanismo de polimerización, dependiendo de su estructura molecular, de acuerdo a su aplicación, entre otras. Para la síntesis de polímeros la clasificación más importante es aquella que se basa en el mecanismo de polimerización.

2.2.1. Mecanismos de polimerización

En 1953 Flory clasificó a los polímeros con base a la diferencia entre el mecanismo por el cual se forman las moléculas de polímero. La terminología usada recientemente es polimerización por pasos y polimerización en cadena.

2.2.1a. Polimerización por pasos

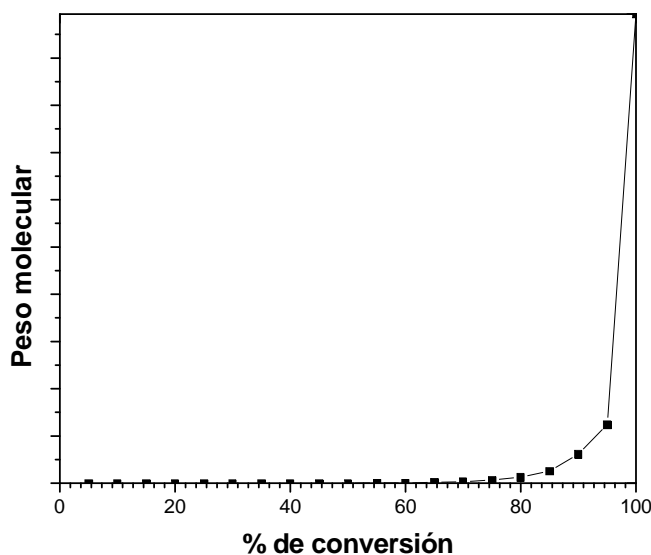
La polimerización por pasos procede mediante la reacción entre los grupos funcionales presentes en los monómeros. El tamaño de las moléculas de polímero incrementa a un paso relativamente lento, procede de monómero a dímero, de dímero a trímero, de trímero a tetrámero y así sucesivamente hasta que se forman moléculas de polímero de gran tamaño (esquema 1).



Esquema 1. Reacciones de formación de moléculas de polímero para una polimerización por pasos.

En una polimerización por pasos las reacciones pueden ocurrir entre cualquier molécula de diferente tamaño presente en el sistema de reacción, ya que todas las reacciones son independientes entre sí.

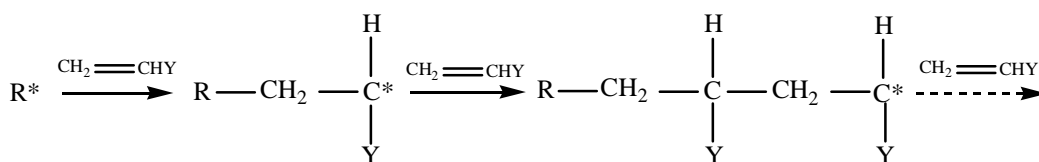
El polímero con alto peso molecular en una polimerización por pasos se forma solo muy cerca del final de la reacción (>98% de conversión), gráfica 1. De esta manera el peso molecular y la cantidad de polímero son dependientes de la conversión.



Gráfica 1. Variación del peso molecular con la conversión en una polimerización por pasos.

2.2.1b. Polimerización en cadena

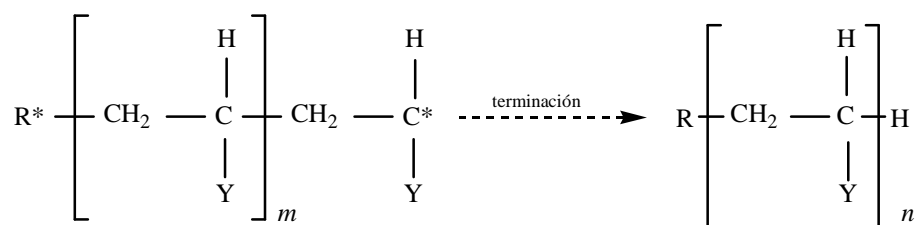
La polimerización en cadena se lleva a cabo mediante un iniciador que genera una especie reactiva, R^* , la especie reactiva puede ser un radical libre, catión, o anión. La polimerización comienza mediante la propagación del centro reactivo a través de la adición sucesiva de cientos o miles de moléculas de monómero en una reacción en cadena. La característica que distingue a la polimerización en cadena de la polimerización por pasos es que el polímero en crecimiento toma lugar solo por la reacción del monómero con el centro reactivo y todas las reacciones involucradas son dependientes una de la otra. El monómero, por lo general, no puede reaccionar por sí solo con otra molécula de monómero. El ejemplo más común de una polimerización en cadena es la polimerización de monómeros vinílicos (esquema 2).



Esquema 2. Reacciones de polimerización de monómeros vinílicos.

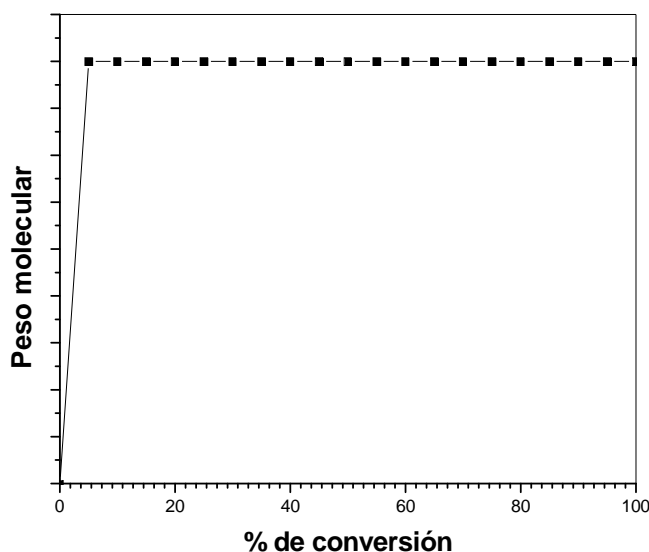
Cada molécula de monómero que es agregada al centro reactivo crea un nuevo centro reactivo.

En algún punto de la polimerización el centro reactivo es destruido a causa de una o más de las reacciones de terminación posibles y con ello el crecimiento de la cadena de polímero también termina (esquema 3).



Esquema 3. Reacción de terminación para una polimerización en cadena.

Las polimerizaciones en cadena muestran la presencia de polímero con alto peso molecular a cualquier porcentaje de conversión. En la mezcla de reacción no hay moléculas de peso molecular intermedio, solo monómero, polímero de alto peso molecular y cadenas en crecimiento. El único cambio que ocurre con la conversión es el incremento continuo en el número de moléculas de polímero (Gráfica. 2).



Gráfica 2. Variación del peso molecular con la conversión en una polimerización en cadena.

2.3. Aplicaciones de los polímeros

Las diversas propiedades de los polímeros son importantes para determinar el uso de un polímero en una aplicación específica. La primera consideración para determinar la utilidad general de un polímero es el comportamiento mecánico. El comportamiento mecánico de un polímero puede ser analizado por sus propiedades *esfuerzo-deformación*. Los polímeros con base a éste análisis pueden ser usados como *fibra*, *elastómero* y *plástico flexible ó rígido*.

Los elastómeros son polímeros que pueden ser fácilmente sometidos a muy grandes elongaciones reversibles ($\leq 500-1000\%$) a esfuerzos relativamente bajos. Esto requiere que el polímero tenga una estructura completamente (o casi completamente) amorfa y bajas fuerzas secundarias para obtener alta movilidad en las cadenas del polímero. Un

poco de grado de entrecruzamiento entre las moléculas de polímero es necesario de modo que la deformación sea rápida y completamente reversible (elástico).

Las fibras son polímeros altamente cristalinos que pueden ser sometidos a elongaciones bajas (<10-50%), además, contienen grupos polares que les permiten tener fuerzas secundarias fuertes (puentes de hidrógeno) y alta resistencia a la deformación.

Los plásticos representan un gran grupo de polímeros que tienen un amplio rango de comportamiento mecánico comprendido entre aquellos presentados por los elastómeros y fibras. Hay dos tipos de plásticos: plásticos flexibles y rígidos. Los plásticos flexibles presentan estructuras con grandes regiones cristalinas. Muchos polímeros flexibles son sometidos a grandes elongaciones. Sin embargo, solo una pequeña porción de esta elongación es reversible (<20%). Esto es, que el plástico mantiene su forma elongada cuando el esfuerzo es removido.

Por otra parte, los plásticos rígidos tienen una estructura amorfa y son caracterizados por tener alta rigidez y alta resistencia a la deformación. Son sometidos a muy pequeñas elongaciones antes de romperse (<0.5-3%).

La tabla 1 muestra el uso de algunos de los polímeros comunes. Algunos polímeros pueden ser utilizados en más de una categoría, ya sea como plástico y como fibra ó como elastómero y plástico.

Elastómeros	Plásticos	Fibras
Poliisopreno	Polietileno	Poliacrilonitrilo
Poliisobutileno	Politetrafluoroetileno	
	Polimetilmetacrilato	
← Poliestireno →		
← Cloruro de polivinilo →		
← Poliuretano →		
← Polixiloxano →		
	← Poliamida →	
	← Poliéster →	
	← Polipropeno →	

Tabla 1. Uso de algunos polímeros.

2.4. Peso molecular

El peso molecular de un polímero es un peso molecular heterogéneo, es decir, es una mezcla de moléculas de diferente peso molecular. Por esta razón cuando se habla del peso molecular de un polímero se habla de un peso molecular promedio.

Existen diferentes pesos moleculares según el método por el cual se determina:

1. Peso molecular promedio en número, M_n

El peso molecular promedio en número, M_n , es definido como el peso total (w) de todas las moléculas en una muestra de polímero dividida por el número total de moles presentes. Así el peso molecular promedio por número se define como:

$$M_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

Donde las sumas cubren todos los diferentes tamaños de moléculas de polímero desde $x=1$ a $x=\infty$ y N_x es el número de moles cuyo peso molecular es M_x . Los métodos utilizados para medir M_n son aquellos que miden las propiedades coligativas de un polímero en solución; disminución de la presión de vapor (osmometría de presión de vapor), disminución del punto de solidificación (crioscopía), elevación del punto de ebullición (ebullometría), presión osmótica (osmometría de membrana) y el método de grupos terminales. El método de osmometría de presión de vapor es útil para polímeros con M_n entre 10,000-15,000, osmometría de membrana es limitada para polímeros con M_n por encima de 20,000-30,000 y por debajo de 500,000.

2. Peso molecular promedio en peso, M_w

El peso molecular promedio en peso, M_w es definido como:

$$M_w = \sum w_x M_x$$

Donde w_x es la fracción peso de las moléculas cuyo peso es M_x . M_w también puede ser definido como:

$$M_w = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

Donde c_x es la concentración en peso de las moléculas M_x y c es la concentración en peso total de todas las moléculas de polímero. Las siguientes relaciones se mantienen:

$$w_x = \frac{c_x}{c}$$

$$c_x = N_x M_x$$

$$c = \sum c_x = \sum N_x M_x$$

El peso molecular promedio en peso es un mejor indicador de las propiedades a ser esperadas en un polímero y se puede determinar por el método de dispersión de luz. El método de dispersión de luz se basa en la cantidad de luz que dispersa una solución de polímero (la dispersión de luz aumenta con el peso molecular), este método es el más exacto para determinar pesos moleculares altos y no tiene límite de peso molecular.

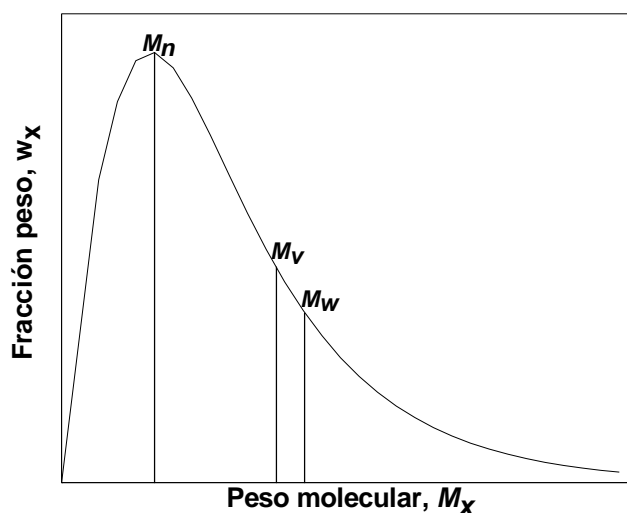
3. Peso molecular promedio en viscosidad, M_v .

El peso molecular promedio en viscosidad M_v es definido por:

$$M_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

Donde a es una constante dependiente del volumen hidrodinámico del polímero y usualmente tiene valores que están en el rango de 0.5-0.9. M_v se determina por medio de la viscosidad del polímero en solución y al igual que el método de dispersión de luz sirve para moléculas de gran tamaño. Los pesos moleculares promedio en peso y viscosidad son iguales cuando a es 1.

Una muestra típica de polímero tendría la distribución mostrada en la gráfica 3.



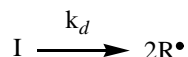
Gráfica 3. Distribución de pesos moleculares en una muestra común de polímero.

Para una muestra de polímero típica $M_w > M_v > M_n$, M_v es aproximadamente un 20% menor que el valor de M_w . Para conocer la distribución del peso molecular de un polímero se necesita conocer el valor de más de un tipo de peso molecular promedio, usualmente se utiliza M_n y M_w . La relación de los dos pesos moleculares promedio M_w/M_n se conoce como índice de polidispersidad, PDI. El valor de PDI para moléculas de polímeros perfectamente monodispersas es 1. La relación es mayor que 1 para todos los polímeros reales y aumenta con el incremento de la polidispersidad. El PDI generalmente se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en inglés) ya que es más práctico y más simple que los métodos experimentales.

2.5. Polimerización por radicales libres

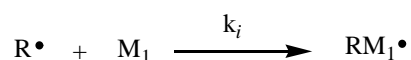
La polimerización por radicales libres es el principal método de polimerización practicado mundialmente para la fabricación de polímeros a partir de monómeros que presentan la estructura general $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$, también conocidos como monómeros vinílicos. La polimerización por radicales libres se lleva a cabo en tres etapas; iniciación, propagación y terminación.

La etapa de iniciación involucra dos reacciones. La primera reacción consiste en la producción de radicales libres, también llamados radicales primarios o radicales iniciadores. Los radicales libres se forman por el rompimiento homolítico de un iniciador, I (usualmente peróxidos), mediante la aplicación de calor ó mediante reacciones redox, (esquema 4).



Esquema 4. Reacción de producción de radicales libres.

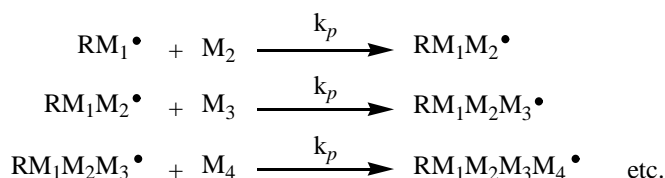
Donde k_d es la constante de rapidez de disociación. La segunda reacción comprende la adición del radical libre a una primera molécula de monómero para producir la especie que iniciará la polimerización (esquema 5).



Esquema 5. Reacción de adición de una molécula de monómero a un radical libre.

Donde M_1 representa una molécula de monómero y k_i es la constante de rapidez de iniciación.

La etapa de propagación consiste en el crecimiento de RM_1^\bullet mediante la adición sucesiva de grandes cantidades de moléculas de monómero (cientos o quizás miles). Cada adición crea un nuevo radical que es más grande por una molécula de monómero (esquema 6).



Esquema 6. Mecanismo de propagación para una polimerización por radicales libres.

Donde k_p es la constante de rapidez de propagación.

La etapa de propagación se puede expresar en términos generales como:

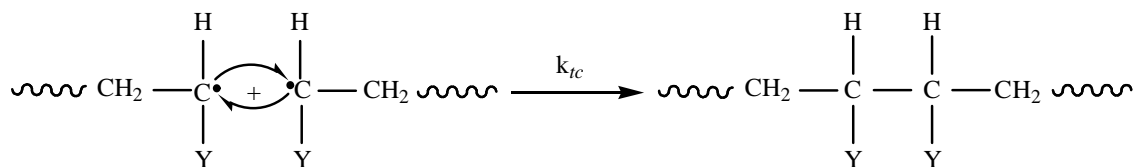


Esquema 7. Mecanismo general de propagación para la polimerización por radicales libres.

Donde k_p es la constante de velocidad de propagación.

La etapa de terminación se presenta con la aniquilación de los centros radicálicos mediante dos maneras; terminación por acoplamiento ó también llamada combinación y terminación por desproporción.

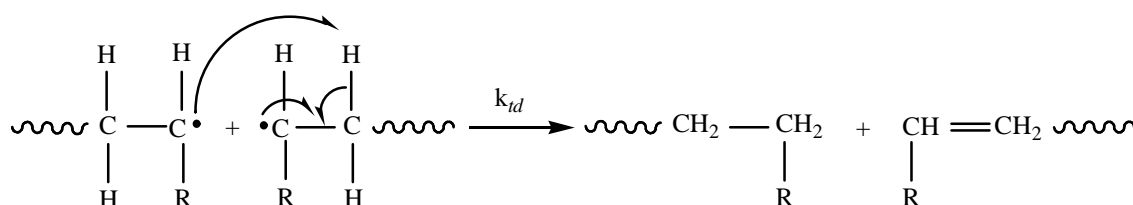
En la terminación por acoplamiento dos radicales reaccionan para formar una sola molécula (esquema 8).



Esquema 8. Reacción de terminación por acoplamiento.

Donde k_{tc} es la constante de rapidez de acoplamiento.

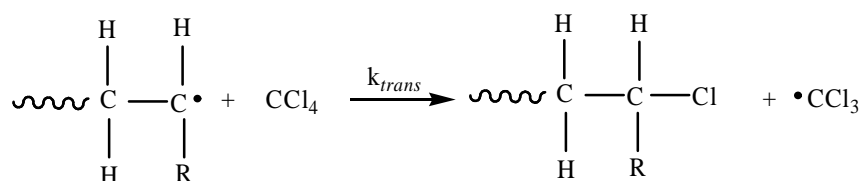
En la terminación por desproporción un protón beta (usualmente, H) de un centro radicalico es transferido a otro centro radicalico. El resultado es la formación de dos moléculas de polímero, una saturada y otra insaturada (esquema 9).



Esquema 9. Reacción de terminación por desproporción.

Donde k_{td} es la constante de rapidez de desproporción.

Otro tipo de reacción que se presenta en la polimerización por radicales libres es la transferencia de cadena, esta se genera por alguna impureza o por algún agente de transferencia agregado (esquema 10), este tipo de reacción no termina con la cinética de reacción ya que el nuevo radical generado comienza una nueva cinética.



Esquema 10. Reacción de transferencia de cadena.

Donde k_{trans} es la constante de rapidez de transferencia de cadena.

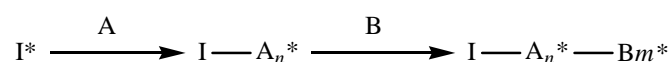
La etapa de terminación se puede llevar a cabo por la combinación de la reacciones de acoplamiento, desproporción y transferencia de cadena, en porcentajes dependientes del tipo de monómero y las condiciones de polimerización.

2.6. Polimerización viviente

Los sistemas de polimerización típicos (radicálica, iónica ó Ziegler-Natta) presentan reacciones de terminación de cadena a causa del tipo de centros de propagación y/o los

reactivos presentes. La terminación bimolecular y la transferencia de cadena limitan el tiempo de vida de los radicales en propagación.

Las polimerizaciones donde las reacciones de terminación y transferencia de cadena son suprimidas lo suficiente, permiten continuar con la propagación de las moléculas de polímero mediante la adición secuencial de un lote de monómero del mismo tipo u otro diferente (copolímeros en bloque). Este tipo de polimerizaciones son consideradas como “polimerizaciones vivientes” (esquema 11).



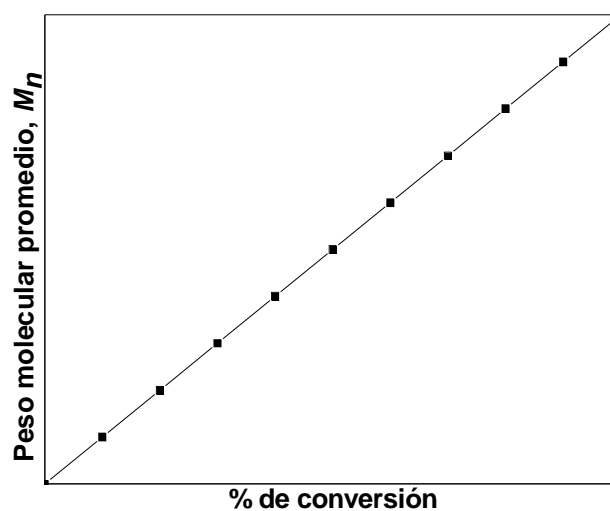
Esquema 11. Reacción de polimerización para una polimerización viviente.

Donde **B** puede ser un lote de monómero igual o diferente que **A**. Una especie reactiva I^* inicia la polimerización del monómero **A**, cuando la conversión del monómero **A** es completa, los centros reactivos están intactos a causa de la ausencia de reacciones de terminación de cadena. La adición de un segundo lote de monómero **A** ó **B** resulta en la formación de un polímero de mayor tamaño ó de un copolímero en bloque. El polímero en bloque estará formado por un bloque largo de unidades repetitivas de **A** seguidas por un bloque largo de unidades repetitivas de **B**. Es posible continuar la propagación secuencial de la reacción agregando un tercer lote de monómero ó se puede detener la polimerización por la adición de un reactivo que termine con los centros en propagación.

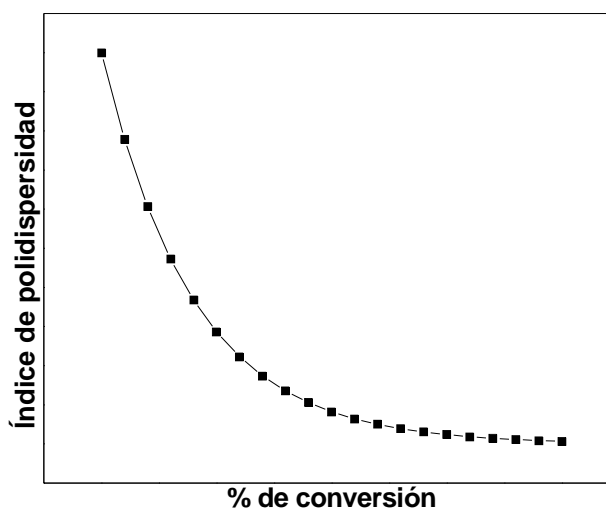
Algunas polimerizaciones aniónicas proceden como polimerizaciones vivientes bajo condiciones donde las reacciones de terminación no son viables (alta pureza de los reactivos y temperaturas de polimerización generalmente por debajo de $-50\text{ }^\circ\text{C}$).

Existen varias formas experimentales de comprobar si una polimerización presenta un comportamiento viviente. Las características que debe presentar toda polimerización que se considera viviente son:

- La rapidez de transferencia de cadena y la rapidez de terminación deben ser iguales a cero $R_{tr}=R_t=0$.
- Idealmente la rapidez de iniciación debe ser mayor o por lo menos igual a la rapidez de propagación $R_i \geq R_p$.
- Si se gráfica el peso molecular promedio en número contra la conversión se puede observar que el crecimiento del peso molecular es dependiente de la conversión (Gráf.4).
- Si se gráfica el índice de polidispersidad contra la conversión deberá tener un comportamiento similar al que se muestra en la gráfica 5.



Gráfica 4. Peso molecular promedio en número, M_n contra % de conversión para una polimerización viviente.



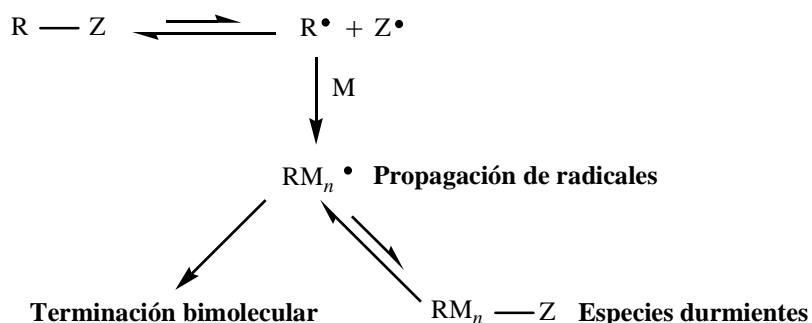
Gráfica 5. Índice de polidispersidad contra % de conversión para una polimerización viviente.

2.7. Polimerización radicalica controlada/viviente, CRP

La necesidad de contar con métodos de polimerización que permitieran la formación de materiales poliméricos con estructuras y pesos moleculares controlados a partir de un proceso sencillo y versátil (como el método de polimerización por radicales libres) llevó a los químicos en polímeros a desarrollar el método de polimerización radicalica controlada/viviente, CRP por sus siglas en inglés.

El método CRP se logra mediante la minimización de la terminación bimolecular normal y la prolongación del tiempo de vida de los polímeros en horas o tiempos más

largos (polímeros vivos), a través de la introducción de especies durmientes que reaccionan con las especies en propagación. El mecanismo de la CRP puede ser representado como:



Esquema 12. Mecanismo general de una polimerización radicalica controlada/viviente.

Donde RZ es el iniciador utilizado para producir dos radicales; uno reactivo, R^\bullet y otro estable, Z^\bullet , estos radicales se producen mediante el rompimiento homolítico de RZ por calentamiento o mediante algún otro reactivo agregado. Los radicales reactivos pueden iniciar la polimerización del monómero, M, mientras que los radicales estables actúan como un agente controlador o mediador de la polimerización, debido a que son lo suficiente reactivos para unirse a las cadenas en propagación para producir especies durmientes reversibles que se encuentran en equilibrio con las especies en propagación. El equilibrio es favorecido hacia las especies durmientes por varios órdenes de magnitud.

Las importancias tecnológicas de los sistemas vivos son aquellas en donde todo el iniciador se descompone inmediatamente ó en un corto periodo de tiempo, de tal manera que todas las cadenas en propagación inicien casi al mismo tiempo. El rápido equilibrio entre los radicales de propagación y especies durmientes con una constante de equilibrio adecuada son las que determinan las característica vivos en estos sistemas de reacción. La constante de equilibrio debe ser baja pero no demasiado; esto es, la concentración de radicales de propagación debe ser suficiente para lograr una velocidad de propagación razonable pero no tan alta que la terminación bimolecular normal llegue a ser significativa.

La característica más importante de CRP es la rapidez de acumulación de especies durmientes. La concentración de especies durmientes es aproximadamente 6 ordenes de magnitud mayor a la concentración de radicales en propagación. Al introducir radicales estables en las especies en propagación se suprime la terminación bimolecular y el tiempo de vida media para los polímeros formados es incrementado.

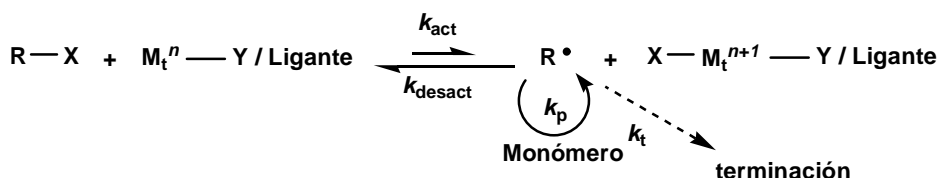
En las CRP cuando la conversión de monómero es completada, un segundo lote de monómero diferente puede ser agregado para formar un copolímero en bloque. Si el segundo lote de monómero no es agregado rápidamente y las condiciones de reacción no se alteran para poder conservar las especies durmientes, habrá un deterioro continuo en la capacidad del sistema de reacción para formar copolímeros en bloque debido la terminación bimolecular entre los radicales de propagación, por tal motivo, ninguna reacción competitiva es posible en la ausencia de monómero. El equilibrio entre especies durmientes y radicales será llevado hacia la propagación de radicales y a su subsecuente terminación bimolecular irreversible.

El método CRP se divide en tres técnicas principales: transferencia reversible de adición-fragmentación (Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT), polimerización de radicales estables (Stable-Free Radical Polymerization, SFRP) y la polimerización radicalica por transferencia de átomo (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). La primera procede mediante la transferencia de cadena reversible y las otras se llevan a cabo mediante terminación reversible. El presente trabajo solo se enfocara en la técnica ATRP.

2.8. Polimerización radicalica por transferencia de átomo, ATRP ⁷

El nombre de polimerización radicalica por transferencia de átomo, ATRP, tiene su origen en el paso de transferencia del átomo, que es la reacción clave responsable para el crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas. El proceso ATRP fue desarrollado para el diseño de un complejo apropiado (compuesto metálico de transición y ligantes), utilizando un iniciador con la estructura conveniente y ajustando las condiciones de polimerización de tal forma que los pesos moleculares incrementen linealmente con la conversión y las polidispersidades sean típicas de un proceso viviente ⁸⁻¹². Estas variables permiten un control sobre la topología de cadena (estrellas, peines, ramificado), la composición (bloque, gradiente, alternación) y funcionalidad terminal para un gran rango de monómeros polimerizables radicalicamente ^{10, 13-17}.

La técnica ATRP se basa en establecer un rápido equilibrio dinámico entre la cantidad de radicales libres en crecimiento y las especies durmientes. Los radicales durmientes pueden ser halogenuros de alquilo y los radicales libres se generan mediante una reacción redox catalizada. El mecanismo general para ATRP se muestra en el esquema 13.



Esquema 13. Mecanismo general de una reacción de polimerización radicalica por transferencia de átomo.

Los radicales o especies activas, R^\bullet son generadas a través de un proceso redox reversible catalizado por un complejo metálico, $\text{M}_t^n\text{---Y/Ligante}$ (donde Y podría ser otro ligante o un contraión) que es sometido a la oxidación de un electrón con la abstracción de un átomo de halógeno, X que proviene de una especie inactiva, R---X (iniciador). Este proceso ocurre con una constante de rapidez de activación, k_{act} , y desactivación, k_{desact} . Las cadenas de polímero crecen mediante la adición de una molécula de monómero a los radicales activos de una manera similar a una polimerización radicalica convencional, con una constante de rapidez de propagación, k_p . Las reacciones de terminación también se hacen presentes en ATRP, principalmente a través de las reacciones de acoplamiento y desproporción; sin embargo, en una ATRP bien controlada, no más de un pequeño porcentaje de cadenas de polímero son sometidas a terminación.

El proceso ATRP genera complejos metálicos oxidados, $X-M_t^{n+1}-Y/\text{Ligante}$ como radicales persistentes que pueden reducir la concentración de radicales en propagación y con ello minimizar las reacciones de terminación¹⁸.

Una buena ATRP presenta una pequeña contribución de cadenas terminadas, 5% y una rápida iniciación acompañada por un crecimiento uniforme de todas las cadenas de polímero con una rápida desactivación reversible.

2.8.1. Componentes del sistema ATRP

Como un sistema multicomponente, ATRP esta compuesto de un monómero, un iniciador con un halógeno transferible y un complejo (compuesto de una especie metálica de transición con ligantes adecuados). Algunas veces se usa un aditivo. Para una buena ATRP, otros factores, tales como disolvente y temperatura, deben ser considerados.

2.8.1a. Monómero

Una gran variedad de monómeros han sido polimerizados con éxito mediante ATRP. Los monómeros típicos incluyen estirenos, metacrilatos y metacrilamidas, estos monómeros contienen sustitutos que pueden estabilizar los radicales de propagación, algunos de ellos se muestran en la Fig. 1.

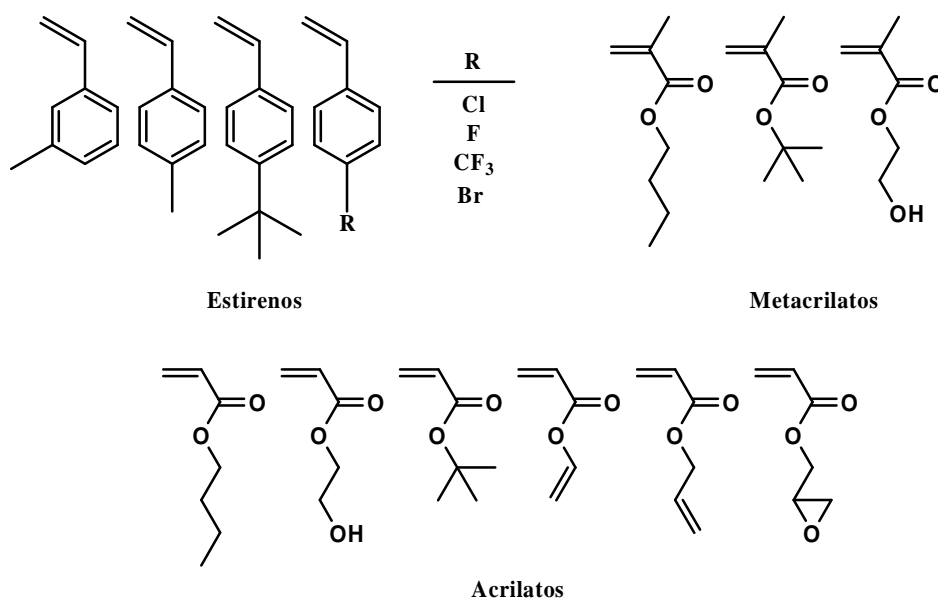


Figura 1. Monómeros polimerizados por ATRP.

Cada monómero posee su propia constante de equilibrio de transferencia de átomo para las especies activas y durmientes. Con la minimización de las reacciones secundarias de terminación (acoplamiento, desproporción y transferencia de cadena), la magnitud de la constante de equilibrio ($K_{eq}=k_{act}/k_{deact}$) determina la rapidez de polimerización. ATRP no ocurrirá o se llevara a cabo muy lentamente si la constante de equilibrio es muy pequeña. En cambio, una constante de equilibrio demasiado grande llevara a una gran cantidad de cadenas terminadas debido a una alta concentración de radicales en propagación. Esto será acompañado por una gran cantidad de desactivación del

complejo metálico en su estado de oxidación más alto; que intercambiará el equilibrio hacia las especies durmientes y puede resultar en una polimerización aparentemente más lenta ¹². Generalmente para un control de polimerización satisfactorio el valor de K_{eq} se encuentra entre 10^{-4} y 10^{-10} . Para un monómero específico, la concentración de radicales de propagación y la velocidad de desactivación de radicales necesita ser ajustada para mantener el control de la polimerización.

ATRP es un proceso catalítico, la posición general del equilibrio no solo depende en el radical activo (monómero) y las especies durmientes, también puede ser ajustada por la cantidad y reactividad del complejo metálico de transición utilizado.

2.8.1b. Iniciador

El principal papel del iniciador en ATRP es determinar el número de cadenas de polímero en crecimiento. Si la iniciación es rápida y las reacciones de terminación despreciables; el número de cadenas en crecimiento es constante e igual a la concentración inicial de iniciador. El peso molecular teórico o grado de polimerización (DP) incrementa recíprocamente con la concentración inicial de iniciador en una polimerización viviente.

$$DP = \frac{[M]_0}{[iniciador]_0} * conversión$$

El rango de iniciadores disponibles para ATRP es más grande que para otros métodos CRP. Los requerimientos básicos para un buen iniciador de ATRP es que debe tener una reactividad por lo menos comparable a aquella presentada por las cadenas de polímero en crecimiento y que su estructura química debe ser similar a las especies durmientes. Esto indica que no todos los iniciadores son buenos para todos los monómeros, puesto que, iniciadores muy reactivos podrían producir demasiados radicales de propagación que terminarían en las etapas tempranas.

En ATRP, comúnmente se utiliza halogenuros de alquilo, RX como iniciadores. En general, cualquier halogenuro de alquilo con grupos sustituyentes activos sobre el carbono α , tales como arilo, carbonilo ó grupos alílicos pueden ser usados como iniciadores de ATRP (Fig. 2).

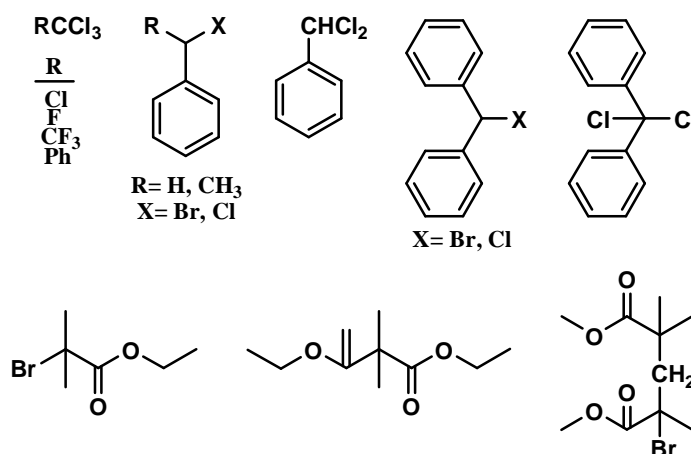


Figura 2. Iniciadores utilizados en ATRP.

Para obtener polímeros bien definidos con una distribución de peso molecular estrecho, el grupo haluro, X, debe emigrar de una manera rápida y selectiva entre las cadenas en crecimiento y el complejo metálico de transición. Hasta el momento, cuando X es bromo o cloro, el control del peso molecular es mejor.

Los compuestos polihalogenados (CCl_4 y CHCl_3) y compuestos con un enlace débil $\text{R}-\text{X}$ ($\text{N}-\text{X}$, $\text{S}-\text{X}$, y $\text{O}-\text{X}$) también pueden ser utilizados como iniciadores de ATRP¹⁴.

2.8.1c. Complejo

Quizás el componente más importante de ATRP y el más misterioso es el complejo, ya que éste determina la posición del equilibrio cinético en la transferencia de átomo y la dinámica de intercambio entre las especies durmientes y activas. Hay varios prerrequisitos para un complejo metálico de transición eficiente. Primero, el centro del metal debe tener al menos dos estados de oxidación fácilmente accesibles con una diferencia de un electrón. Segundo, el centro del metal debe tener afinidad razonable hacia el halógeno del iniciador. Tercero, la esfera de coordinación alrededor del metal debe ser expandible bajo la oxidación para acomodar selectivamente un halógeno. Cuarta, los ligantes deben complejar el metal fuertemente.

El complejo ideal para ATRP debe ser altamente selectivo para la transferencia de átomo y no debe participar en otras reacciones. Deberá desactivar extremadamente rápido las cadenas en propagación y deberá tener constantes de rapidez de activación accesibles para los requerimientos particulares de monómeros específicos.

La polimerización de diferentes monómeros mediante el uso de complejos de rutenio, Ru es el primer ejemplo de polimerización radicalica viviente reportado en el año 1995¹⁹ y desde entonces diversos complejos de rutenio se han aplicado para desarrollar sistemas catalíticos de alta efectividad en procesos de polimerización radicalica por transferencia de átomo.

Todos los complejos de Ru utilizados hasta la fecha son compuestos neutros que contienen como ligantes PPh_3 (trifenil fosfina) y halógenos. Además, la gran mayoría de estos complejos son coordinativamente no-saturados, por ejemplo tienen un sitio vacante en su esfera de coordinación donde puede coordinarse el halógeno saliente del iniciador. Estos complejos no son estables y requieren gran precaución para su manejo.

Actualmente el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), en colaboración con el Instituto de Química, UNAM, han desarrollado un nuevo método de síntesis de complejos de Ru(II) con ligantes fácilmente lábiles y muy estables en presencia de oxígeno. Los complejos que se proponen estudiar en la presente investigación son compuestos ciclotalados iónicos, coordinativamente saturados, con ligantes bidentados de bipy substituida con 2 grupos Me o *t*-Butil (Fig. 3).

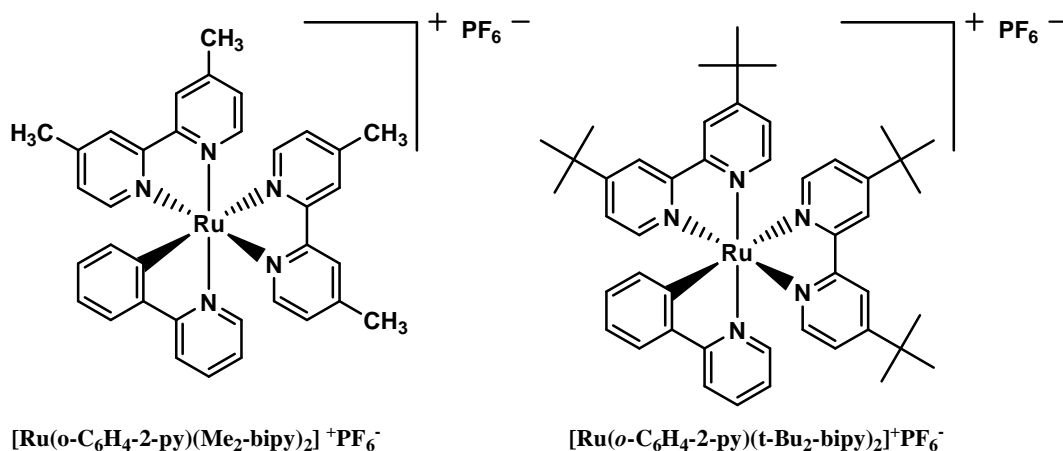


Figura 3. Complejos de rutenio sintetizados por el IIM en colaboración con el Instituto de Química, UNAM, para ser usados como complejos de ATRP, $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{t-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$.

Estos complejos son fáciles de modificar y muestran un potencial óxido reducción muy variable²⁰⁻²². Es importante mencionar que la ruta de síntesis para estos complejos es mucho más fácil y efectiva, comparada con la síntesis de complejos similares.

2.8.1d. Ligante

El principal papel del ligante en ATRP es solubilizar y asegurar la estabilidad del complejo en diferentes monómeros, disolventes y temperaturas. También son utilizados para ajustar el potencial redox del centro metálico para tener una apropiada reactividad y dinámica en la transferencia de átomo²³.

Los ligantes también podrían facilitar el reciclaje y la separación del complejo de los polímeros formados. Los ligantes utilizados en el presente trabajo se muestran en la figura 4.

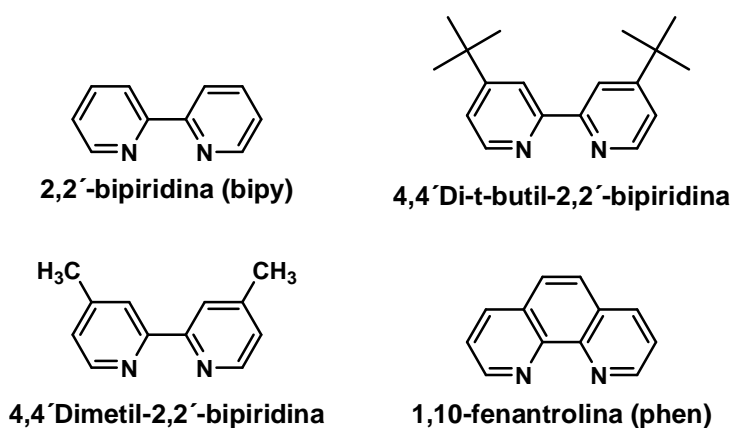


Figura 4. Ligantes bidentados.

2.8.1e. Aditivo

Los aditivos son algunas veces esenciales para una ATRP exitosa. Por ejemplo, un ácido de Lewis, tal como aluminio y otro alcoholóxico metálico, es necesitado para la

polimerización controlada de MMA catalizada por $\text{RuCl}_2\text{-(PPh}_3)_3$ u otros sistemas^{1, 24, 25}. Ninguna o una muy lenta polimerización fue observada en la ausencia del ácido de Lewis activador. Una propuesta es que los compuestos de aluminio pueden activar y estabilizar el complejo en el estado de oxidación más alto²⁶. Algunas polimerizaciones en presencia de disolventes muy polares, tales como el agua pueden ser aceleradas²⁷. La presencia de nucleófilos fuertes tales como las fosfinas podrían algunas veces terminar el proceso²⁸.

2.8.1f. Disolvente

El uso de algún disolvente para ATRP en algunas ocasiones es necesario, especialmente cuando el polímero obtenido es insoluble en el monómero del cual es sintetizado. Varios factores afectan la elección del disolvente. La transferencia de cadena por el disolvente debe ser mínima. Además, las interacciones entre el disolvente y el complejo tienen que ser consideradas. El envenenamiento del complejo por el disolvente y las reacciones secundarias deben ser minimizadas.

La posibilidad de que la estructura del complejo pueda cambiar en diferentes disolventes también debe ser tomada en cuenta. El medio polar también puede ayudar a disolver el complejo.

Los disolventes que han sido utilizados en ATRP para polimerizaciones en solución ó en sistemas heterogéneos (emulsión, suspensión) para diferentes monómeros son: anisol, benceno, tolueno, éter, acetato de etilo, acetona, dimetil formamida (DMF), carbonato de etilo, alcohol, agua, dióxido de carbono y algunos otros.

2.8.1g. Temperatura y tiempo de reacción

La velocidad de polimerización en ATRP es directamente proporcional a la temperatura, debido al aumento de la rapidez de la constante de propagación de radicales y la constante de equilibrio de transferencia de átomo. A altas temperaturas la transferencia de cadena y otras reacciones secundarias llegan a ser más pronunciadas. En general, la solubilidad del complejo se incrementa a altas temperaturas; sin embargo, esto puede llevar a la descomposición del complejo. La temperatura óptima de polimerización depende principalmente del monómero, el complejo y el peso molecular esperado.

A altas conversiones de monómero, la velocidad de propagación disminuye considerablemente; sin embargo, la velocidad de cualquier otra reacción secundaria no cambia significativamente ya que estas reacciones son independientes de la concentración del monómero. A tiempos de reacción prolongados la conversión del monómero es casi completa y no puede incrementar la polidispersidad del polímero final, pero induce a la pérdida de grupos terminales. Para obtener polímeros con alta funcionalidad de grupos terminales o para sintetizar subsecuentemente copolímeros en bloque, la conversión no debe de exceder el 95%.

2.9. Fenomenológica típica presentada en ATRP

2.9.1. Comportamiento del peso molecular

De manera similar a una polimerización viviente, el peso molecular promedio de un polímero fabricado mediante una ATRP bien controlada puede ser predeterminado por la relación de monómero consumido y el iniciador, mientras se mantiene una distribución de peso molecular relativamente estrecho ($1.0 < M_w/M_n < 1.5$). Además, el control preciso sobre la química, la estructura del iniciador y grupos terminales activos permite la síntesis de polímeros con extremos funcionalizados y copolímeros en bloque. Polímeros bien definidos con pesos moleculares clasificados de 1000 a 150 000 han sido sintetizados exitosamente mediante ATRP. Las reacciones de terminación y otras reacciones secundarias también se hacen presentes en ATRP y llegan a ser más sobresalientes a pesos molecular altos.

El índice de polidispersidad para una ATRP bien controlada es usualmente menor de 1.1. Para una muestra de monómero, un complejo que desactiva las cadenas en crecimiento rápidamente producen polímeros con PDI más bajas. Además, las polidispersidades son altas en polímeros de bajo peso molecular y disminuye con el incremento de la conversión de monómero.

2.9.2. Homogeneidad del Complejo

La mejor solubilidad del complejo metálico de transición se logra por la adición de substitutos alquílicos largos al ligante ^{26, 28, 29}. Los sistemas homogéneos permiten los estudios cinéticos y mecanismos de polimerización más detallados ²⁸⁻³⁰. Además, los polímeros con bajas polidispersidades son usualmente obtenidos con un complejo homogéneo debido a su alta concentración de desactivador en solución ³¹.

El procedimiento para remover el complejo del polímero en una reacción a escala laboratorio involucra la precipitación ó filtración de la solución de polímero a través de una columna de óxido de aluminio, que absorbe el complejo. Las desventajas de estas técnicas incluyen costos, problemas a escala superior, pérdida de polímero y dificultades en la separación del complejo de polímeros funcionales. Otros intentos realizados involucran la absorción reversible del complejo usando resinas de intercambio iónico ³¹.

Capítulo III

Objetivos e hipótesis

3.1. Objetivos

3.1a. Objetivo general.

Estudiar el mecanismo de polimerización de estireno y metacrilato de metilo que se presenta con el uso de complejos de Rutenio (II) con ligantes de bipy y phen para determinar si presentan condiciones controladas en el proceso de polimerización por ATRP.

3.1b. Objetivos particulares.

- Sintetizar y caracterizar complejos de Ru(II) con ligantes de bipy y phen, $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$.
- Estudio cinético de polimerización de estireno y metacrilato de metilo utilizando los complejos de Ru(II) con ligantes bidentados, $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$.
- Optimizar las condiciones para el mejor control de las polimerizaciones en estudio.

3.2. Hipótesis

La síntesis de complejos de Ru(II) con ligantes bidentados substituidos con los grupos metil y *t*-butil proporcionará una mejor solubilidad al complejo en el medio de reacción y con ello se podrá seguir un estudio más detallado de la cinética y el mecanismo de polimerización de los monómeros vinílicos, estireno y metacrilato de metilo.

Capítulo IV
METODOLOGÍA

4. Metodología

4.1. Reactivos

Todos los reactivos fueron adquiridos en Aldrich Chemical Company. Los monómeros, antes de ser utilizados fueron lavados 3 veces con una solución de NaOH al 1% en peso para remover el inhibidor (p-terbutil catecol), posteriormente fueron secados en una cama de sulfato de magnesio anhidro durante 12 h y por ultimo fueron destilados. Todos los demás reactivos se utilizaron como fueron recibidos.

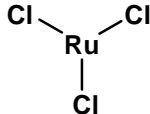

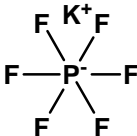
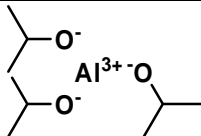
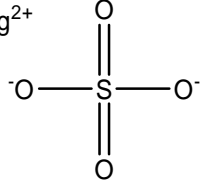

Nombre	Estructura	Propiedades físicas
Tricloruro de rutenio trihidratado, $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		PM: 261.47 g/mol
1,4 ciclohexadieno		PM: 80.13 g/mol ρ : 0.847 g/mL P. fus.: -49.2 °C P. eb.: 88 °C
Hidróxido de sodio, NaOH	$\text{Na}-\text{OH}$	PM: 40.01 g/mol ρ : 2.13 g/mL P. fus.: 318.4 °C P. eb.: 1388 °C
Hexafluorofosfato de potasio, KPF_6		PM: 184.07 g/mol ρ : 2.75 g/mL P. fus.: 575 °C
Isopropóxido de aluminio, $\text{Al}(\text{iOPr})_3$		PM: 204.25 g/mol P. fus.: 125-130 °C ρ : 1035 g/mL
Óxido de aluminio	O^{2-} $\text{O}^{2-} \quad \text{Al}^{3+} \quad \text{O}^{2-}$ Al^{3+}	PM: 101.96 g/mol ρ : 4000 g/mL Tamaño: 0.05-0.15 mm
Sulfato de magnesio anhidro	Mg^{2+} 	PM: 120.37 g/mol
<i>n</i> -decano		PM: 142.29 g/mol ρ : 0.73 g/mL P. fus.: -30 °C P. eb.: 174 °C

Tabla 2. Tabla de reactivos, estructura y propiedades físicas.

Disolventes


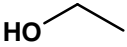
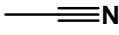
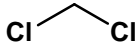
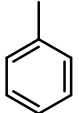

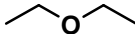

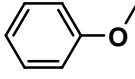
Nombre	Estructura	Propiedades físicas
Metanol		PM: 32.04 g/mol ρ : 0.81 g/mL P. fus.: -97.8 °C P. eb.: 64.7 °C
Etanol		PM: 46.07 g/mol ρ : 0.789 g/mL P. fus.: -114.1 °C P. eb.: 78.3 °C
Acetonitrilo		PM: 41 g/mol ρ : 0.786 g/mL P. fus.: -46 °C P. eb.: 82 °C
Diclorometano		PM: 84.9 g/mol ρ : 1.326 g/mL P. fus.: -97 °C P. eb.: 39.8 °C
Tolueno		PM: 92.134 g/mol ρ : 0.87 g/mL P. fus.: -95 °C P. eb.: 111 °C
Hexano		PM: 86.18 g/mol ρ : 0.66 g/mL P. fus.: -95 °C P. eb.: 68 °C
Éter		PM: 74.12 g/mol ρ : 0.702 g/mL P. fus.: -116.2 °C P. eb.: 34.6 °C
Tetrahidrofurano, THF		PM: 72.11 g/mol ρ : 0.886 g/mL P. fus.: -108.4 °C P. eb.: 66 °C
Anisol		PM: 108.14 g/mol ρ : 0.99 g/mL P. fus.: -37 °C P. eb.: 154 °C

Tabla 3. Tabla de disolventes, estructura y propiedades físicas.

Ligantes

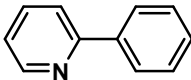
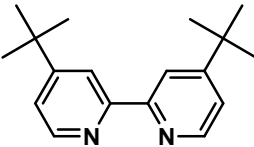
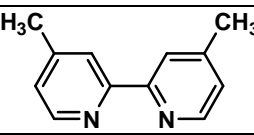
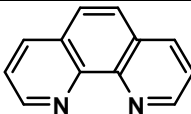
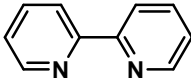
Nombre	Estructura	Propiedades físicas
2-fenilpiridina		PM: 155 g/mol P. fus.: 64.46 °C P. eb.: 285.19 °C
4,4'-Di- <i>t</i> -butil-2,2'-bipiridina		PM: 268.4 g/mol P. fus.: 159-161 °C P. eb.: 502.55 °C
4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridina		PM: 184.24 g/mol P. fus.: 171 °C P. eb.: 371.73 °C
1,10-fenantrolina, phen		PM: 180 g/mol P. fus.: 471.92 °C P. eb.: 378.03 °C
2,2'-bipiridina, bipy		PM: 156 g/mol P. fus.: 397.88 °C P. eb.: 316.01 °C

Tabla 4. Tabla de ligantes, estructura y propiedades físicas.

Monómeros

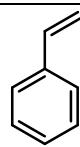
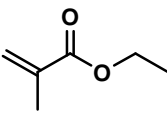
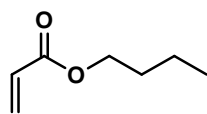
Nombre	Estructura	Propiedades físicas
Estireno, St		PM: 104.15 g/mol ρ : 0.909 g/mL P. fus.: -30 °C P. eb.: 145 °C
Metacrilato de metilo, MMA		PM: 100.1162 g/mol ρ : 0.945 g/mL P. fus.: -48 °C P. eb.: 101 °C
Acrilato de butilo, BA		PM: 100.1162 g/mol ρ : 0.945 g/mL P. fus.: -48 °C P. eb.: 101 °C

Tabla 5. Tabla de monómeros, estructura y propiedades físicas.

Iniciadores

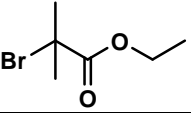
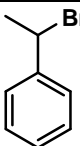
Nombre	Estructura	Propiedades físicas
(2-bromoetil) isobutirato, EBiB		PM: 195.06 g/mol ρ : 1.315 g/mL P. eb.: 160 °C
(1-bromoetil) benceno, BEB		PM: 185.06 g/mol ρ : 1.356 g/mL P. fus.: -65 °C P. eb.: 94 °C

Tabla 6. Tabla de iniciadores, estructura y propiedades físicas.

4.2. Técnica schlenk

La técnica schlenk es utilizada para crear una atmosfera inerte en el matraz de reacción mediante una línea de vacío que a su vez puede suministrar un gas inerte (nitrógeno ó argón).

El procedimiento consiste en conectar un matraz schlenk cerrado con un tapón de hule a una línea de vacío y extraer los gases presentes dentro del matraz, posteriormente se cierra la línea de vacío y se alimenta al matraz un gas inerte durante 5 min. Este procedimiento se repite mínimo 3 veces para obtener una mejor desgasificación (figura 5). Esta técnica permite la adición de reactivos a través de la boca del matraz conservando la atmosfera inerte mediante el flujo constante del gas inerte cuando se retira el tapón.

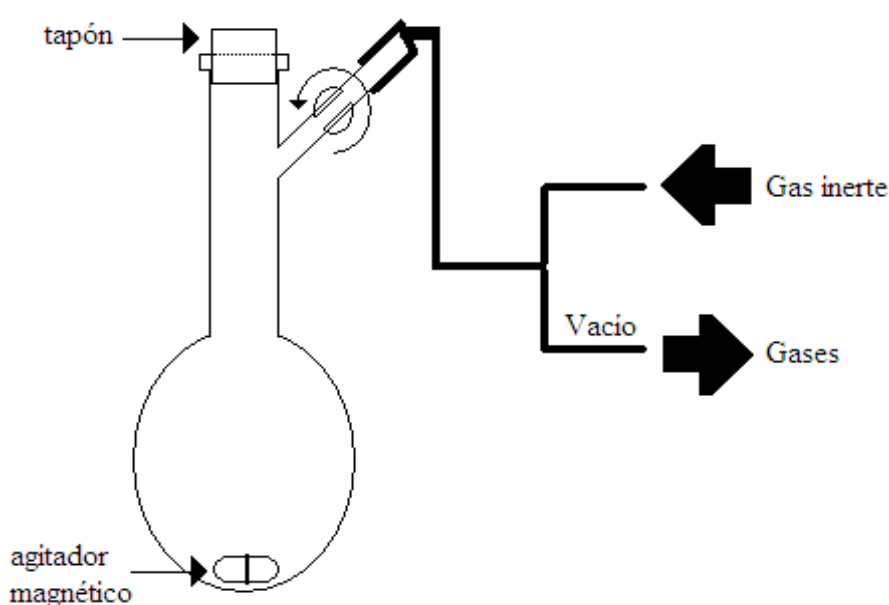
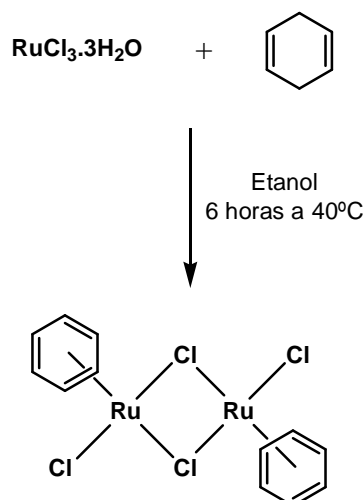


Figura 5. Técnica schlenk.

4.3. Síntesis de los complejos de Ru

4.3.1. Síntesis del dímero de Ru

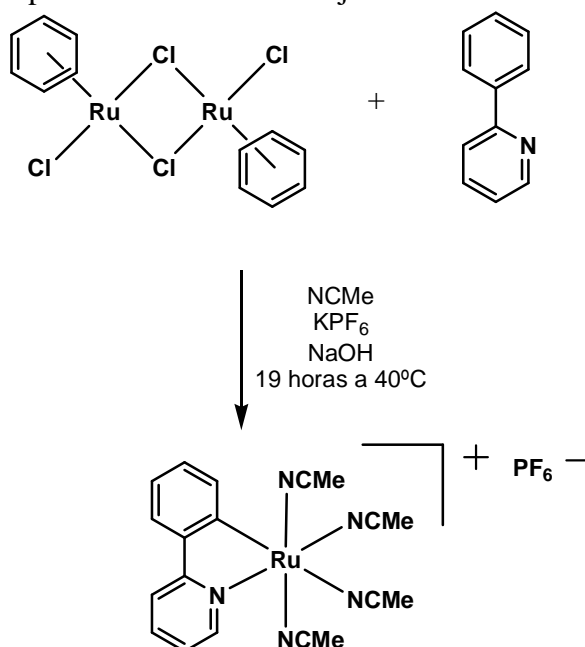
El dímero de rutenio fue preparado usando la metodología reportada en las referencias 20-22, de acuerdo al siguiente procedimiento: en un matraz bola se introdujo el tricloruro de rutenio trihidratado (1g, 4.82 mmol) y etanol (100 mL, 1.71 mol), para ser solubilizados mediante agitación magnética y formar una solución rojiza, posteriormente se le agregó el 1-4 ciclohexadieno (2 mL, 23.2 mmol). La mezcla de reacción fue sometida a reflujo a una temperatura de 40 °C durante 6 h para obtener un precipitado color café oscuro. El precipitado obtenido fue secado por filtración a vacío (esquema 14).



Esquema 14. Preparación del dímero de rutenio.

4.3.2. Síntesis del complejo de rutenio ciclotmetalado $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{NCCH}_3)_4]^+\text{PF}_6^-$, llamado C_0

La síntesis del complejo de rutenio C_0 se realizó bajo atmosfera inerte de acuerdo al procedimiento reportado en las referencias 20-22, de la siguiente manera: en un matraz schlenk se adicionaron el dímero de rutenio (0.5 g, 1 mmol), KPF_6 (0.7596 g, 4.23 mmol), NaOH (0.075g, 1.92 mmol), 2-fenilpiridina (0.29 mL, 1.92 mmol) y acetonitrilo (20 mL, 0.38 mol). La mezcla de reacción fue sumergida en un baño de glicerol a una temperatura de 40 °C y se mantuvo así durante 19 h, después de este periodo de tiempo la mezcla se torna a un color amarillo-verdoso y se purificó mediante cromatografía; utilizando una columna empacada de óxido de aluminio como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil. Se colectó únicamente la fracción amarilla y por último se sometió a evaporación a vacío para separarla del disolvente y obtener un sólido de color amarillo. El compuesto obtenido es muy inestable y se oxida cuando está expuesto al aire por lo que debe permanecer a vacío ó bajo una atmosfera inerte (esquema15).



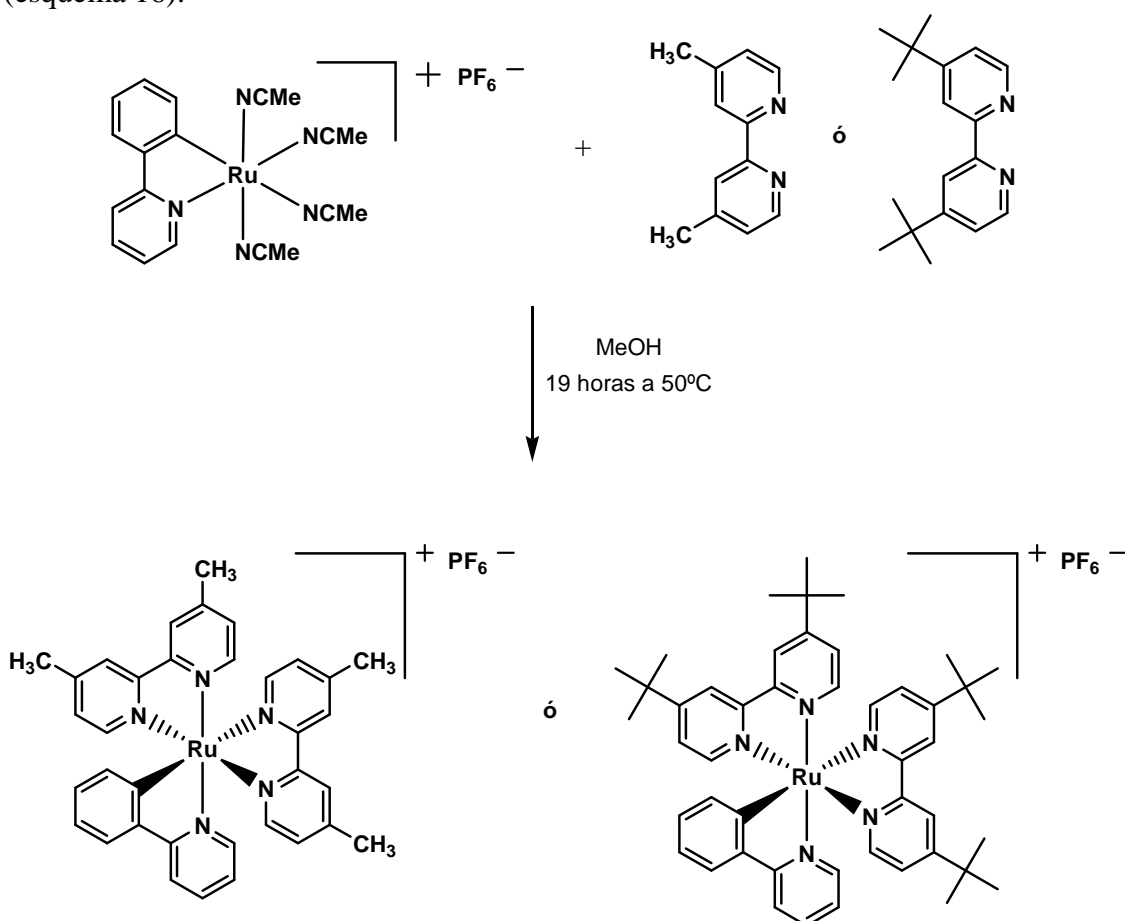
Esquema 15. Preparación del complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{NCCH}_3)_4]^+\text{PF}_6^-$.

4.3.3. Síntesis del complejo: $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, llamado C_1

La síntesis del complejo C_1 se realizó bajo atmosfera inerte de acuerdo a las referencias 20-22, de la siguiente manera: en un matraz schlenk se introdujo el complejo C_0 , (0.3g, 0.5315 mmol) y el ligante 4,4'-Di-*t*-butil-2,2'-bipiridina (0.2853 g, 1.062 mmol) para ser solubilizados con metanol (30 mL, 0.758 mol) mediante agitación magnética. La mezcla de reacción se sumergió en glicerol a una temperatura de 50 °C durante 19 h, después de este periodo de tiempo la mezcla tomó un color morado y fue purificada mediante cromatografía utilizando una columna empacada de óxido de aluminio como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil, se colectó únicamente la fracción más oscura para posteriormente evaporar el disolvente mediante evaporación a vacío. Por último, el complejo obtenido se disolvió en 5 mL de diclorometano y posteriormente se le adicionó una mezcla diclorometano/ hexano en una relación 50:50 v/v, seguido por la adición de 20 mL del segundo disolvente (hexano). El producto final fue un precipitado de color morado que fue decantado y secado mediante evaporación a vacío (esquema 16).

4.3.4. Síntesis del complejo: $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, llamado C_2

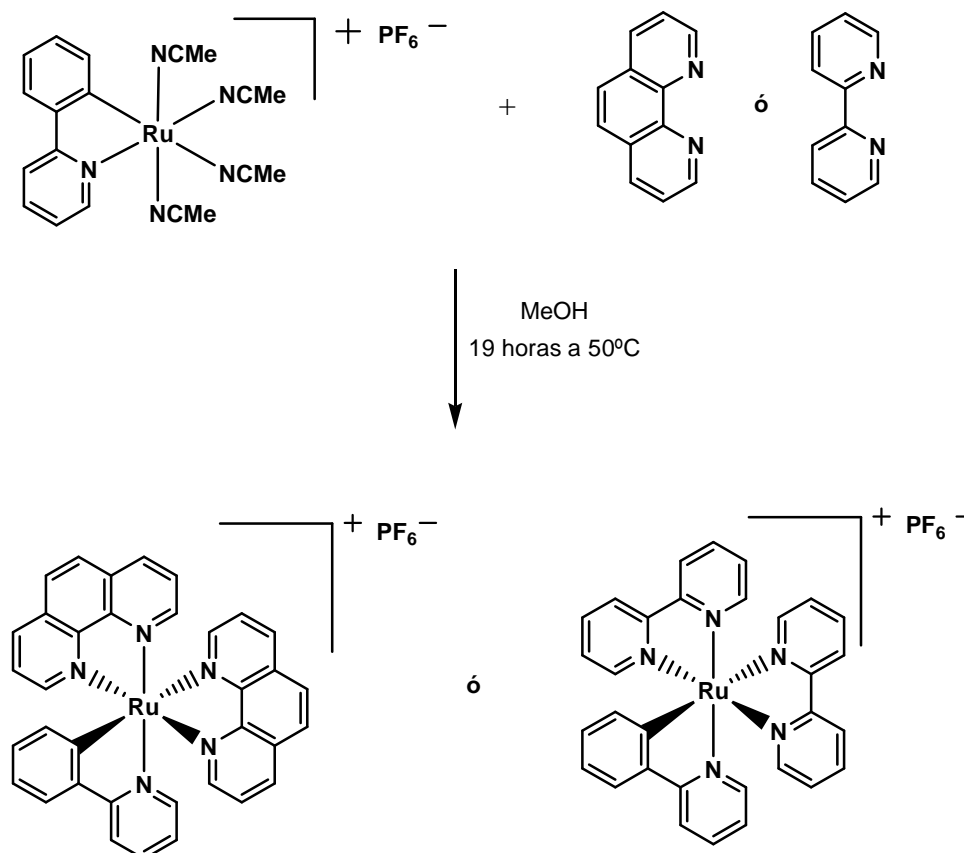
La síntesis y purificación del complejo C_2 es análoga a la del complejo C_1 la diferencia está en el ligante, 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridina (0.1955g, 1.063mmol) y la mezcla de disolventes, diclorometano/éter, la temperatura y tiempo de reacción fueron las mismas (esquema 16).



Esquema 16. Síntesis de los complejos de rutenio $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$.

4.3.5. Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$ llamado C_3 y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, llamado C_4

Como trabajo adicional se llevaron a cabo las síntesis de los complejos C_3 y C_4 , el procedimiento utilizado es análogo a los complejos anteriores, la variación está en el tipo de ligante, phen y bipy. Las relaciones molares entre el complejo C_0 y el ligante es 1:2, la mezcla 50/50 v/v de disolventes, fue diclorometano/éter, la temperatura y tiempo de reacción fueron las mismas (esquema 17).



Esquema 17. Síntesis de los complejos de rutenio $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$.

Los complejos C_1 y C_2 obtenidos al final de las síntesis fueron caracterizados mediante ^1H NMR.

4.4. Determinación de la estructura de los complejos

Para la determinación de la estructura del complejo se utilizó la técnica de resonancia magnética nuclear, NMR. NMR se basa en los cambios de energía cuantificados que pueden ser inducidos en las moléculas cuando son expuestas a radiación electromagnética. Cualquier isótopo con un núcleo que tiene un momento magnético diferente de cero es en teoría, detectable por espectroscopía de NMR. Los núcleos observables incluyen ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , entre otros.

Los espectros de los dos primeros complejos sintetizados fueron determinados utilizando ^1H NMR en un espectrómetro Bruker Avance 400 MHz usando CDCl_3 como disolvente.

La información necesaria que proporciona el espectro de ^1H NMR para la determinación de la estructura química de la muestra son:

1. El número de las diferentes clases de protones en las moléculas de la muestra, dadas por el número de grupo de señales.
2. El número relativo de los protones para cada grupo de señales en el espectro, llamado, *integración*.
3. La posición de los grupos de señales a lo largo del eje horizontal, llamado *intercambio químico*.
4. El patrón en un grupo de señales, llamado *acoplamiento spin-spin*.

4.5. Homopolimerización de St, MMA y BA

4.5.1. Sistema de reacción

Las reacciones de polimerización se realizaron en masa a reflujo bajo atmosfera inerte, el procedimiento utilizado fue el siguiente:

En un matraz schlenk equipado con un condensador se agregó el complejo de rutenio, posteriormente se agregó el monómero utilizando una jeringa, la solución se homogenizó mediante agitación magnética durante 5 min. Cuando se siguió cinética de reacción por GC se agregó *n*-decano como estándar interno (5% vol con respecto al monómero) y se homogenizó mediante agitación magnética durante 5 min. Posteriormente se agregó el iniciador y se homogenizó por agitación magnética durante 5 min. La solución resultante fue sometida a la temperatura deseada (60, 80 ó 100 °C) sumergiéndola en un baño de glicerol previamente calentado mediante una parrilla de calentamiento y agitación, el glicerol y la reacción se mantuvieron con agitación durante todo el tiempo de reacción (figura 6). El tiempo de reacción, $t_{\text{reacción}}$ comenzó 5 min después de que se sumergió el matraz en el glicerol.

Este sistema de reacción permite la toma de muestras utilizando una jeringa por medio del tapón contenido por el matraz.

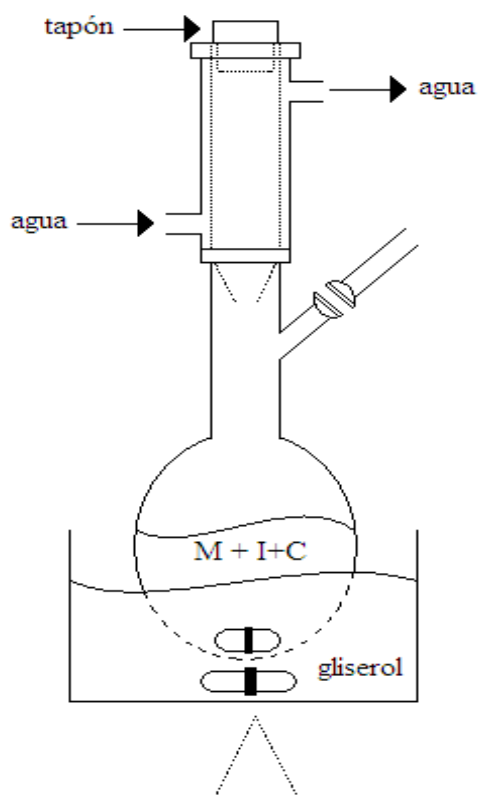


Figura 6. Sistema de reacción para St, MMA y BA, donde M, I y C son el monómero, iniciador y el complejo.

4.5.2. Condiciones de polimerización

Las reacciones de polimerización de St, MMA y BA se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones:

Monómero (M)	Iniciador (I)	Complejo (C)	Aditivo (A)	Disolvente	Temp. ° C	Relación molar M/I/C/A
St	EBiB	C ₁	-	-	80	200/1/1/-
	EBiB	C ₁	-	-	100	200/1/1/-
	EBiB	C ₂	-	-	80	200/1/1/-
	EBiB	C ₂	-	-	100	200/1/1/-
MMA	EBiB	C ₁	-	-	60	200/1/1/-
	EBiB	C ₁	-	-	80	200/1/1/-
	BEB	C ₁	-	-	80	200/1/1/-
	EBiB	C ₁	-	-	100	200/1/1/-
	EBiB	C ₁	Al(<i>i</i> OPr) ₃	-	100	200/1/1/1
	EBiB	C ₁	-	Anisol	100	200/1/1/-
	EBiB	C ₁	-	-	100	200/1/0.5/-
	EBiB	C ₂	-	-	80	200/1/1/-
	BEB	C ₂	-	-	100	200/1/1/-
	EBiB	C ₃	-	-	80	200/1/1/-
	EBiB	C ₃	-	-	100	200/1/1/-
	EBiB	C ₃	Al(<i>i</i> OPr) ₃	-	100	200/1/1/1
EBiB	C ₄	-	-	100	200/1/1/-	

BA	EBiB	C ₁	-	-	60	200/1/1/-
	BEB	C ₁	-	-	100	200/1/1/-
	EBiB	C ₃	-	-	100	200/1/1/-
	EBiB	C ₃	Al(<i>i</i> OPr) ₃		100	200/1/1/1

Tabla 7. Condiciones de reacción para St, MMA y BA.

En las polimerizaciones en solución el disolvente se usó con la relación monómero/disolvente 50/50 v/v.

4.6. Purificación del polímero

Para remover el complejo de los polímeros producidos se utilizó el siguiente procedimiento: la muestra tomada del sistema de reacción se introdujo en una charola de aluminio y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h, una vez cumplido este tiempo se disolvió en la mínima cantidad de THF para posteriormente ser pasada a través de una columna empacada con óxido de aluminio, se colectó únicamente la fracción incolora y se dejó secar durante 24 h a temperatura ambiente.

4.7. Cinética de polimerización

4.7.1. Determinación de la conversión

La conversión que se obtiene en una reacción de polimerización después de un cierto periodo de tiempo puede ser determinada mediante análisis gravimétrico ó utilizando un cromatógrafo de gases.

4.7.1a. Método gravimétrico

El método gravimétrico se utiliza para determinar la conversión de monómeros volátiles y se calcula de la siguiente manera:

1. Se pesa una charola de aluminio con ayuda de una balanza analítica y se registra su valor, w_1 , posteriormente se tara la balanza.
2. Se toma una muestra de la reacción en estudio al tiempo deseado y se deposita dentro de la charola de aluminio que se encuentra dentro de la balanza; se registra su valor, w_2 .
3. Se deja secar la muestra contenida en la charola durante 24 h a temperatura ambiente. Una vez cumplido este periodo de tiempo se pesa la charola y se registra su valor w_3 .

Con los valores w_1 , w_2 y w_3 se puede calcular el % de conversión de la muestra mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conv} = \left(\frac{w_3 - w_1}{w_2} \right) * 100$$

El método gravimétrico también se utilizó para determinar los intervalos de tiempo en que es considerable tomar una muestra de reacción cuando se siguió cinética mediante cromatografía de gases, esto se debe a que es un método sencillo y de bajo costo.

4.7.1b. Cromatografía de gases, GC

El porcentaje de conversión calculado mediante GC se determinó de la siguiente manera: se tomó una muestra del sistema de reacción en estudio que contiene un estándar interno a $t_{\text{reacción}} = 0$ (muestra cero). Posteriormente se tomaron muestras a intervalos de tiempo previamente establecidos, $t_{\text{reacción}} \neq 0$. Las muestras obtenidas se depositaron en un vial y se disolvieron en THF. Cada una de las muestras tomadas fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu, modelo GC-2010 equipado con un inyector capilar universal modelo SPL-2010, detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar de sílice fundida de 30 m de largo, 0.53 mm de diámetro interno y 0.5 micrones de espesor de película de 5% de fenil metil silicona. El estándar interno utilizado fue *n*-decano (5% vol. en relación a monómero). Las condiciones de análisis del GC fueron: temperatura de inyección 220 °C; temperatura de inicio 40 °C durante 4 minutos; incremento de 15 °C/min hasta 220 °C, temperatura final de 220°C durante 2 min.

El cromatógrafo de gases proporciona el valor cuantitativo de las concentraciones de monómero, iniciador y estándar interno para cada una de las muestras inyectadas, por lo que se pueden establecer las relaciones monómero/estándar interno, $R_0, R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$, utilizando los valores de las concentraciones de cada muestra y respetando el orden en el que fueron tomadas del sistema de reacción en estudio. Una vez establecidas las relaciones se puede determinar la conversión utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conv} = 100 - \frac{(R_i * 100)}{R_0}$$

El método de GC también fue utilizado para determinar la pureza del monómero bajo atmosfera inerte de acuerdo al siguiente procedimiento: en un matraz schlenk se introdujo el monómero y estándar interno (*n*-decano, 5% vol con relación al monómero) y se homogenizaron mediante agitación magnética durante 5 min, posteriormente se tomo la muestra 0. El sistema de reacción fue sometido a 100 °C durante 12 h y se toma una muestra final. Las relaciones monómero estándar interno para las dos muestras deben ser iguales o muy similares, $R_0 \approx R_n$, de lo contrario significara que el monómero está reaccionando con alguna impureza presente en el sistema de reacción.

4.8. Determinación del peso molecular promedio en número experimental, $M_{n, \text{exp}}$ y PDI mediante cromatografía de permeación en gel, GPC

Las muestras de polímero analizadas mediante GPC se prepararon de la siguiente manera: en una charola de aluminio se pesaron 5 mg de polímero purificado y se disolvieron en 3 mL de THF, posteriormente se dejaron evaporar a temperatura ambiente durante 3 min, la solución restante se depositó en un vial para GPC mediante una jeringa con filtro.

Los pesos moleculares experimentales $M_{n, \text{exp}}$ y PDI de las muestras fueron analizadas mediante un cromatógrafo de permeación en gel; modelo ALLIANCE 2695 equipado

con dos columnas de gel HSP (HR MB-L rango de peso molecular de 5×10^5 y MB-B de 10^3 a 4×10^6) en serie y un detector RI Waters 2414. Se utilizó THF como eluyente a $35\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de flujo de 0.5 mL/min . Para la calibración del GPC se utilizaron estándares de poliestireno lineal.

4.9. Peso molecular teórico, $M_{n, \text{teó}}$

Los pesos moleculares teóricos se pueden calcular sin tomar en consideración los grupos terminales de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$M_{n, \text{teórico}} = \frac{[\text{Monómero}]_0 * MW_{\text{monómero}} * \text{conversión}}{[\text{Iniciador}]_0}$$

Donde $0 \leq \text{conversión} \leq 1$.

Capítulo V
RESULTADOS Y ANÁLISIS

5. Resultados y análisis

5.1. Determinación de la estructura de los complejos de rutenio por ^1H NMR

En los espectros pertenecientes a los complejos $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ se pueden observar señales correspondientes a los grupos metilos en los campos altos y señales pertenecientes a protones aromáticos (6.5 y 8.5 ppm). Las señales integradas para los grupos metilos muestran claramente la presencia de 36 protones atribuidos a los grupos *t*-butilos (figura 7) y 12 protones atribuidos a los grupos metilos (figura 8) de los ligantes.

5.1a. Complejo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$

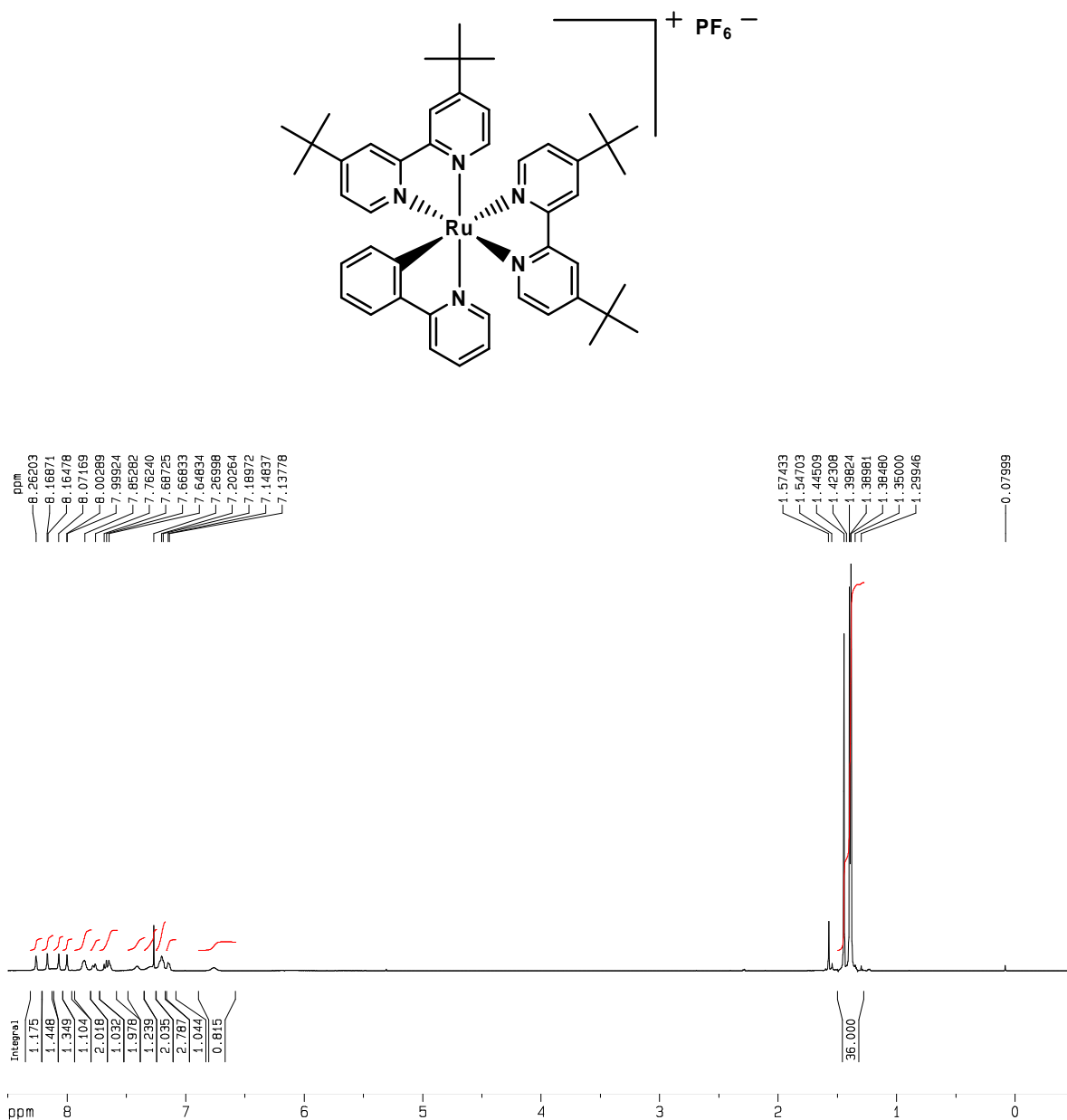


Figura 7. Estructura y espectro de ^1H NMR para el complejo C_1 .

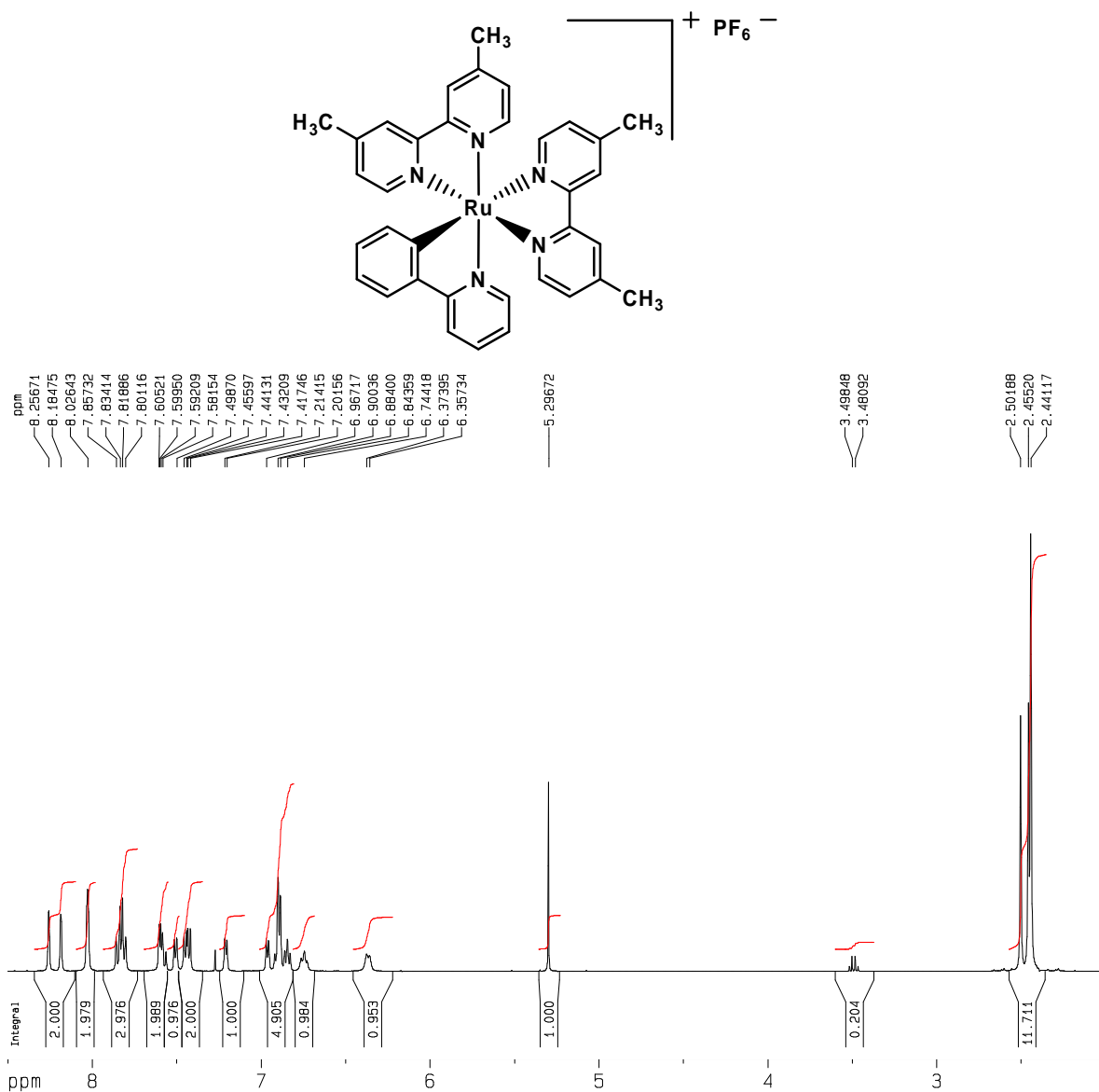
5.1b. Complejo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ 

Figura 8. Estructura y espectro de $^1\text{H NMR}$ del complejo C_2 .

Los complejos sintetizados son muy estables al aire y no presentan cambios estructurales al ser almacenados por periodos de tiempo indeterminados. Además, son solubles en el medio de reacción a temperatura ambiente.

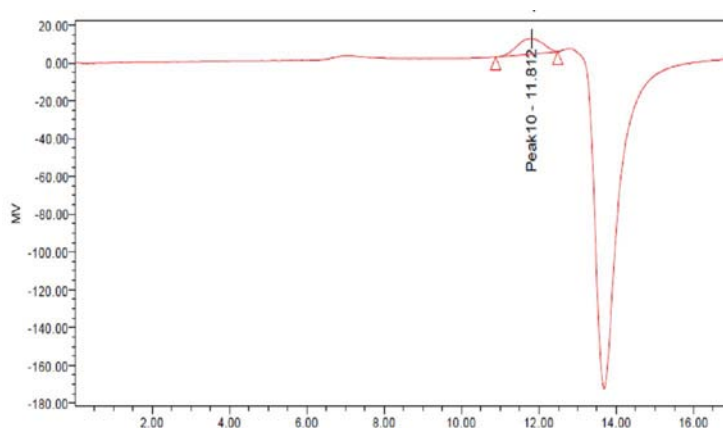
5.2. Polimerización de St

Los resultados obtenidos en la polimerización de St se muestran en las tablas 8 y 9, donde se pueden apreciar los porcentajes de conversión y pesos moleculares teóricos obtenidos a diferentes tiempos, temperaturas de reacción de 80 y 100 °C, al utilizar los complejos C_1 y C_2 . En la mayoría de casos se muestra el peso molecular experimental e índice de polidispersidad con su respectivo cromatograma obtenido mediante GPC (Gráficas 6, 7, 8 y 9).

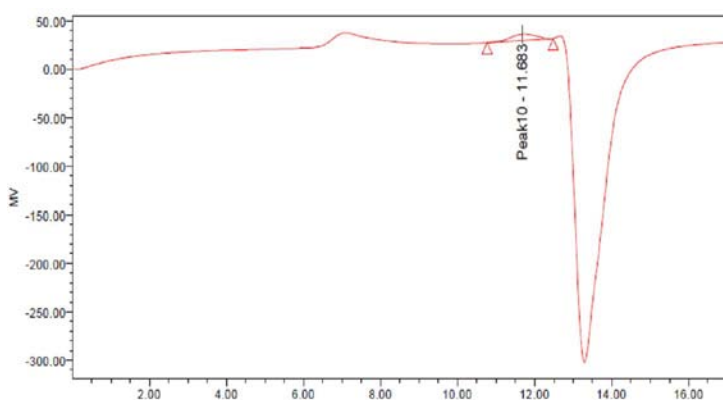
Tabla 8. Polimerización de St en masa con los complejos C₁ y C₂ a 80 °C y EBiB como iniciador.

Complejo	Tiempo (h)	% de conv.	$M_{n, teó} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, exp} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
C ₁	6	5	1	2.9	1.01
	24	7	1.5	3	1.02
C ₂	6	4	0.8	-	-
	24	6	1.4	-	-

Los porcentajes de conversión fueron calculados por el método gravimétrico.



Gráfica 6. Curva de distribución de masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de St en masa con el complejo C₁ a 80 °C a t=6 h.



Gráfica 7. Curva de distribución de masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de St en masa con el complejo C₁ a 80 °C a t=24 h.

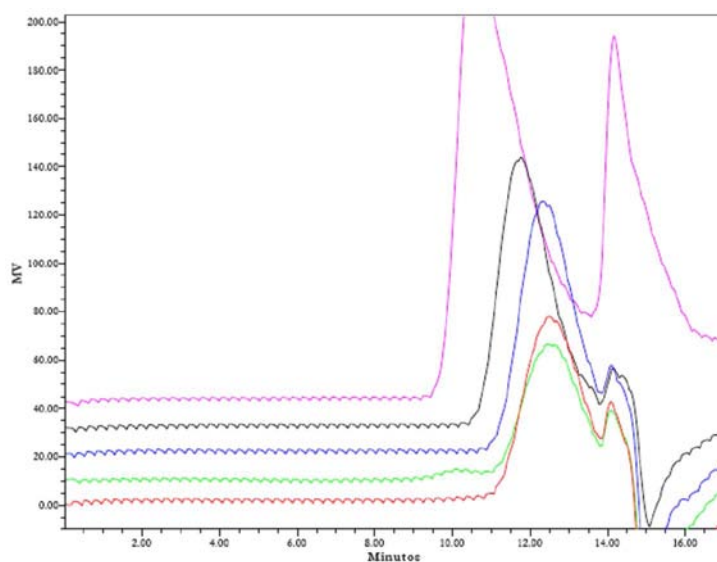
La rapidez de reacción a la temperatura de 80 °C fue muy lenta, casi nula; se obtuvieron conversiones bajas en las primeras 6 horas de reacción y no variaron significativamente con el tiempo, éste comportamiento se presentó al utilizar el complejo C₁ y C₂. También se puede observar que los pesos moleculares experimentales obtenidos tienen un comportamiento diferente a los que se obtienen mediante una polimerización radicalica convencional, ya que son pesos moleculares bajos.

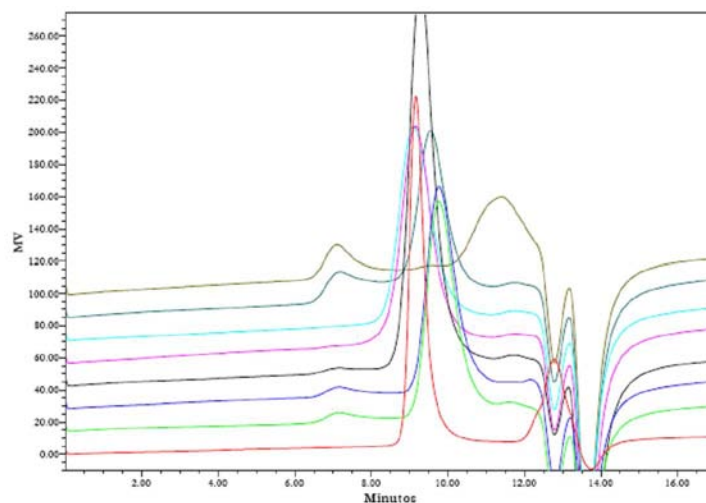
Tabla 9. Polimerización de St en masa con los complejos C₁ y C₂ a 100 °C y EBiB como iniciador.

Complejo	Tiempo (h)	% de conv.	$M_{n, teó} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, exp} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
C ₁	2	9	1.9	3.2	1.86
	4	17	3.6	4.1	1.82
	6	24	5.1	5.8	1.71
	8	34	7.1	8.4	1.68
	10	44	9.2	10.4	1.65
	12	53	11	13.1	1.59
C ₂	2	6	1.2	4.1	2.18
	4	14	2.9	4.9	2.03
	6	20	4.2	5.9	1.93
	8	27	5.6	6.9	1.86
	10	33	6.9	7.5	1.75
	12	39	8.1	8.8	1.62
	14	43	8.9	9.2	1.51

Los resultados obtenidos a la temperatura de 100 °C dan la pauta para realizar un estudio cinético y caracterización de producto más detallado, estos presentan un comportamiento similar a los reportados en la referencia 32.

Las rapidez de polimerización a la temperatura de 100 °C fue mayor a la obtenida a 80 °C, las conversiones fueron mayores en tiempos de reacción más cortos; 53 y 39% a t=12 h VS 7 y 6% a t=24 h. Se observó que el complejo C₁ es más reactivo que el complejo C₂, se obtienen conversiones más altas con el complejo C₁ a tiempos de reacción iguales, 53% con el complejo C₁ y 39% con el complejo C₂ en 12 h.

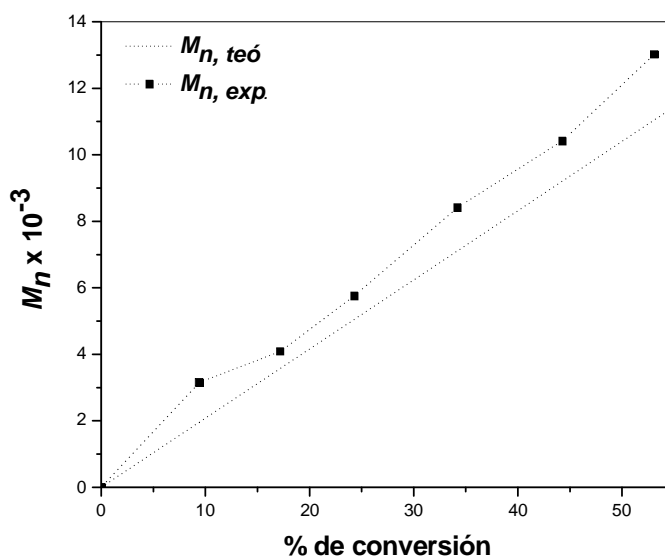
**Gráfica 8.** Curva de distribución de las masas moleculares promedio mediante GPC para la polimerización de St en masa con el complejo C₁ a 100 °C y EBiB como iniciador.



Gráfica 9. Curva de distribución de las masas moleculares promedio mediante GPC para la polimerización de St en masa con el complejo C_2 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y EBiB como iniciador.

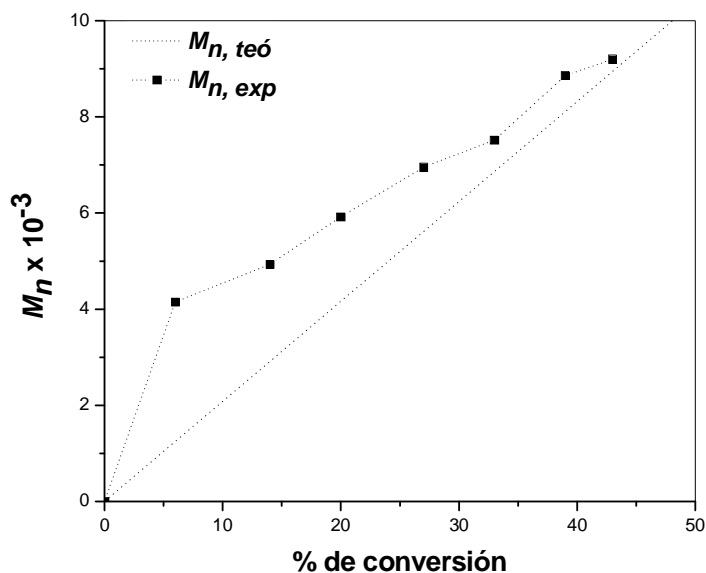
El $M_{n, \text{exp}}$ en los dos complejos incrementó con el aumento de la conversión (Gráficas 10 y 11). La viscosidad de la solución también fue en aumento con el tiempo por lo que cada vez fue más complicada la toma de muestras del sistema de reacción debido a que se tapaba la jeringa.

Para el complejo C_1 el peso molecular aumentó con la conversión de una manera casi lineal, $R^2=0.992$.



Gráfica 10. Variación de M_n teórico y experimental contra % conversión para la polimerización de St en masa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando el complejo C_1 y EBiB como iniciador.

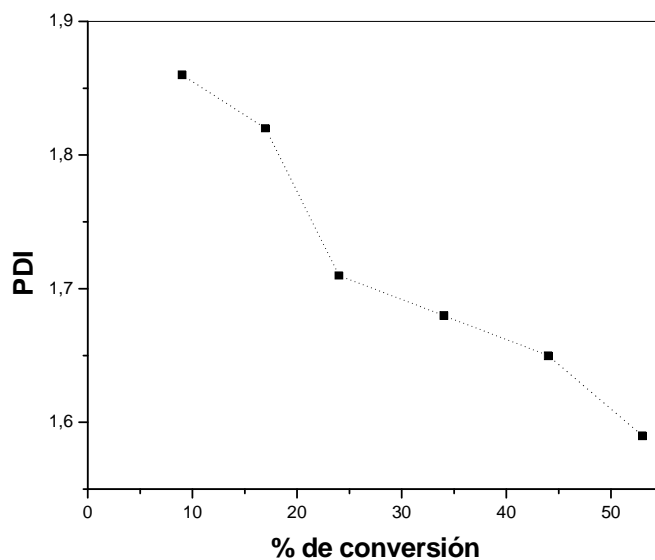
Para el complejo C_2 , a conversiones bajas se observaron diferencias significativas entre los valores de $M_{n, \text{exp}}$ y los valores calculados, pero conforme aumentó la conversión la diferencia disminuye. La tendencia lineal para $M_{n, \text{exp}}$ con el complejo C_2 tiene una $R^2=0.91$.



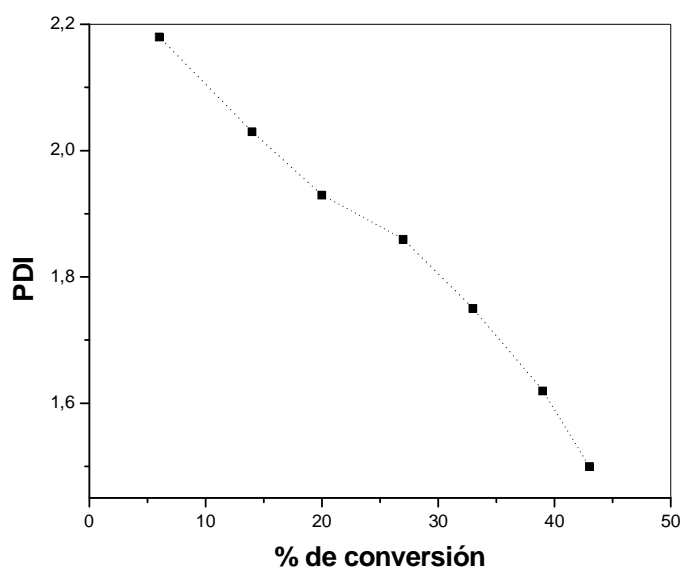
Gráfica 11. Variación de M_n teórico y experimental contra % conversión para la polimerización de St en masa a 100°C utilizando el complejo C_2 y EBiB como iniciador.

Además, los valores de $M_{n, exp}$ experimentales son muy cercanos a los calculados con los dos complejos, por lo que se puede decir que hay un control moderado sobre este parámetro durante la polimerización.

Las polidispersidades de los productos no muestran una tendencia definida, sin embargo, su comportamiento es característico de una polimerización controlada, la polidispersidad disminuyó con la conversión debido a que las moléculas de polímero en crecimiento tienden a un peso molecular homogéneo (Gráficas. 12 y 13).

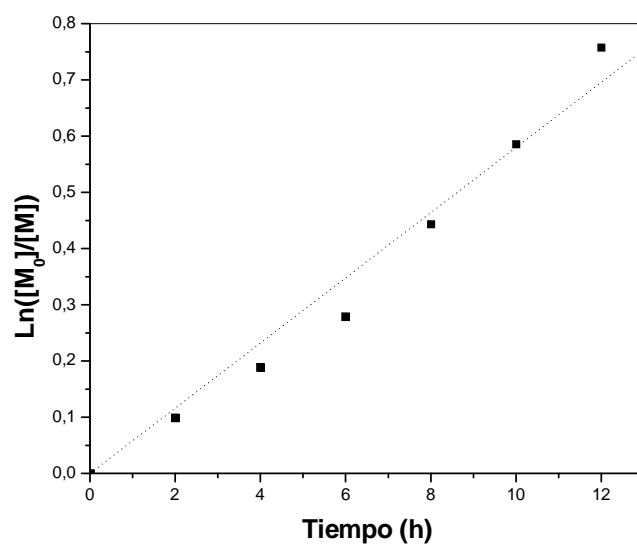


Gráfica 12. Variación de PDI contra % conversión para la polimerización de St en masa a 100°C utilizando el complejo C_1 y EBiB como iniciador.

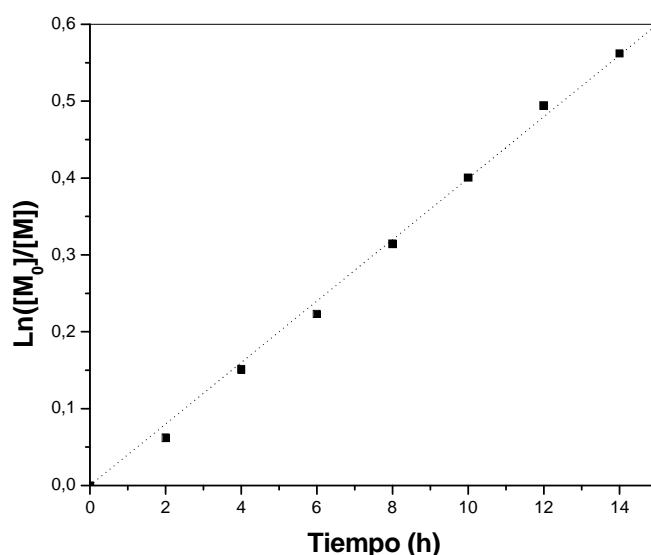


Gráfica 13. Variación de PDI contra % conversión para la polimerización de St en masa a 100°C utilizando el complejo C₂ y EBiB como iniciador

Si se gráfica el $\ln([M_0]/[M])$ contra el tiempo de reacción utilizando los resultados de la tabla 9, se obtienen las siguientes gráficas:



Gráfica 14. Gráfica semilogarítmica de la polimerización St en masa a 100 °C utilizando el complejo C₁ y EBiB como iniciador.



Gráfica 15. Gráfica semilogarítmica de la polimerización de St en masa a 100°C utilizando el complejo C₂ y EBiB como iniciador.

Utilizando el método de mínimos cuadrados se obtienen las siguientes ecuaciones:

- Para el complejo C₁, $y=0.0625x-0.039$ con una $R^2=0.982$
- Para el complejo C₂, $y=0.0413x-0.0131$ con una $R^2=0.9982$

Estas ecuaciones representan la cinética de reacción de St a 100°C para el complejo C₁ y C₂. Con ellas se puede obtener el comportamiento de la polimerización de St a 100 °C en cualquier intervalo de tiempo, x.

Para observar el efecto de la temperatura en la polimerización de St se llevó a cabo la reacción de St variando la temperatura de 80 a 100 °C después de un periodo de tiempo. La reacción se mantuvo a 80 °C durante 24 h y después fue sometida a 100 °C durante 16 h. Las conversiones, pesos moleculares teóricos, pesos moleculares experimentales y polidispersidades se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Polimerización de St en masa variando la temperatura de 80 a 100°C utilizando el complejo C₁.

Iniciador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% de conv.	$M_{n, teo.} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, exp.} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
EBiB	80	24	6	1.3	1.6	1.77
	100	16	62	12.9	19.6	1.22

Los porcentajes de conversión fueron calculados por el método gravimétrico.

Los resultados de la tabla 10 muestran claramente el efecto que la temperatura ejerce sobre la rapidez de polimerización. Aún cuando no se tiene una cinética detallada de la reacción, los productos obtenidos muestran carácter controlado, debido a que los pesos moleculares aumentaron y la polidispersidad disminuyó con la conversión

5.3. Polimerización de MMA

Los resultados obtenidos para la polimerización de MMA utilizando los complejos C₁, C₂ y C₃ se muestran en las tablas 11, 12, 13 y 14. También, se muestran las gráficas de distribución molecular de los productos caracterizados mediante GPC (Gráficas 16, 17 y 18).

Tabla 11. Polimerizaciones de MMA en masa utilizando el complejo C₁.

Iniciador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% de conv.	$M_{n, teó} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, exp.} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
EBiB	60	6	4	-	-	-
EBiB	80	24	7	1.36	3.3	1.07
BEB	80	24	5	-	-	-
BEB	80	44	5	-	-	-
EBiB	100	24	7	1.48	3.2	1.04
¹ EBiB	100	20	10	-	-	-
² EBiB	100	6	2	-	-	-
³ EBiB	100	20	7	-	-	-

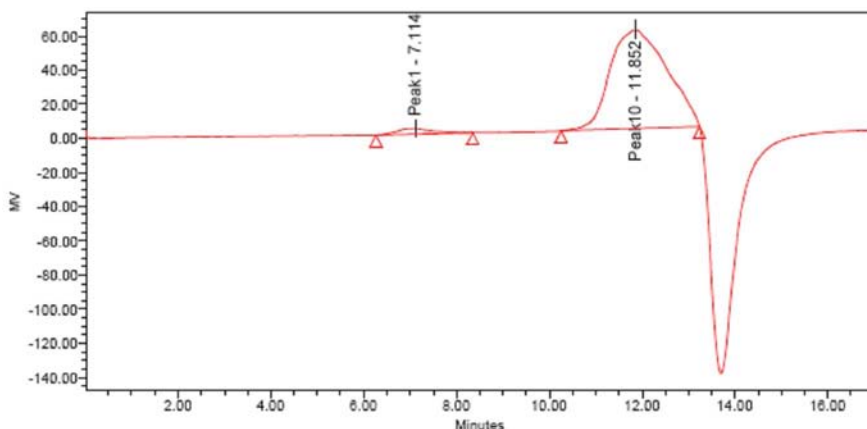
¹Polimerización utilizando aditivo, Al(*i*OPr)₃, relación Monómero/Iniciador/Complejo/Aditivo=200/1/1/1

²Polimerización en solución con anisol.

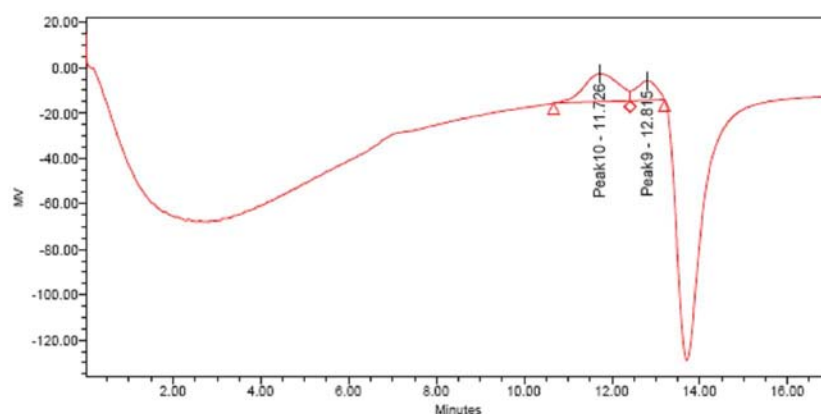
³Relación Monómero/Iniciador/Complejo de 200/1/0.5.

Los porcentajes de conversión fueron calculados por el método gravimétrico.

Como se puede apreciar en la tabla 11 y 13, no se pudo determinar el peso molecular experimental en número ni el índice de polidispersidad debido al bajo % de conversión obtenido.



Gráfica 16. Curva de distribución de la masa molecular promedio obtenido mediante GPC para la polimerización de MMA en masa con el complejo C₁ a 80 °C y EBiB como iniciador.



Gráfica 17. Curva de distribución de la masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de MMA en masa con el complejo C_1 a 100 °C y EB*i*B como iniciador.

La rapidez de polimerización utilizando el complejo C_1 fue muy lenta y no cambió significativamente con la variación de la temperatura, iniciador ó variando la concentración del complejo. Se obtuvieron bajas conversiones a tiempos de reacción considerables (24 y 44 h). Los valores obtenidos para $M_{n, exp}$ fueron bajos y su valor es aproximadamente el doble de los valores calculados.

Cuando se utilizó el aditivo, $Al(iOPr)_3$ la rapidez de polimerización aumentó, pero no lo suficiente como para obtener conversiones significativas ($\geq 10\%$). Para la polimerización en solución la rapidez de polimerización fue la más baja de todas y con ello la conversión obtenida fue baja, esto fue causado por la disminución de la concentración del monómero.

Tabla 12. Polimerización de MMA en masa utilizando el complejo C_2 a 80°C.

Iniciador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% de conv.
EB <i>i</i> B	80	24	5
BEB	80	24	5

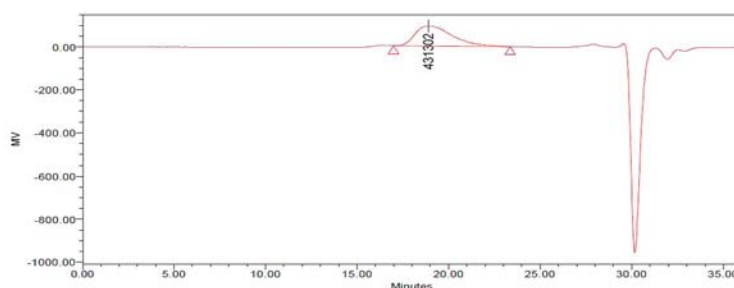
Los porcentajes de conversión fueron calculados por el método gravimétrico.

La rapidez de polimerización utilizando el complejo C_2 es lenta, casi nula; las conversiones obtenidas son bajas y no cambian significativamente con la variación del iniciador

Tabla 13. Polimerizaciones de MMA en masa utilizando el complejo C_3 .

Iniciador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% de conv.	$M_{n, teó} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, exp.} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
EB <i>i</i> B	80	24	4	-	-	-
EB <i>i</i> B	100	20	4	-	-	-
EB <i>i</i> B	100	24	5	-	-	-
¹ EB <i>i</i> B	100	4	29	5.8	219	2.074

¹Polimerización utilizando aditivo, $Al(iOPr)_3$, relación Monómero/Iniciador/Complejo/Aditivo=200/1/1/1



Gráfica 18. Curva de distribución de la masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de MMA a 100 °C utilizando el complejo C₃, Al(*i*OPr)₃ y EB*i*B como iniciador.

Al utilizar el complejo C₃ no se observó un comportamiento diferente al presentado con los complejos C₁ y C₂, no hubo cambios significativos en el valor de las conversiones al variar la temperatura, pero cuando se utilizó Al(*i*OPr)₃ y el complejo C₃ la reacción de polimerización se llevó a cabo a una rapidez de polimerización mayor y por consecuencia se tiene un pobre control sobre el peso molecular, ya que los valores teóricos son menores que los obtenidos experimentalmente y las polidispersidades son altas.

Por último se llevó a cabo la polimerización de MMA con el complejo C₄ para determinar el efecto de los complejos C₁ y C₂ con ligantes sustituidos en las polimerizaciones realizadas, los resultados obtenidos se muestra en la tabla 14.

Tabla 14. Polimerizaciones de MMA en masa utilizando el complejo C₄ a 100 °C.

Iniciador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% de conv.	$M_{n, teó} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, exp.} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
EB <i>i</i> B	100	24	8	-	-	-

Los resultados obtenidos no dan la pauta para explicar la influencia de los complejos con ligantes bidentados, C₁ y C₂, sobre las reacciones de polimerización realizadas, ya que el comportamiento presentado en las polimerizaciones realizadas con el complejo C₄ son similares a las obtenidas con los complejos C₁, C₂ y C₃, las conversiones obtenidas fueron bajas.

5.4. Polimerización de BA

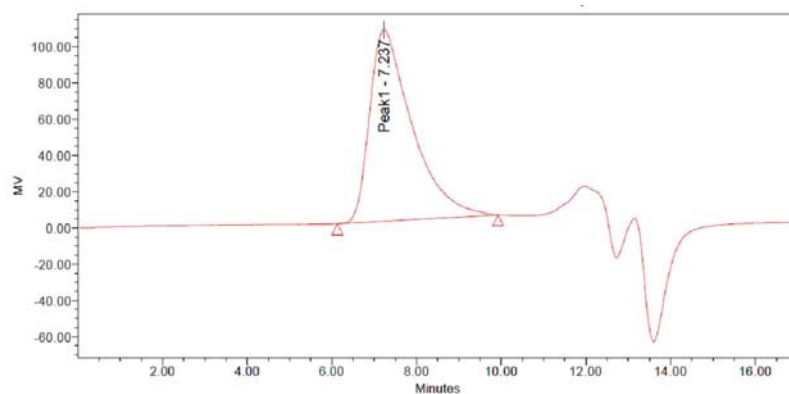
En la tabla 15 se muestran las conversiones y pesos moleculares teóricos al utilizar los complejos C₁ y C₃, variando el iniciador y la temperatura. Para los productos obtenidos con el complejo C₃ se determinó el peso molecular experimental y PDI, además, se muestra su cromatograma obtenido mediante GPC (Gráfica 18).

Tabla 15. Polimerización de BA en masa con los complejos C₁ y C₃.

Complejo	Iniciador	Temp. (°C)	Tiempo (h)	% de conv.	$M_{n, teó} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, exp} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
C ₁	EB <i>i</i> B	60	12	2.5	-	-	-
	BEB	100	12	3	-	-	-
C ₃	EB <i>i</i> B	100	12	5	-	-	-
	¹ EB <i>i</i> B	100	3	28	7.2	228	1.87

¹Polimerización utilizando aditivo, Al(*i*OPr)₃, relación Monómero/Iniciador/Complejo/Aditivo=200/1/1/1
Los porcentajes de conversión fueron calculados por el método gravimétrico.

Las polimerizaciones de BA se realizaron para comparar el comportamiento de los complejos C_1 y C_3 con el monómero que presenta la velocidad de polimerización más alta vía radicales libres. Para el complejo C_1 no se observaron conversiones significativas con la variación del iniciador ó la temperatura. Los pesos moleculares para este complejo fueron bajos y muy cercanos a los calculados. Al utilizar el complejo C_3 el comportamiento fue igual al presentado con el complejo C_1 a $100\text{ }^\circ\text{C}$, pero cuando se utilizó el aditivo la rapidez de polimerización aumentó en gran medida y se obtuvieron conversiones significativas en tiempos de reacción cortos (28% en 3 h), pero con un pobre control sobre el peso molecular; los valores de $M_{n, \text{exp}}$ son muy grandes en comparación a los calculados.



Gráfica 19. Curva de distribución de la masa molecular promedio mediante GPC para la polimerización de BA a $100\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando el complejo C_3 , $\text{Al}(i\text{OPr})_3$ y EBiB como iniciador.

Capítulo VI
CONCLUSIONES

Del presente trabajo se concluye lo siguiente:

En el presente trabajo se sintetizaron los complejos de Ru(II) con ligantes de phen, bipy, y bipy sustituidos con grupos *Me* y *t*-Bu, $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$, $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-phpy})(\text{bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-phpy})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-phpy})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$. Estos complejos son muy estables a temperatura ambiente y pueden ser almacenados al aire durante largos periodos de tiempo sin sufrir cambios estructurales.

Los complejos sintetizados con ligantes no sustituidos tienen solubilidad limitada en disolventes orgánicos polares.

Los complejos sintetizados con bipy sustituidos son solubles en disolventes orgánicos polares a temperatura ambiente.

Al utilizar los complejos de bipy sustituidos, no se observaron buenos rendimientos de polimerización para St a temperaturas menores de 100 °C y para MMA las polimerizaciones fueron casi nulas a 100 °C y temperaturas menores.

Las polimerizaciones de St con los complejos de bipy sustituidos a 100 °C fueron realizadas a manera de verificar su comportamiento, los resultados obtenidos son similares a los reportados en la referencia 32. El aporte que se hizo consistió en el cambio de la temperatura en el sistema de reacción.

Las polimerizaciones de St a 100 °C muestran características controladas debido al comportamiento del peso molecular, aumentó con la conversión y los PDI fueron bajos, el control fue mejor con el complejo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-phpy})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$.

Los rendimientos de polimerización de MMA obtenidos con los complejos $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$, $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ fueron bajos y no cambiaron significativamente con la variación de la temperatura o el tipo de iniciador. Las conversiones obtenidas en estos casos estuvieron en el rango de 5-8 en tiempos de reacción largos, estos resultados no permitieron realizar un estudio cinético detallado. Sin embargo, los pesos moleculares y el PDI que se lograron determinar mediante GPC fueron cercanos a los teóricos.

Los pesos moleculares bajos y tiempos de reacción grandes presentados al utilizar los complejos con ligantes sustituidos indican que el mecanismo de polimerización es diferente al mecanismo radicalico convencional.

La polimerización de MMA al utilizar el complejo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$ mostró que la rapidez de reacción es baja a 80 y 100°C.

Al agregar el aditivo $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ en la polimerización de MMA y el complejo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$ para generar las especies activas la rapidez de reacción aumentó y se obtuvo polímero de alto peso molecular, característica presentada en una polimerización por radicales libres.

Al utilizar los complejos $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$ en la polimerización de BA los rendimientos de polimerización fueron bajos.

Para determinar el mecanismo de polimerización que se presenta al utilizar los complejos sintetizados se necesitan estudios más detallados.

Bibliografía

1. Rudin, A., *The elements of Polymer Science and Engineering*, (2^a Edition), Academic Press, CA, 1999.
2. Morrison, R.T. and R.N. Boyd, *Organic chemistry*, 6th Edition, Prentice Hall, New Jersey, 1992.
3. Huheey, J.E., E.A. Keiter, and R.L. Keiter, *Química inorgánica: principios de estructura y reactividad*. 4^a Edición, Harla, México, 1997.
4. Odian, G., *Principles of polymerization*, 4th Edition., John Wiley and Sons, New York, 1991.
5. Chandrasekhar, V., *Inorganic and Organometallic Polymers*, Springer, Alemania, 2005.
6. Matyjaszewski, K.; A. Braunecker, W., *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives*, *Polymer Science*, Vol. 32, pp. 93-146, 2007.
7. Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Atom Transfer Radical Polymerization*, *Chem. Ver.* 2001, 101, 2921-2990
8. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5614.
9. Matyjaszewski, K.; Wang, J. S. WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5,-763,548.
10. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1995, 28, 7901.
11. Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules* 1995, 28, 7970.
12. Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Greszta, D.; Patten, T. E.; Wang, J.-s.; Xia, J. WO Pat. 9718247, U.S. Pat. 5, 807-937.
13. Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Nakagawa, Y.; Jo, S. M. WO Pat. 9801480, U.S. Pat. 5, 789,487.
14. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* 1998, 10, 901.
15. Matyjaszewski, K. *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 3095.
16. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Acc. Chem. Res.* 1999, 32, 895.
17. Fischer, H. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 1885
18. Ryabov, A. D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg Chem* 2001, 40, 6529–6532.
19. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1995, 28, 1721.
20. Ceron-Camacho, R.; Morales-Morales, D.; Hernandez, S.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A. D. *Inorg Chem* 2008, 47, 4988–4995.
21. Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R.; Estevez, H.; Alexandrova, L.; Fisher, A.; Pfeffer, M. *Inorg Chem* 2005, 44, 1626–1634.
22. Percec, V.; Asandei, A. D.; Asgarzadeh, F.; Bera, T. K.; Barboiu, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 3839.
23. Wang, G. L.; Hu, C. P.; Ying, S. K. *Polymer* 1999, 40, 2167.
24. Kickelbick, G.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 20, 341.
25. Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda *Macromolecules* 1996, 29, 3665.
26. Wang, X. S.; Armes, S. P. *Macromolecules* 2000, 33, 6640.
27. Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 674.
28. Haddleton, D. M.; Martin, C. C.; Dana, B. H.; Duncalf, D. J.; Heming, A. M.; Kukulj, D.; Shooter, A. J. *Macromolecules* 1999, 32, 2110.
29. Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H.-J. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 305.
30. Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Acta Polym.* 1997, 48, 169.
31. Matyjaszewski, K.; Pintauer, T.; Gaynor, S. *Macromolecules* 2000, 33, 1476.
32. Aguilar-Lugo, C; Le Lagadec, R.; D. Ryabov, A; Cedillo Valverde, G; López Morales, S. Alexandrova, L. *Inorg Chem* 2009, 47, 3814–3828.