

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO I

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE CROMO BASADOS EN LIGANDOS TRIS(PIRAZOLIL METIL)AMINA. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS HACIA LA POLIMERIZACIÓN DE NORBORNENO.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Guevara Boada,
Gustavo José.
para optar al Título
de Ingeniero Químico.

Caracas, 2006.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO I

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE CROMO BASADOS EN LIGANDOS TRIS(PIRAZOLIL METIL)AMINA. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS HACIA LA POLIMERIZACIÓN DE NORBORNENO.

Tutor Académico: Dra. Carmen Albano (UCV).

Tutor Industrial: Dr. Arquímedes Karam (IVIC).

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Guevara Boada.,
Gustavo José.
para optar al Título
de Ingeniero Químico.

Caracas, 2006.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE ESQUEMAS DE REACCIÓN	viii
ÍNDICE DE TABLAS	ix
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	x
1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.1 Introducción	1
1.2 Planteamiento del Problema	2
1.3 Objetivos	3
1.3.1 General	3
1.3.2 Específicos	3
2. MARCO REFERENCIAL	5
2.1. La Especie Activa	5
2.2. Estructura y Función del Co-catalizador en la Polimerización de Olefinas.	6
2.3. El Ligando y su Importancia dentro de la Polimerización de Olefinas.	7
2.3.1. Ligandos Tris Pirazolil Metil Amina	10
2.4. Polimerización del Norborneno	14
2.4.1. Norborneno	14
2.4.2. Vías de Polimerización del Norborneno.	15
2.4.2.1. Polimerización por Metástasis de Apertura del Anillo (ROMP).	18
2.4.2.2. Polimerización Catiónica ó de Radical Libre	27
2.4.2.3. Polimerización Vinílica ó de Adición.	28
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	45
3.1 Materiales y Reactivos	45
3.1.1 Gases	45
3.1.2 Solventes	45
3.1.3 Reactivos	45

3.2	Equipos	46
3.2.1	Equipos de Laboratorio	46
3.2.2	Equipos Instrumentales	46
3.3	Procedimiento Experimental	46
3.3.1	Secado de Solventes	46
3.3.2	Purificación de los Gases	47
3.3.3	Purificación del Monómero	47
3.3.4	Manipulación de los Reactivos	48
3.3.5	Síntesis de los Ligandos	49
3.3.5.1	Síntesis del Ligando Tris(Pirazolil Metil)Amina (TPz ^H mA):	49
3.3.5.2	Síntesis del Ligando Tris(3,5-Dimetil Pirazolil Metil)Amina (TPz ^{Me} mA):	50
3.3.5.3	Síntesis del Ligando Tris(3,4,5-Trimetil Pirazolil Metil)Amina (TPz ^{Tme} mA):	50
3.3.5.4	Síntesis del Ligando Tris(3-fenil Pirazolil Metil)Amina (TPz ^{Ph} mA): ...	51
3.3.6	Síntesis de los Complejos de Metales de Transición	51
3.3.6.1	Tris(Pirazolil Metil)Amina de Cromo (III) Tricloruro (TPzmACrCl ₃):	52
3.3.6.2	Tris(3,5-Dimetil Pirazolil Metil)Amina de Cromo (III) Tricloruro (TPz ^{Me} mACrCl ₃):	52
3.3.6.3	Tris(3,4,5-Trimetil Pirazolil Metil)Amina de Cromo (III) Tricloruro (TPz ^{Tme} mACrCl ₃):	52
3.3.6.4	Tris(3-Fenil Pirazolil Metil)Amina de Cromo (III) Tricloruro (TPz ^{Ph} mACrCl ₃):	53
3.3.7	Montaje del Sistema de Reacción	53
3.3.8	Pruebas de Polimerización	54
3.3.8.1	Preparación del Material para la Entrada en Caja Seca:	54
3.3.8.2	Manipulación en la Caja Seca:	55
3.3.8.3	Polimerización:	55
3.3.8.4	Tratamiento del Producto de Polimerización:	56
3.3.9	Pruebas de Caracterización	56

3.3.9.1	Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR):.....	56
3.3.9.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):	57
3.3.9.3	Análisis Termogravimétrico (TGA):.....	58
3.3.9.4	Espectrometría de Masas (FAB-MS):	59
3.3.9.5	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹ H) y Carbono (RMN ¹³ C):.....	59
3.3.9.6	Análisis Elemental:.....	60
3.3.9.7	Punto de Fusión:.....	61
3.3.9.8.	Viscosimetría:.....	61
3.3.9.8.1	Peso Molecular Viscosimétrico (M _v):.....	61
BIBLIOGRAFÍA.....		63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Rutas para Generar la Especie Activa.....	5
Figura 2: Estructuras Propuestas del MAO.....	7
Figura 3: Control sobre el Número de Coordinación para Complejos de Cromo....	8
Figura 4: Control sobre la Geometría del Ligando.....	8
Figura 5: Estado de Oxidación de Diferentes Complejos de Titanio.....	9
Figura 6: Control sobre la Estereoselectividad.....	9
Figura 7: Estructura de los Ligandos a) Tris(pirazolil metil)amina (TP ^H zmA), b) Tris(3,5-dimetil pirazolil metil)amina (TPz ^{Me} mA).....	10
Figura 8: Complejo [Co(tris(1-pirazolil metil)amina)Cl ⁺]BPh ₄	11
Figura 9: a) Complejo [(Acetato)(agua)(Tris(3.5-dimetil pirazolil metil)amina)cobalto(II)]Perclorato. b) Complejo [(Acetato)(Tris(3.5-dimetil pirazolil metil)amina)cobalto(II)]Perclorato.....	12
Figura 10: a) Complejo [Co(Tris(3.5-dimetil-1-pirazolil metil)amina)X]BPh ₄ (X: Cl, Br, I) b) Complejo [M(Tris(3.5-dimetil-1-pirazolil metil)amina)X]BPh ₄ (X: Cl, Br; M: Fe, Ni).....	12
Figura 11: Complejo [Rh(Tris(3.5-dimetil-1-pirazolil metil)amina)Cod]BF ₄	13
Figura 12: Estructura Molecular del Norborneno.....	14
Figura 13: Complejos bis(acetonitrilo) de Molibdeno y Tungsteno.....	20
Figura 14: Polinorborneno con Apertura del Doble Enlace y del Anillo.....	21
Figura 15: Ligandos Nitrogenados con Centros Metálicos de Cobalto.....	22
Figura 16: Complejos de Vanadio.....	23
Figura 17: Catalizadores de Ti Empleados en la Polimerización ROMP del Norborneno.....	24
Figura 18: Catalizador [Cp*TiMe ₂][MeB(C ₆ F ₅) ₃].....	25
Figura 19: Catalizadores Titanocenos Diclorados.....	26
Figura 20: Complejos Vinílicos de Rutenio.....	26
Figura 21: Complejos de Cobre con Ligandos Nitrogenados.....	30
Figura 22: Complejos de Cobre Empleados en la Polimerización Vinílica del Norborneno.....	31
Figura 23: Catalizadores Homogéneos Basados en Cromo(III).....	32
Figura 24: Complejos M(1,3-C ₃ H ₃ (SiMe ₃) ₂) (M = Cr, Fe, Ni, Co).....	32
Figura 25: Copolímero Etileno/Norborneno.....	33
Figura 26: Complejos de Cobalto con Derivados de Terpiridina.....	34
Figura 27: Complejos Dinucleares Diiminos Diclorados de Níquel.....	35
Figura 28: Complejos Neutros de Salicilaldiminato Níquel(II).....	36
Figura 29: Catalizadores del Tipo Bis-[N-(metil sustituido)-salicilideneiminato]níquel.....	37

Figura 30: Complejos de Níquel Empleados en la Homopolimerización del Norborneno.....	38
Figura 31: Catalizadores de Níquel con Ligandos Nitrogenados y Oxigenados....	39
Figura 32: Catalizadores Neutros de Níquel Propuestos por Eisen.....	40
Figura 33: Precursores Catalíticos del Tipo Bis(salicilaldiminato)níquel(II).	43
Figura 34: Otros Complejos de Ni(II) Empleados en la Polimerización Vinílica del Norborneno.	44
Figura 35: Sistema de Secado de los Solventes.	47
Figura 36: Esquema de una Línea de Vacío / N ₂	48
Figura 37: Esquema del Sistema de Reacción.....	54

ÍNDICE DE ESQUEMAS DE REACCIÓN

Esquema 1: Reacción de Diles-Alder para Síntesis de Norborneno.	15
Esquema 2: Mecanismos de Polimerización del Norborneno.	17
Esquema 3: Mecanismo de Polimerización ROMP del Norborneno Empleando Complejos Mo y W.	20
Esquema 4: Mecanismo de Ivin.	21
Esquema 5: Mecanismo Propuesto por Truett, Johnson, Robinson y Montague. ...	24
Esquema 6: Centros Metálicos Usados en la Polimerización por Coordinación del Norborneno.	29
Esquema 7: Mecanismo de Coordinación para la Polimerización del Norborneno Propuesto por Wu.	41
Esquema 8: Síntesis de los Ligando Tris(R-pirazolil metil)amina.	49
Esquema 9: Síntesis de Complejos de Cromo Basados en Ligandos Tris(R- pirazolil metil)amina.	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades Físicas del Norborneno. 14

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

PNB	Polinorborno
T _g	Temperatura de Transición Vítrea
M_n	Peso Molecular
M_w / M_n	Polidispersidad
T _f	Temperatura de Fusión
T _C	Temperatura de Cristalización
ΔH_f	Entalpía de Fusión
ΔH_C	Entalpía de Cristalización
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidad
PEBD	Polietileno de Baja Densidad
PELBD	Polietileno Lineal de Baja Densidad
T _{amb}	Temperatura Ambiente
Z-N	Ziegler-Natta
MAO	Metilaluminóxano
MMAO	Metilaluminóxano Modificado
P-MAO	Polimetilaluminóxano
d-MAO	Metilaluminóxano seco
EAO	Etilaluminóxano
IBAO	isobutilaluminóxano
TMA	Trimetilaluminio
TEA	Trietilaluminio
TIBA	Tri-isobutilaluminóxano
ROMP	Polimerización por Metástasis de Apertura del Anillo
TGA	Análisis Termogravimétrico

DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
RMN	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrónica de Rayos X
FAB-MS	Espectrometría de Masas
GPC	Cromatografía de Permeación de Geles
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo
EPR	Resonancia Nuclear Paramagnética
UV	Espectrometría UV/Visible (UV)
M_v	Peso Molecular Viscosimétrico

1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.

1.1 Introducción.

En el mundo moderno, el creciente desarrollo científico ha permitido satisfacer la demanda por materiales poliméricos con propiedades físicas especiales altamente competitivos en el mercado nacional e internacional. Un ejemplo típico de estos novedosos materiales es el polinorborneno (PNB), poliolefina de elevado interés industrial que exhibe propiedades únicas y muy interesantes que le han permitido tener aplicación en diversas áreas como la construcción, electrónica y transporte.

La miniaturización acompañada de altos rendimientos en los dispositivos electrónicos, la necesidad por mayores velocidades y plásticos ópticos para almacenamiento de información, y el desarrollo de componentes de automóviles más resistentes ha creado una gran demanda por esta poliolefina. En general, el polinorborneno posee una alta resistencia química, buena resistencia a la radiación UV, baja constante dieléctrica y elevada temperatura de transición vítrea. Películas orgánicas a base de polinorbornenos han sido desarrolladas incorporándose nuevas propiedades como buena adherencia a una variedad de películas y sustratos, estabilidad térmica, alta deformación a la ruptura y baja tensión.

La tendencia mundial es hacia el estudio de familias de ligandos y complejos que sean selectivos, altamente activos, que puedan tolerar una amplia gama de grupos funcionales y que sean capaces de polimerizar el norborneno con altos rendimientos y propiedades físicas controlables por lo que muchos investigadores e instituciones alrededor del mundo se han involucrado en esta búsqueda, que al parecer está muy lejos de terminar.

La importancia de este estudio se debe a que con él se busca obtener sistemas catalíticos activos hacia la polimerización del norborneno. Igualmente, se debe resaltar que los sistemas propuestos en este trabajo de investigación no han sido reseñados previamente en polimerización del norborneno, sin embargo, como antecedente se han generado sistemas catalíticos basados en la familia de los tris(pirazolil)boratos arrojando resultados muy prometedores.

1.2 Planteamiento del Problema.

Con el transcurrir de los años, la industria de fabricación de plásticos ha diversificado enormemente su volumen de producción al incorporar novedosos y versátiles materiales que ofrecen numerosas ventajas y aplicaciones en áreas como la construcción, el transporte y la electrónica.

Actualmente, uno de estos materiales es el polinorborneno, poliolefina de elevado interés industrial que se obtiene a través de la polimerización catalizada y controlada del norborneno. Este proceso catalítico le confiere propiedades específicas asociadas a la cristalinidad, peso molecular, resistencia mecánica y térmica, densidad, entre otras.

En vista de la creciente importancia de esta poliolefina en el mercado mundial, los estudios científicos profundos no se han hecho esperar, a tal punto que hoy en día se han probado múltiples sistemas catalíticos obteniéndose excelentes resultados. Igualmente, con estos estudios se ha tratado de aplicar catalizadores ampliamente probados en otros monómeros, tal es el caso de los complejos con metales de transición que contienen ligandos del tipo tris(pirazolil metil)amina. En general, pocos esfuerzos han sido dedicados al estudio y aplicación de estos complejos lo cual incentiva su investigación abriendo la posibilidad de encontrar nuevas y mejores estructuras.

En este punto se plantea el actual trabajo especial de grado, el cual tiene como objetivo principal evaluar si los complejos de cromo basados en ligandos tris(pirazolil metil)amina, presentan actividad catalítica hacia la polimerización del norborneno y con esto dar respuesta a una pregunta tan elemental como ¿serán la actividad catalítica y las propiedades del polímero resultante función de la estructura del catalizador?. Esta investigación se desarrollará en el Laboratorio de Polímeros del IVIC, donde se sintetizaron y caracterizaron los ligandos y complejos, se evaluarán su potencial catalítico para luego efectuar una caracterización de los polímeros obtenidos.

1.3 Objetivos.

Para la realización de esta investigación se consideran los siguientes objetivos:

1.3.1 General.

- Síntesis y caracterización de complejos de cromo basados en ligandos tris(pirazolil metil)amina. Evaluación de su potencial catalítico hacia la polimerización de norborneno.

1.3.2 Específicos.

- Sintetizar los ligandos tris(pirazolil metil)amina, tris(3,5-dimetil pirazolil metil)amina, tris(3-fenil pirazolil metil)amina y tris(3,4,5-trimetil pirazolil metil)amina y caracterizarlos mediante las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo, Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , Espectrometría de Masa, Análisis Elemental y Punto de Fusión.
- Sintetizar los complejos de cromo (Cr) con los ligandos tris(R-pirazolil metil)amina, y caracterizarlos mediante las técnicas de Espectroscopía de

Fotoemisión de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X de Monocristal, Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , Espectrometría de Masa (FAB), Análisis Elemental.

- Evaluar el potencial catalítico de los complejos sintetizados, activados con metilaluminoxano (MAO), hacia la polimerización de norborneno.
- Optimizar las variables de proceso, tales como: temperatura (25 – 55)°C, relación aluminio/metal (500 – 2000) y la cantidad de monómero (3 – 6)g en la síntesis polimérica estudiando la influencia de las mismas sobre el proceso de polimerización.
- Caracterizar los polímeros obtenidos mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopía de Infrarrojo, Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C y viscosimetría.
- Estudiar el efecto estérico y electrónico de los ligandos tris(R-pirazolil metil)amina sobre el centro metálico y la influencia de éste sobre el proceso de polimerización de norborneno.

2. MARCO REFERENCIAL.

2.1. La Especie Activa.

En la actualidad, es posible comprender el mecanismo a través del cual nuevos materiales poliméricos pueden ser sintetizados a partir de precursores catalíticos que básicamente son complejos de coordinación formados por una combinación ligando - metal. El ligando (L_n) representa a las especies que conforman la esfera de coordinación en el complejo y el metal (M) a la especie catiónica metálica tendiente a captar electrones. Siempre es necesario el uso de un cocatalizador para generar la especie activa que es la responsable del proceso catalítico, esta especie es del tipo alquil-catiónica insaturada coordinativamente $[L_nMR]^+$ y estabilizada por varios ligandos. Para generar la especie activa existen varios métodos; tres de estas rutas son mostradas a continuación:

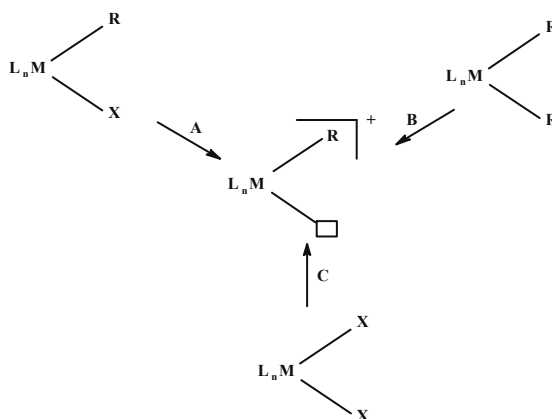


Figura 1: Rutas para Generar la Especie Activa.

En el mecanismo “A” (*Figura 1*) ocurre la abstracción de un ligando aniónico (haluro X^-) en un complejo organometálico ó de coordinación llamado precatalizador y su sustitución por un anión “no coordinante” con eliminación de una sal. Los

reactivos comúnmente empleados son: $\text{Na}[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)_4]$, y sales de plata del tipo: AgBF_4 , $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$. El mecanismo “B” consiste en la abstracción de un ligando alquílico del complejo utilizando reactivos boratos del tipo: $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, etc¹. El mecanismo “C” es una combinación de los dos anteriores, en el que inicialmente se produce un proceso de abstracción seguido de un proceso de alquilación en el complejo precatalizador. Estos procesos pueden llevarse a cabo por el tratamiento del dihaluro precatalizador con una especie alquilante y luego con un agente abstractor. Existen reactivos que pueden realizar ambos procesos, por ejemplo, los haluros de alquil-aluminio (Et_2AlCl) y especialmente los aluminóxanos, tales como, el metilaluminóxano (MAO)¹.

2.2. Estructura y Función del Co-catalizador en la Polimerización de Olefinas.

El término co-catalizador comúnmente se emplea al momento de referirse a un compuesto que interactúa química y electrostáticamente con el precursor catalítico para generar la especie activa o catalizador responsable de que la polimerización ocurra.

Los primeros agentes activantes usados en la polimerización de olefinas fueron los compuestos de alquilaluminio, que incluían a los trialquilaluminio y los cloruro alquilaluminio los cuales eran componentes importantes de la catálisis heterogénea clásica en la polimerización con catalizadores Z-N. A principios de los 60, se demostró que los alquilaluminóxanos eran activos hacia la polimerización de monómeros tales como oxiranos. Estos aluminóxanos, son componentes oligoméricos constituidos por sub-unidades- $\text{Al}(\text{R})\text{-O}$ -².

De toda esta familia, el cocatalizador más empleado es el metilaluminóxano $[-\text{Al}(\text{Me})-\text{O}-]_n$ (MAO) el cual fue descubierto en 1977 por Kaminsky en

Hamburg-Alemania y se obtiene por hidrólisis controlada del trimetilaluminio (TMA) con sub-unidades n entre 5 y 20. Estos proporcionan catalizadores altamente activos para la polimerización de etileno, propileno, y olefinas de cadena larga cuando son combinados con metallocenos del grupo 4².

Algunas de las estructuras propuestas en la bibliografía se observan en la *Figura 2*, algunas son cadenas lineales en una dimensión (1), anillos cíclicos (2) ó estructuras bidimensionales con tres átomos de aluminio (3), existen otras estructuras tridimensionales que han sido propuestas a partir de estudios cristalográficos y estudios de RMN ¹H, de fórmula general $[Al_4O_3(Me)_6]_4$. Sin embargo, aún se continúan realizando estudios para dilucidar y confirmar estos resultados. El peso molecular del MAO ha sido determinado crioscópicamente en benceno, y tiene valores entre 1000 y 1500 g/mol.

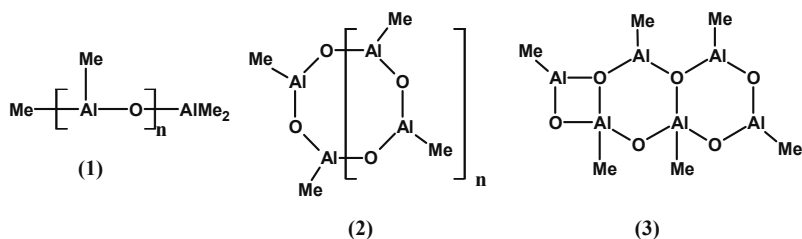


Figura 2: Estructuras Propuestas del MAO.

2.3. El Ligando y su Importancia dentro de la Polimerización de Olefinas.

Estudios realizados en complejos metalocénicos han demostrado como pequeñas modificaciones en la arquitectura de los ligandos determinan el potencial catalítico de los complejos y las características del producto³. En general, las propiedades del complejo son funciones del enlace que se establece entre el ligando y el ión metálico. En los complejos de coordinación, el ligando se encarga de:

- Controlar el número de coordinación del metal: Éste viene dado por el número de enlaces que se establecen entre el ligando y el centro metálico. Su efecto sobre el proceso catalítico está relacionado con el mayor ó menor carácter electrofílico de la especie catalíticamente activa. En la *Figura 3* se pueden observar dos complejos de cromo, en los cuales, el metal muestra un número de coordinación de cuatro para el complejo (a) y un número de coordinación de seis para el (b).

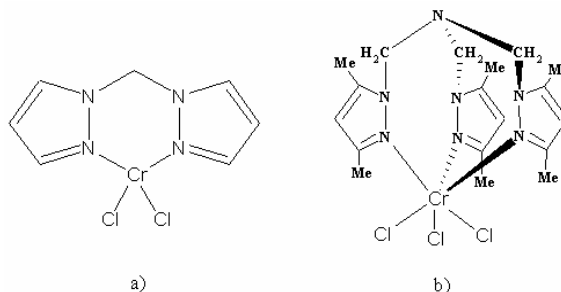


Figura 3: Control sobre el Número de Coordinación para Complejos de Cromo.

- Controlar la geometría de coordinación del metal: Esta dependerá del número y tipo de ligandos coordinados al centro metálico. La geometría del ligando controla la geometría del complejo precatalizador, y por lo tanto, la coordinación de las olefinas hacia el centro metálico. Por ejemplo en la *Figura 4* se presenta el complejo α -diimínico de hierro (II) que posee una geometría tetraédrica (a), la cual se modifica a una geometría bipiramidal trigonal distorsionada (b) al emplear el ligando 2,6-bis(imino)piridina. El cambio de geometría lo convierte en un catalizador altamente activo hacia la polimerización de olefinas.

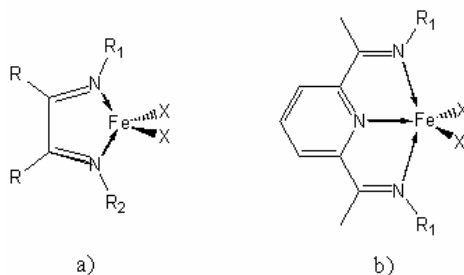


Figura 4: Control sobre la Geometría del Ligando.

- Controlar el estado de oxidación del metal: Éste dependerá de la naturaleza electrónica del ligando. En la *Figura 5* el complejo tricloro ciclopentadienilo de titanio (IV) (a) presenta un estado de oxidación +4, mientras que el complejo dicarbonilo bis-ciclopentadienilo de titanio (II) (b) exhibe un estado de oxidación +2. El estado de oxidación del centro metálico es un parámetro importante en catálisis, ya que el mismo precursor catalítico puede ser activo o no cuando se encuentra en un estado de oxidación determinado. Por ejemplo el tricloro ciclopentadienilo de titanio (IV) es usado comercialmente en la producción de poliestireno sindiotáctico, mientras que el complejo dicarbonilo bis-ciclopentadienilo de titanio (II) es inactivo en la polimerización de esta olefina⁴.

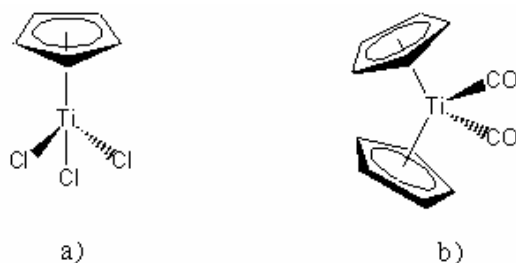


Figura 5: Estado de Oxidación de Diferentes Complejos de Titanio.

- Control sobre la estereo-selectividad del centro metálico. Dependiendo del efecto estérico del ligando, el centro metálico será más selectivo hacia la coordinación de olefinas con una estereoquímica definida. Por ejemplo en la *Figura 6* se aprecia como el centro metálico en (a) está menos protegido que en (b), debido a que en este último el impedimento estérico de los ligandos es mayor.

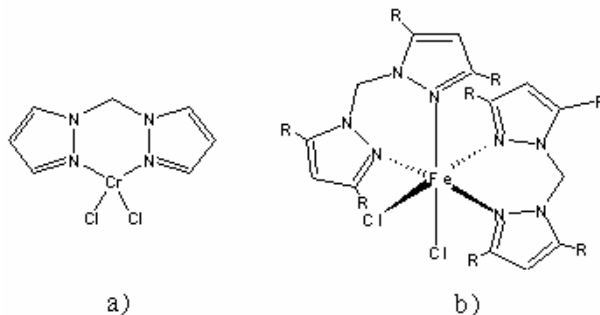


Figura 6: Control sobre la Estereoselectividad.

2.3.1. Ligandos Tris Pirazolil Metil Amina.

En lo concerniente a la familia de los ligandos tris(pirazolil metil) amina, se han logrado ciertos avances en la química de coordinación de los mismos, sin embargo no se ha reportado información sobre su aplicación en polimerización de olefinas. Estos ligandos, al igual que los poli(pirazolil)boratos y poli(pirazolil)metano son tripodales, pero potencialmente son ligandos tetradentados⁵.

Los ligandos tris(pirazolil metil)amina y tris(3,5-dimetil pirazolil metil)amina, forman parte de los diferentes tipos de compuestos poli(pirazolil)aminas sintetizados hasta la fecha. Los mismos tienen una configuración similar a la de los ligandos aniónicos poli(pirazolil)boratos y los ligandos neutros poli(pirazolil)metano¹, con la excepción de que los poli(pirazolil metil)amina poseen aparte del átomo de nitrógeno imínico del pirazol, el cual constituye el único átomo donador en los poli(pirazolil)borato y metano, un átomo de nitrógeno amino el cual podría ser ó no coordinante. Como consecuencia de la posible participación coordinante de este átomo y los tres átomos de nitrógeno pirazol, los ligandos tris(pirazolil metil)amina y tris(3,5-dimetil pirazolil metil)amina actúan como ligandos tetradentados de forma tripodal⁶ (Figura 7).

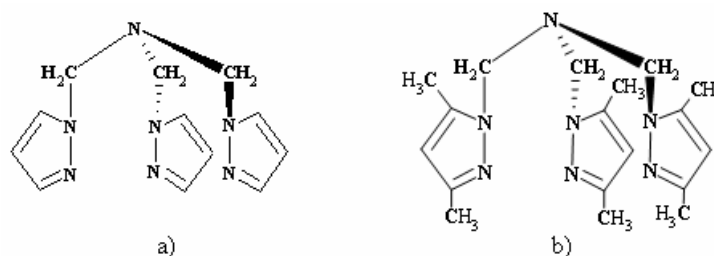


Figura 7: Estructura de los Ligandos a) Tris(pirazolil metil)amina (TP^HzMA), b) Tris(3,5-dimetil pirazolil metil)amina (TPZ^{Me}mA).

A diferencia de los ligandos tris(pirazolil)borato y tris(pirazolil)alcanos, los ligandos tris(pirazolil metil)amina han tenido menor aplicación en la síntesis de

complejos. Solamente se han logrado aislar pocos compuestos basados en cobalto, hierro, níquel, cobre, zinc y rodio.

En lo referente al cobalto, Yang⁶ reportó recientemente una estructura para el complejo catiónico $[\text{Co}(\text{tris}(\text{pirazolil metil})\text{amina})\text{Cl}]^+$ (Figura 8), la cual revela que el átomo de nitrógeno de la amina terciaria del ligando es débilmente coordinado al átomo de cobalto (II). En este complejo, el metal es pentacoordinado con una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada, la cual le permite disminuir los esfuerzos provocados por la coordinación del metal con el nitrógeno de la amina.

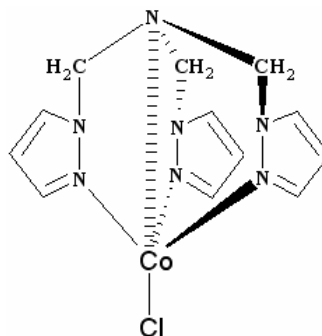


Figura 8: Complejo $[\text{Co}(\text{tris}(\text{1-pirazolil metil})\text{amina})\text{Cl}]^+\text{BPh}_4$.

La reacción del ligando tris(pirazolil metil)amina con nitrato de cobalto produce una geometría del tipo bipiramidal trigonal, la cual resulta ser inestable y origina la hidrólisis del complejo a bis(pirazolil metil)amina.

Driessen y colaboradores^{7,8} sintetizaron dos complejos de cobalto (Figura 9). La estructura del primer complejo resultó ser hexacoordinada con geometría de coordinación octaédrica con el nitrógeno de la amina y oxígeno del agua en posición axial. El cobalto se enlaza con el nitrógeno de la amina, los nitrógenos del pirazol, el oxígeno del agua y el oxígeno del ión acetato. Por su parte, la estructura del segundo complejo resultó ser pentacoordinada con geometría de coordinación bipiramidal trigonal. El cobalto se enlaza con el nitrógeno de la amina, los nitrógenos del pirazol, y el oxígeno del ión acetato.

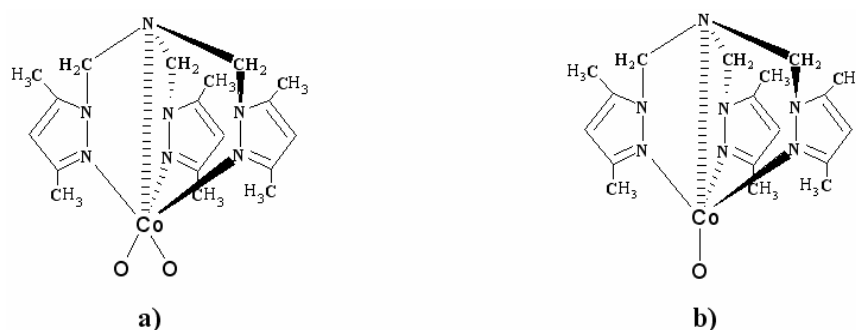


Figura 9: a) Complejo [(Acetato)(agua)(Tris(3.5-dimetil pirazolil metil)amina)cobalto(II)]Perclorato.
 b) Complejo [(Acetato)(Tris(3.5-dimetil pirazolil metil)amina)cobalto(II)]Perclorato.

Por otro lado, Mani y Scapacci¹, aislaron los complejos $[\text{Co}(\text{tris}(3.5\text{-dimetil pirazolil metil)amina})\text{X}]\text{BPh}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y $[\text{M}(\text{tris}(3.5\text{-dimetil pirazolil metil)amina})\text{X}]\text{BPh}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$), cuyas estructuras se muestran en la *Figura 10*. En el complejo de cobalto (*Figura 10a*) observaron que la geometría de coordinación era bipiramidal trigonal severamente distorsionada hacia un tetraedro, con el átomo de nitrógeno de la amina semicoordinante.

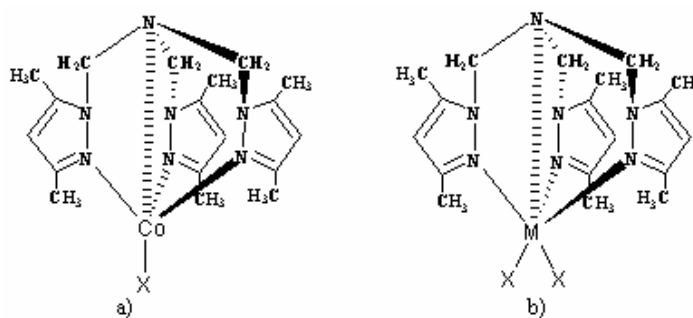


Figura 10: a) Complejo $[\text{Co}(\text{Tris}(3.5\text{-dimetil-1-pirazolil metil)amina})\text{X}]\text{BPh}_4$ ($\text{X}: \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
 b) Complejo $[\text{M}(\text{Tris}(3.5\text{-dimetil-1-pirazolil metil)amina})\text{X}]\text{BPh}_4$ ($\text{X}: \text{Cl}, \text{Br}; \text{M}: \text{Fe}, \text{Ni}$)

De igual manera, encontraron que para el hierro los complejos forman una estructura pentacoordinada bipiramidal trigonal (*Figura 10b*), mientras que para el níquel forman compuestos hexacoordinados con geometría octaédrica. Al igual que en los casos anteriores no se tiene ninguna referencia sobre su aplicación en polimerización de olefinas.

Zamora y colaboradores⁹ encontraron que el rodio, se enlaza solo a dos de las tres moléculas de pirazol y al nitrógeno de la amina terciaria, como se muestra en la *Figura 11*. Además demostraron que se puede formar un isómero en donde el rodio solo se enlaza a dos anillos pirazólicos y no se coordina con el nitrógeno de la amina.

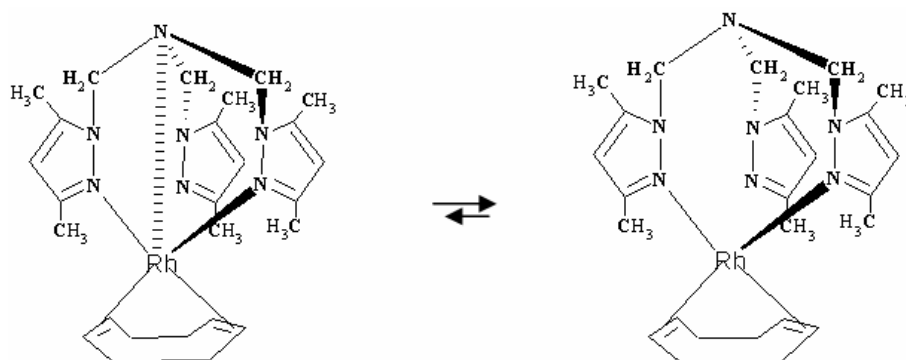


Figura 11: Complejo [Rh(Tris(3,5-dimetil-1-pirazolil metil)amina)Cod]BF₄.

Con las actuales tendencias de diseño de catalizadores, dirigidas hacia sistemas homogéneos de sitio único no metalocénicos, surgen nuevos sistemas catalíticos de titanio basados en ligandos 2,6-bis(amido)piridina, 2,6-bis(pirazolil)piridina, terpiridina, tris(pirazolil)metano, tris(pirazolil)borato; y de cromo basados en ligandos 2,6-bis(imino)piridina, terpiridina, quelatos pirrolylimina, tris(pirazolil)metano, y tris(pirazolil)borato entre otros. En la gran mayoría de los sistemas catalíticos estudiados se han obtenido que los complejos de titanio resultan ser más activos que los complejos de cromo¹⁰. En este punto resulta importante aclarar que este trabajo de investigación estará enfocado hacia una nueva familia de precursores catalíticos de cromo basados en los ligandos del tipo tris(pirazolil metil)amina y su estudio catalítico hacia la polimerización de norborneno. Esta familia de catalizadores ya ha sido probada con etileno, dando resultados positivos de polimerización, catalogándolos como precursores catalíticos de alta actividad¹.

2.4. Polimerización del Norborneno.

2.4.1. Norborneno.

El norborneno, norbornileno, norcamfeno o biciclo[2,2,1]hept-2-eno como también se le conoce es una olefina formada por un anillo ciclohexeno con un grupo metilo en posición *para* enlazado en forma de puente (Figura 12).

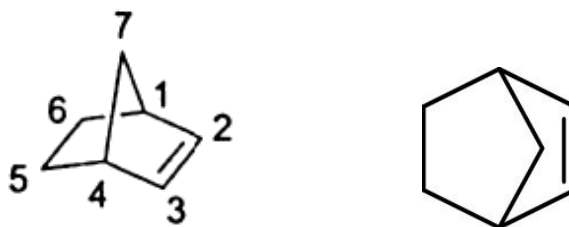


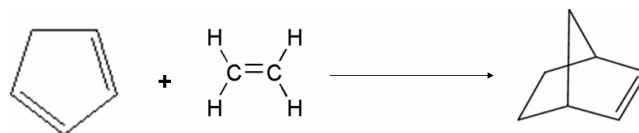
Figura 12: Estructura Molecular del Norborneno.

Básicamente, este monómero es sólido a temperatura ambiente (Tabla 1), con un olor muy penetrante y su molécula posee un doble enlace que induce la tensión y reactividad necesarias para que esta olefina cambie su estructura molecular básica incorporando nuevas moléculas y obteniéndose así, sistemas mucho más complejos.

Tabla 1: Propiedades Físicas del Norborneno.

Nombre Químico	Biciclo[2,2,1]-2-heptano
Fórmula Química	C_7H_{10}
Peso Molecular	94,16 g/mol
Punto de Fusión	44-46 °C
Punto de Ebullición	96 °C

Este monómero se obtiene industrialmente mediante la reacción de Diels-Alder (Esquema 1). A través de ésta un anillo ciclopentadieno y una molécula de etileno, dos hidrocarburos sencillos, reaccionan para formar una sustancia incolora y soluble en solventes muy comunes.



Esquema 1: Reacción de Diels-Alder para Síntesis de Norborneno.

En general, el norborneno tiene numerosas aplicaciones; en síntesis orgánica, por ejemplo, esta molécula puede servir como intermediario para muchas otras nuevas estructuras, es usado también como odorante por su fuerte olor y baja toxicidad y para el desarrollo de pesticidas y fragancias especiales.

2.4.2. *Vías de Polimerización del Norborneno.*

La miniaturización acompañada de altos rendimientos en los dispositivos electrónicos y la necesidad por mayores velocidades ha creado una gran demanda por materiales con bajas constantes dieléctricas¹¹. Materiales conductores con bajas constantes dieléctricas han sido identificados por la NTRS (National Technology Roadmap for Semiconductors) como materiales atractivos para la realización de interconexiones con altos rendimientos¹². En la búsqueda de materiales poliméricos que permitan este tipo de conexiones, nuevas películas orgánicas han sido desarrolladas mediante la polimerización por coordinación y controlada del norborneno. Además de bajas constantes dieléctricas, en muchas de estas películas se han incorporado propiedades tales como buena adherencia a una variedad de películas y sustratos, estabilidad térmica, alta deformación a la ruptura y baja tensión; todas estas propiedades han permitido que estas nuevas poliolefinas tengan excelente aplicación en los circuitos integrados y paquetes electrónicos¹³.

Las poliamidas han sido igualmente usadas en este tipo de interconexiones debido a sus altas temperaturas de transición vítrea y buena estabilidad térmica, sin embargo, éstas no poseen las propiedades más óptimas. En general, sus constantes

dieléctricas (entre 3 y 3,5) son mayores que las deseadas (entre 2,20 y 2,5) y su absorción de humedad puede ser de un 2%. Los materiales a base de poliamidas también tienden a ser anisotrópicos, lo que causa que sus propiedades eléctricas difieran en las direcciones X, Y y Z del espacio. El procesamiento de poliamidas típicamente requiere el uso de agentes que proporcionen adherencia; para lograr esta propiedad, los substratos deben ser recubiertos con estos agentes para facilitar la unión de la poliamida y el substrato. El tiempo y temperatura de procesamiento afectan igualmente las propiedades finales de las películas fabricadas¹⁴.

Otro material que ha sido usado en este tipo de conexiones electrónicas es el benzociclobuteno. Comparado con las poliamidas, el benzociclobuteno tiene una constante dieléctrica y absorción de humedad más bajas; 2,7 y 0,3 % respectivamente. Sin embargo, al igual que las poliamidas, el benzociclobuteno requiere de promotores de adherencia para lograr la fuerza interfacial necesaria para mantener unidos el polímero y el substrato¹⁴.

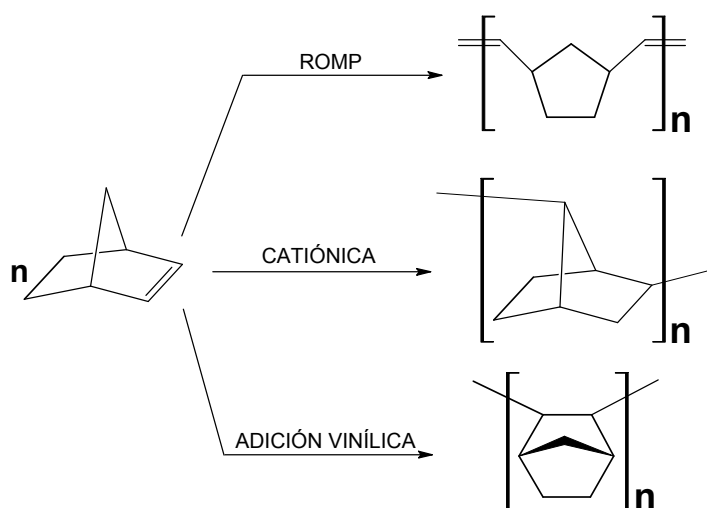
BFGoodrich ha desarrollado una familia de polímeros dieléctricos, basados principalmente en norborneno, que exhibe muchas de las características y propiedades requeridas en estas aplicaciones electrónicas. Al incorporar la catálisis dentro de la polimerización del norborneno se logra un control rígido de la velocidad de reacción y las propiedades del material obtenido lo que permite la síntesis de polímeros con elevadas temperaturas de transición vítrea (Tg), bajas constantes dieléctricas, baja absorción de humedad y altos pesos moleculares¹⁵.

Investigaciones recientes han demostrado que ciertos polinorbornenos funcionalizados pueden actuar como mejores materiales dieléctricos que sus versiones no funcionalizadas. Una de las razones que confirman lo anterior es el hecho de que se obtienen mejores valores de deformación a la ruptura, adherencia y propiedades mecánicas en general; necesarias para aplicaciones microelectrónicas, cuando grupos trietoxisilil son incorporados en la cadena polimérica.¹⁶ En general, los

polinorbornenos poseen valores de deformación a la ruptura menores del 1%; una vez funcionalizados este valor puede aumentar hasta llegar a 15%. La constante dieléctrica de un polinorborneno es alrededor de 2,20; al incorporar grupos trietoxisilil en la cadena polimérica ésta se incrementa hasta 2,67. Igualmente, se incrementa su adherencia hacia muchas superficies de aluminio, oro y cobre, y la temperatura de transición vítrea puede alcanzar los 355 °C¹².

Además de todo lo antes mencionado, se puede decir que el polinorborneno (PNB) es un elastómero especial porque exhibe otras propiedades interesantes como lo son una buena resistencia a la radiación UV y una alta resistencia química. Estas propiedades han permitido que esta nueva poliolefina tenga aplicación en la obtención de plásticos ópticos para almacenamiento de información y en la fabricación de algunos componentes de automóviles¹⁷.

Tal y como lo hacen otras olefinas, el norborneno puede polimerizar a través de tres mecanismos distintos mediante los cuales se obtienen productos con estructuras y propiedades totalmente diferentes (*Esquema 2*). Estos mecanismos son: polimerización por metátesis de apertura del anillo (ROMP), polimerización catiónica ó de radical libre y polimerización vinílica ó de adición.



Esquema 2: Mecanismos de Polimerización del Norborneno.

2.4.2.1. Polimerización por Metástasis de Apertura del Anillo (ROMP).

En sus comienzos, los estudios de polimerización de norborneno estaban orientados hacia el mecanismo ROMP y actualmente dicha reacción se aplica de forma técnica en el proceso Norsorex. El polímero obtenido por esta vía aún posee las insaturaciones que caracterizan al monómero y a través de estos dobles enlaces el material polimérico puede ser vulcanizado. El producto vulcanizado se emplea como un material elastomérico especialmente para controlar vibraciones y puede ser usado en partes de motores y acoplamientos. La mayoría de los estudios sobre polimerización de norborneno están basados en la reacción de apertura de anillo por metástesis. El proceso comercial usa un catalizador tipo RuCl_3/HCl en presencia de butanol. Otros procesos generalmente emplean catalizadores de tungsteno, molibdeno, renio o rutenio como óxidos de metales o metales oxo-clorados en combinación con agentes alquilantes, como R_4Sn y Et_2AlCl , y promotores como O_2 , EtOH , PhOH ¹⁸.

El control de la estereoquímica en polinorbornenos no sustituidos es posible a través de un compromiso estricto de condiciones de reacción que envuelve al catalizador, cocatalizador, activador, solvente y temperatura. Polinorbornenos altamente *cis* han sido obtenidos con el sistema $\text{ReCl}_5/\text{EtAlCl}_2$ /etil acrilato y los del tipo *trans* han sido obtenidos con sistemas $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{EtAlCl}_2$. Además, se ha observado en muchas experiencias de laboratorio, que una mayor estereoregularidad en esta clase de polímeros origina aumentos en la temperatura de transición vítrea y tacticidad lo que se traduce en una mayor estabilidad en estos polímeros¹⁸.

A continuación se hará un resumen de los trabajos realizados en la polimerización por metástesis de apertura del anillo del norborneno según el centro metálico empleado en el catalizador:

- Catalizadores con Centros Metálicos de Molibdeno (Mo) y Tungsteno (W).

Balcar y Bastl¹⁹ en 1996, realizaron estudios de polimerización por metástasis del norborneno con compuestos de tungsteno (W) al hacer reaccionar norborneno con WCl_6 , WCl_5 , WCl_4 y $[WCl_4L_n]$ en presencia de benceno y ciclohexano. Estos compuestos resultaron ser activos hacia la polimerización por metástasis de apertura del anillo del norborneno en el siguiente orden: $WCl_5 > WCl_6 \gg WCl_4 \approx [WCl_4L_n]$. Los polinorbornenos preparados con WCl_4 y $[WCl_4L_n]$ presentaban un alto contenido de dobles enlaces tipo Cis al comparárseles con los obtenidos al usar los compuestos WCl_5 y WCl_6 .

En 2002, Szymanska-Buzar y col²⁰ polimerizaron el norborneno vía ROMP en presencia de siete complejos coordinantes de tungsteno(II) y molibdeno(II) del tipo $[(CO)_4M(\mu-Cl)_3M(SnCl)_3(CO)_3]$ (1) y $[MCl(M'Cl_3)(CO)_3(NCMe)_2]$ (2) ($M = Mo, W; M' = Sn, Ge$). El complejo (1) resultó ser más activo que el complejo (2). Con el complejo (1) los polímeros obtenidos mostraron altos pesos moleculares, las polidispersidades estuvieron por encima de la unidad ($1,8 < M_w / M_n < 3,6$), la reacción de metástasis fue de primer orden, el tiempo óptimo de reacción fue de 5 h alcanzándose una conversión del 80% y en general la reacción es rápida pero con baja selectividad.

Yamaguchi y col²¹ en 2005, estudiaron la polimerización por metástasis de apertura del anillo del norborneno catalizada por complejos bis(acetonitrilo) de molibdeno y tungsteno, $[M(\eta^3-C_3H_5)Cl(CO_2)(NCMe)_2]$ ($M = Mo, W$) (Figura 13). En general, estos precursores catalíticos resultaron ser muy activos hacia la polimerización ROMP del norborneno siendo el complejo de molibdeno más activo que el de tungsteno. Una vez transcurridas 12 horas de reacción los polímeros obtenidos con ambos catalizadores fueron altamente Cis (95% para el caso molibdeno y 96 % para el caso tungsteno). Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos

usando el catalizador de Mo fueron muy similares al variarse el solvente de reacción, $M_n = 2 \times 10^4$ y $M_w / M_n \approx 4$. El mecanismo de reacción a través del cual estos complejos coordinaban el norborneno para general el polímero respectivo vía ROMP fue igualmente propuesto (*Esquema 3*). Al iniciarse la reacción se forma el complejo η^2 - norborneno (**3**) que subsecuentemente se convierte en una especie carbeno mediante un intercambio de los hidrógenos 2,3 (**4**) la cual se considera como la especie activa.

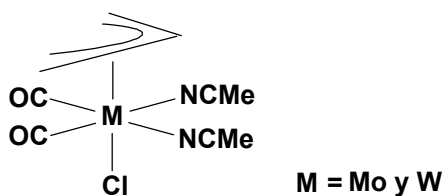
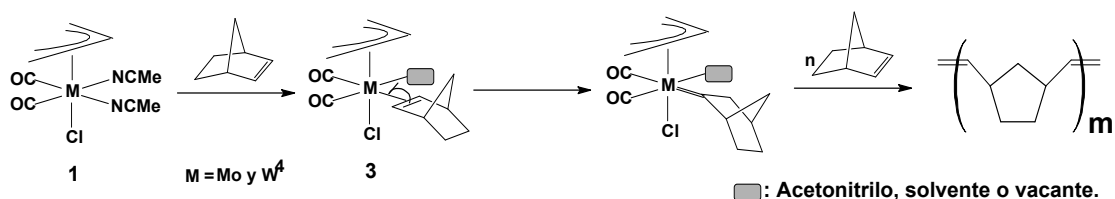


Figura 13: Complejos bis(acetonitrilo) de Molibdeno y Tungsteno.

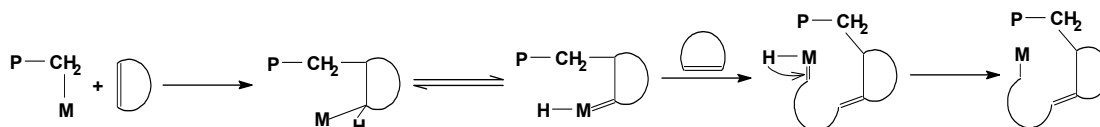


Esquema 3: Mecanismo de Polimerización ROMP del Norborneno Empleando Complejos Mo y W.

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Renio (Re).*

Farona y col²² en 1988, estudiaron la homopolimerización ROMP del norborneno a través de catalizadores con centros metálicos de renio. Estos investigadores emplearon dos sistemas catalíticos: $Re(CO)_5Cl / C_2H_5AlCl_2$ (**1**) y $Re(CO)_5Cl / C_2H_5AlCl_2 / 1,7 - Octadieno$ (**2**). En ambos casos, los polímeros se obtuvieron mediante apertura del doble enlace y fueron esencialmente saturados aunque en algunos de los obtenidos con (**1**) hubo evidencia de insaturaciones. Para dar una explicación al hecho de que en algunos de los polímeros obtenidos había segmentos con insaturaciones, estos dos investigadores propusieron el *Mecanismo de*

Ivin (Esquema 4). Al estar cerca del catalizador, la olefina experimentaba una abstracción de un hidrógeno α seguida de una metástesis olefínica para así generar una unidad tipo ROMP. La migración del hidrógeno ocurre para formar el enlace alquil metálico lo que genera el único átomo de carbón olefínico que no contiene hidrógenos enlazados a él (Figura 14).



Esquema 4: Mecanismo de Ivin.

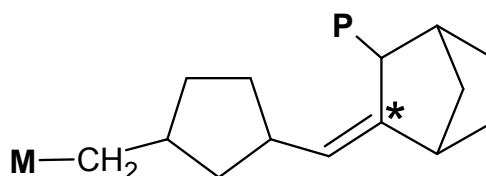


Figura 14: Polinorborneno con Apertura del Doble Enlace y del Anillo.

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Cobalto (Co).*

En el 2005, Bao y col²³ estudiaron la polimerización ROMP del norborneno empleando cuatro complejos bis(β -ketoamina) de cobalto con ligandos nitrogenados basados en los productos de condensación de 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona con anilina, o-metilanilina y α -naftilamina (Figura 15). En general, los complejos de cobalto fueron precursores catalíticos moderadamente activos hacia la polimerización de norborneno vía ROMP empleando metilaluminoxano como cocatalizador. El complejo (4) fue el más activo y esto se debió al mayor impedimento estérico que experimentaba el centro de cobalto en comparación con los otros complejos. Los polímeros que obtuvieron mostraron altos pesos moleculares ($2,84 \times 10^5 < M_n < 3,25 \times 10^5$) y lograron un estricto control sobre las actividades

catalíticas al variarse las condiciones de reacción. Igualmente se observó que al aumentarse la temperatura de reacción y la relación Al/Co se incrementaban las conversiones.

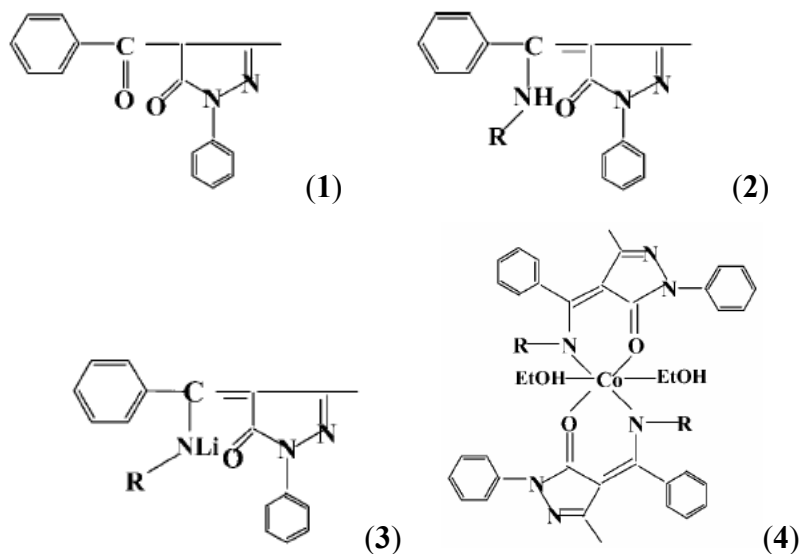
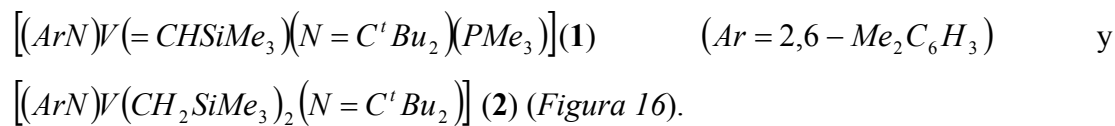


Figura 15: Ligandos Nitrogenados con Centros Metálicos de Cobalto.

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Vanadio (V).*

Nomura y col²⁴ en el 2005, sintetizaron polinorbornos vía ROMP de alto peso molecular con distribuciones de peso molecular unimodales ($M_w = 1,15 \times 10^6$ y $M_w / M_n = 1,6$), conversiones cercanas al 98% y altas actividades al emplear temperaturas de reacción cercanas a 80°C. Estos investigadores emplearon dos catalizadores de vanadio para lograr estas altas conversiones:



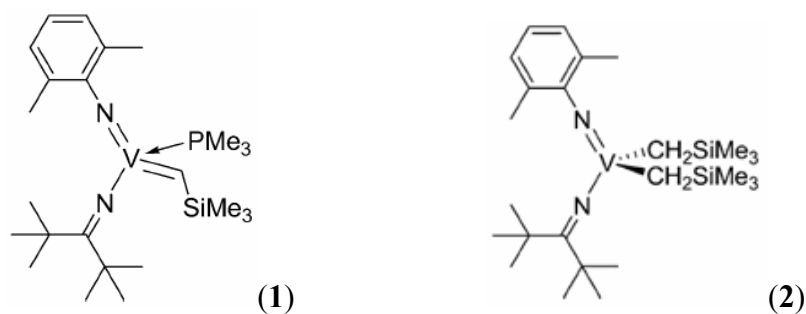
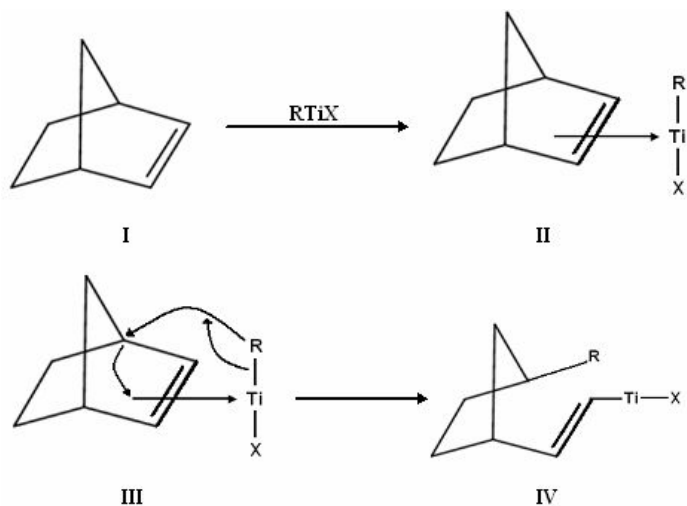


Figura 16: Complejos de Vanadio.

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Titanio (Ti).*

Truett, Johnson, Robinson y Montague²⁵ en el año 1959, sintetizaron polinorbornenos de alto peso molecular empleando un sistema catalítico a base de litio/alumino tetraheptilo y titanio tetraclorado. Con éste sistema catalítico obtuvieron dos tipos de polinorbornenos, el primero resultó ser muy rígido y frágil mientras que el segundo fue más flexible y resistente. Estudios estructurales demostraron que una gran porción de las cadenas poliméricas consistía de anillos ciclopentanos ligados a unidades *cis*-1,3 con grupos *trans*-CH=CH, la vía de polimerización fue por apertura del anillo y hubo una alta estereoespecificidad. Para poder explicar la obtención de estos polinorbornenos con altos pesos moleculares, estos investigadores propusieron el siguiente mecanismo de reacción (*Esquema 5*): La especie catalíticamente activa es el titanio en su estado de oxidación más bajo. Por simplicidad, el centro de titanio fue designado como RTiX. En la polimerización del norborneno, la olefina se activa por coordinación con el centro de titanio reducido a través de los electrones π del doble enlace (*I* \rightarrow *II*) El siguiente paso es de rearreglo, el enlace entre los átomos de carbono 1 y 2 de la olefina se rompe para así generar un enlace carbono-carbono en la posición 1 del norborneno y un enlace carbono-titanio (*III* \rightarrow *IV*). Este proceso regenera el centro activo de titanio necesario para las siguientes coordinaciones y activaciones de las unidades de norborneno.



Esquema 5: Mecanismo Propuesto por Truett, Johnson, Robinson y Montague.

En el año de 1993, Petasis y col²⁶ estudiaron la polimerización vía ROMP del norborneno al calentar esta olefina en presencia de dimetiltitanoceno (1), ciclopentadieniltrimetiltitanio(IV) (2), clorodimetilciclopentadieniltitanio(IV) (3) y bis[(trimetilsilil)metil]titanoceno (4) (Figura 17). Estos investigadores demostraron que los cuatros catalizadores anteriores podían actuar como eficientes iniciadores de polimerización por metástesis de apertura del anillo del norborneno. Además, observaron que había una cierta dependencia de la actividad del catalizador con el solvente empleado, por ejemplo el uso de tetrahidrofurano (THF) inhibía totalmente la actividad catalítica de (4) pero no tenía ningún efecto sobre (1), (2) y (3). Las mayores polidispersidades se obtuvieron con (4) pero los mayores pesos moleculares se lograron con (1).

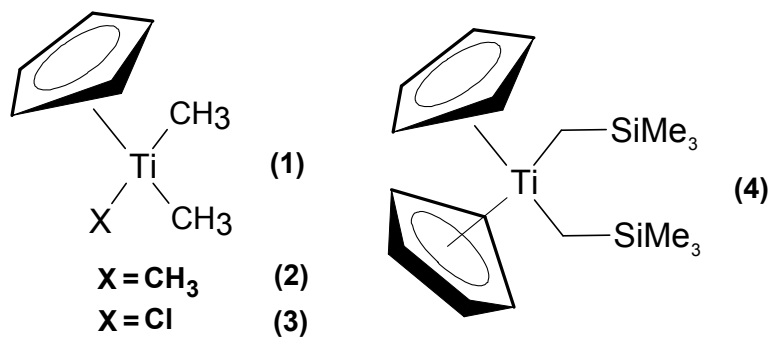


Figura 17: Catalizadores de Ti Empleados en la Polimerización ROMP del Norborneno.

Baird y col²⁷, demostraron que además de polimerizar etileno y estireno; el sistema $[Cp^*TiMe_2][MeB(C_6F_5)_3]$ ($Cp^* = \eta^5 - pentametilciclopentadienilo$) (Figura 18) podía actuar como un excelente iniciador de polimerización vía ROMP del norborneno. Las reacciones de polimerización fueron muy rápidas, las conversiones alcanzaron el 97% y los polímeros obtenidos fueron poco solubles en la mayoría de los solventes orgánicos a temperatura ambiente pero altamente solubles en 1,2,4-Triclorobenceno a 145 °C.

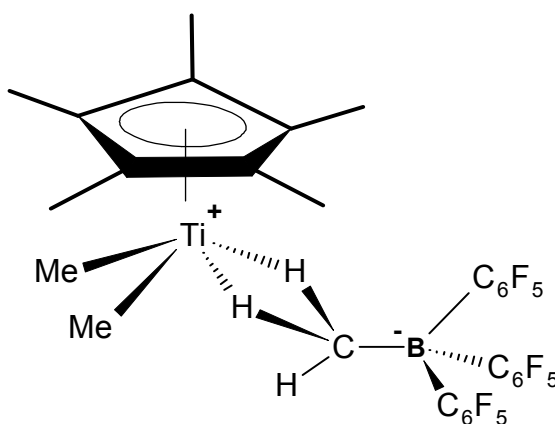


Figura 18: Catalizador $[Cp^*TiMe_2][MeB(C_6F_5)_3]$.

Qian y col²⁸, polimerizaron norborneno mediante apertura del anillo empleando 11 catalizadores titanocenos diclorados en presencia de MeLi (Figura 19). En general, las actividades catalíticas y los pesos moleculares de los polímeros obtenidos disminuyeron a medida que se introducían más sustituyentes en el anillo Cp, el complejo (2) resultó ser el más activo obteniéndose conversiones cercanas al 90%, con el complejo (5) lograron los mayores pesos moleculares (6×10^4) y el mayor contenido de polímeros cis lo obtuvieron empleando el complejo (2) (45%). La disminución en las actividades catalíticas y pesos moleculares se debió a que con los sustituyentes más voluminosos se impidió totalmente la coordinación de la olefina al centro de Ti. Finalmente, las mayores polidispersidades la obtuvieron con el complejo (8).

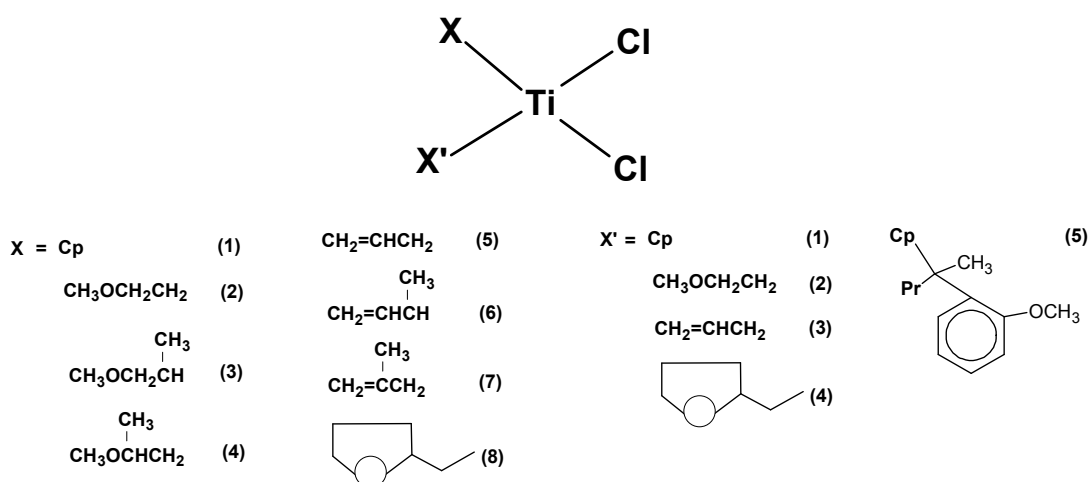


Figura 19: Catalizadores Titanocenos Diclorados.

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Rutenio (Ru).*

Ozawa y col²⁹ en 1998, estudiaron la polimerización por metátesis de apertura del anillo del norborneno empleando tres complejos de rutenio: $TpRuCl(=C=CHPh)(PPh_3)$ (1), $Cp^*RuCl(=C=CHPh)(PPh_3)$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) (2) y $[CpRu(=C=CHPh)(PPh_3)_2][PF_6]$ (3) (Figura 20). El complejo (1) resultó ser altamente activo (las conversiones alcanzaron el 97%) y el complejo (3) no mostró ninguna actividad hacia polimerización ROMP del norborneno. El complejo (1) mostró una mayor estabilidad que los otros dos y esto se debió al ligando Tp el cual puede mantener la catálisis durante largos periodos de tiempo bajo altas temperaturas. La actividad catalítica aumentaba de manera significativa con la adición de $BF_3 \cdot H_2O$ al sistema catalítico.

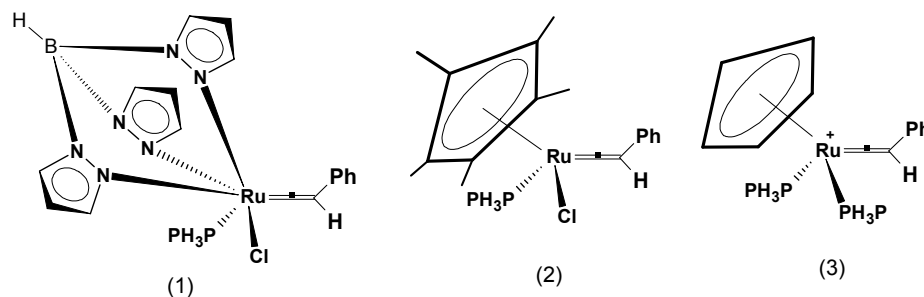


Figura 20: Complejos Vinílicos de Rutenio.

En el año 2005, Lima-Neto y col³⁰ estudiaron la influencia de solventes donadores sobre la reactividad de dos complejos aminos de rutenio $[RuCl_2(PPh_3)_2(piperidina)]$ (1) y $[RuCl_2(PPh_3)_2(imidazol)_2]$ (2) en presencia de etildiazoacetato y sobre las propiedades de los polímeros resultantes. Entre los solventes que estudiaron en la polimerización vía ROMP del norborneno están el isopropanol, THF, Net_3 , NH_2Me , piridina, *N,N* – dimetilformamida, isopropanotiol, acetonitrilo, dimetil sulfóxido y 2,6 – lutidina. En general, el uso de estos solventes disminuyó los índices de polidispersidad, el complejo (1) fue más activo hacia la polimerización vía ROMP del norborneno que el complejo (2). Con el complejo (1) fue posible alcanzar conversiones del 99% y los polinorbornenos con mayores pesos moleculares se obtuvieron al usar *N,N* – dimetilformamida como solvente donador.

2.4.2.2. Polimerización Catiónica ó de Radical Libre.

En relación con la polimerización de norborneno vía catiónica ó de radical libre se puede decir que poca data ha sido documentada. Este mecanismo de polimerización fue descrito por primera vez en 1967 y básicamente el producto consiste de un material oligomérico con una conectividad 2,7 del monómero. Entre los iniciadores para polimerización catiónica más conocidos destacan el azoisobutironitrilo (AIBN) y el terbutilperacetato¹⁸. A continuación se hará un resumen de los trabajos realizados en polimerización catiónica ó de radical libre del norborneno:

En el año 2001, Long y col³¹ realizaron importantes investigaciones sobre copolimerización por radicales libres y terpolimerización de anhídrido maléico, norborneno y norborneno terbutil ester. Básicamente, estos investigadores estudiaron los factores que afectaban el peso molecular, la conversión y la composición de

polímeros a base de anhídrido maleico (MAH), norborneno (NB) y ter-butil 5-norborneno-2-carboxilato (NB-TBE). El estudio cinético demostró que estas copolimerizaciones se ajustaban muy bien a una cinética de primer orden con una constante cinética de $4,42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Las terpolimerizaciones con exceso de NB-TBE y ausencia de solvente permitieron obtener materiales con altos pesos moleculares ($M_n > 20000$) y establecer un estricto control sobre la incorporación de NB/NB-TBE en los materiales resultantes. La temperatura y tiempo de reacción óptimos fueron $65 \text{ }^\circ\text{C}$ y 24 h; las conversiones tuvieron una fuerte dependencia de la relación NB/NB-TBE, disminuyendo cuando se incrementaba la cantidad de NB-TBE a usar. Las incorporaciones de NB en la cadena polimérica resultaron ser 1,7 veces más rápidas que las referentes a NB-TBE y las copolimerizaciones de NB y MAH con adición de terbutil acrilato (tBA) o terbutil metacrilato (tMBA) como tercer monómero mostraron que el tMBA reaccionaba mucho más rápido que el tBA bajo las mismas condiciones de reacción.

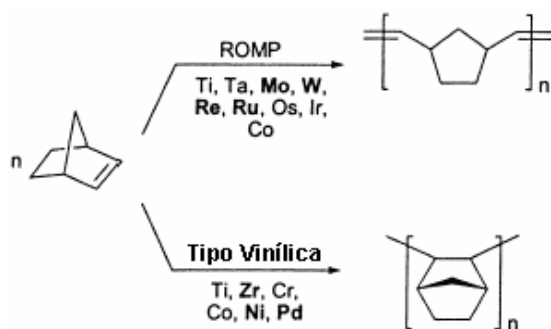
Sen y col³² en el 2002, estudiaron la copolimerización de metil acrilato (MA) con derivados del norborneno (NB) a través de una polimerización por radicales libres. El uso de altas relaciones monómero/iniciador permitió obtener copolímeros con altos pesos moleculares. Las conversiones y pesos moleculares más altos se obtuvieron al emplear una relación MA:NB de 0,5:1; a esta relación el peso molecular fue de 4800 y la polidispersidad de 1,1. Las copolimerizaciones no se ven significativamente afectadas por el uso de un iniciador o ligando específico pero en general los pesos moleculares de los copolímeros aumentaron al incrementarse la relación monómero/iniciador.

2.4.2.3. Polimerización Vinílica ó de Adición.

Además de los dos mecanismos anteriores es posible polimerizar norborneno dejando intacta la unidad bicíclica para solo abrir el doble enlace del componente π .

Tal mecanismo de polimerización es conocido con el nombre de polimerización vinílica o polimerización por adición y es el que se estudiará con profundidad en este trabajo de investigación. Como ya se mencionó, el polinorborneno obtenido por esta vía conserva su estructura bicíclica en la cadena principal; esto le otorga propiedades sumamente interesantes tales como alta resistencia química, buena resistencia a la radiación UV, bajas constantes dieléctricas, elevadas temperaturas de transición vítrea y buena transparencia, de allí que resulte de gran interés para obtener materiales con aplicaciones en el campo de la electrónica, aplicaciones ópticas y de empaquetamiento¹⁸.

En la literatura clásica los sistemas catalíticos empleados en la homopolimerización vinílica del norborneno han sido catalizadores que contienen los metales titanio, zirconio, cobalto, níquel, paladio y cromo. El *Esquema 6* resume la polimerización por coordinación tipo ROMP y vinílica del norborneno para una amplia gama de metales. Es evidente que las diferentes direcciones de apertura del doble enlace requieren usualmente diferentes metales. Los casos de titanio y cobalto son interesantes puesto que ambas reacciones pueden ocurrir dependiendo del tipo de cocatalizador que se emplee¹⁸.



Esquema 6: Centros Metálicos Usados en la Polimerización por Coordinación del Norborneno¹⁸.

A continuación se hará un resumen de los trabajos realizados en la polimerización vinílica o de adición del norborneno según el centro metálico

empleado en el catalizador denotando los avances logrados por cada uno de los investigadores en sus experiencias:

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Cobre (Cu).*

Kang, Wu y col³³ en el 2006, estudiaron la polimerización vinílica del norborneno empleando cuatro complejos de cobre que tenían ligandos nitrogenados y activados con MAO (*Figura 21*) los cuales fueron activos hacia la polimerización vinílica del norborneno siendo el complejo 2 más activo que los complejos 4, 3 y 1. Esto lo explicaron en base el efecto estérico que proporcionaron los grupos R más voluminosos. Los polímeros obtenidos fueron de alto peso molecular ($5,55 \times 10^5$), las conversiones de 31,5%, las actividades catalíticas de $6,35 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$ y las polidispersidades estuvieron en un rango bastante estrecho (2,48-2,65).

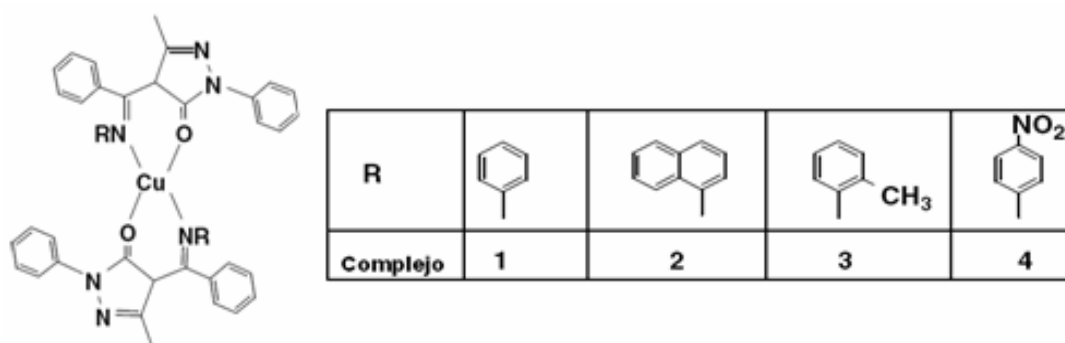


Figura 21: Complejos de Cobre con Ligandos Nitrogenados.

En el año 2006, Carlini y col³⁴ estudiaron la influencia de la temperatura de reacción y el cocatalizador sobre las características del polímero obtenido y la eficiencia en la catálisis del norborneno lograda mediante el empleo de cinco nuevos complejos del tipo bis(salicildiminato)cobre(II) activados con metilaluminoxano, *Figura 22*. Polímeros vinílicos con altos pesos moleculares y no estereoregulares fueron obtenidos con todos los complejos de cobre pero las mayores actividades se lograron con los sistemas que poseían mayor cantidad de grupos nitrogenados donadores de densidad electrónica puesto que coordinaban y estabilizaban mejor la

voluminosa olefina. Estos investigadores observaron que grupos con nitrógeno y oxígeno presentes en los ligandos eran necesarios para mantener la estabilidad en el sistema catalítico. En general, el complejo 1 resultó ser el más activo hacia la polimerización vinílica del norborneno; con éste los mayores pesos moleculares ($6,06 \times 10^5$) se obtuvieron a temperaturas de reacción dentro del rango (60-80) °C, relación Al/Cu de 2500, un tiempo de reacción de 1 h y empleando clorobenceno como solvente de reacción. Los índices de polidispersidades se encontraron dentro del rango (2,4-2,6) y en general todos los polinorbornenos obtenidos fueron estables a 450°C.

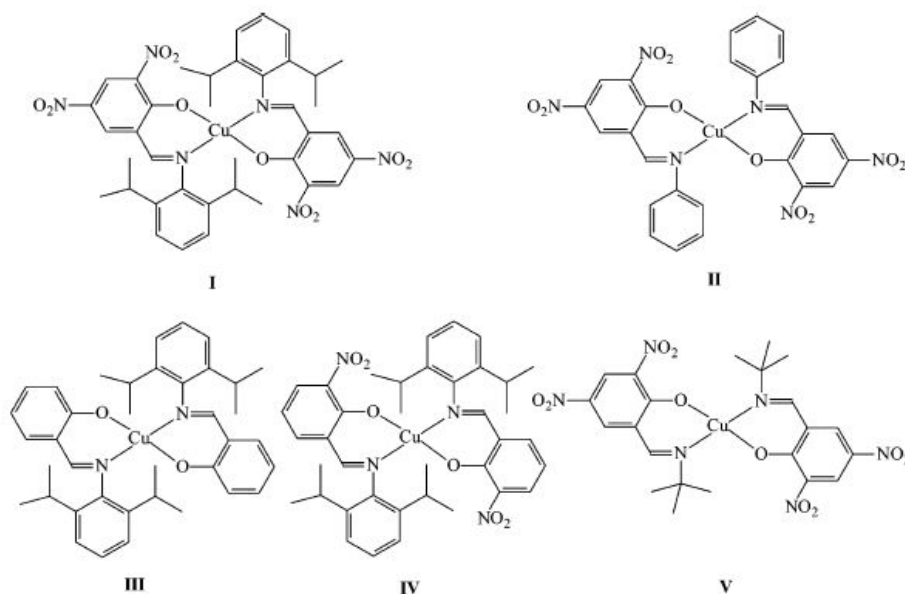


Figura 22: Complejos de Cobre Empleados en la Polimerización Vinílica del Norborneno.

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Cromo (Cr).*

Heitz y col³⁵ en el año 1998, estudiaron una nueva clase de catalizadores homogéneos basados en cromo(III) del tipo $[\text{Cp}^*\text{CrMeCl}]_2/\text{MAO}$ con diferentes ligandos Cp para la polimerización vinílica del norborneno, *Figura 23*. Estos precursores catalíticos resultaron ser muy activos hacia la polimerización vinílica del norborneno produciendo polímeros parcialmente cristalinos e insolubles en los

solventes orgánicos comunes; la cristalinidad en el polímero aumentaba a medida que el impedimento estérico del ligando Cp era mayor. La actividad catalítica aumentaba al intensificarse el carácter electro donador del ligando Cp lo cual tuvo una enorme influencia en la cristalinidad del polímero. El catalizador con sustituyentes fluoroenilos fue el más activo hacia la polimerización vinílica del norborneno arrojando conversiones del 88% y una cristalinidad dentro del rango (2-3)%. Además, estos sistemas catalíticos fueron capaces de generar copolímeros norborneno/etileno con un alto contenido de etileno, las actividades e incluso los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos $(0,16-4,25) \times 10^5$ aumentaban con la presión de etileno (1,25-2,00) bar. Igualmente, las polidispersidades se encontraron dentro del rango (1,08-1,38) y las temperaturas de transición vítrea disminuyeron al aumentarse la presión de etileno (17,7-3,7)°C.

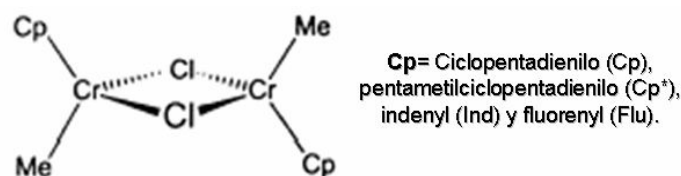


Figura 23: Catalizadores Homogéneos Basados en Cromo(III).

Bochmann y col³⁶, estudiaron los complejos $M(1,3-C_3H_3(SiMe_3)_2)$ ($M = Cr, Fe, Ni, Co$) activados con MAO (*Figura 24*). Los resultados mostraron que los complejos de hierro y cobalto eran inactivos, mientras que los complejos de níquel y cromo fueron altamente activos.

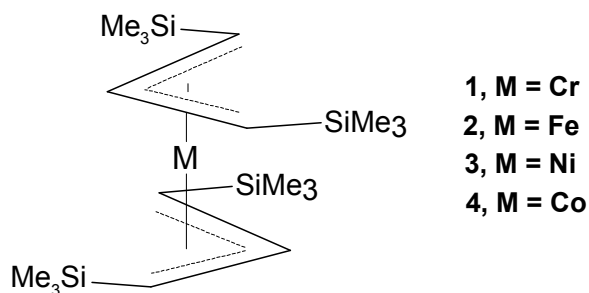


Figura 24: Complejos $M(1,3-C_3H_3(SiMe_3)_2)$ ($M = Cr, Fe, Ni, Co$).

Particularmente con el catalizador de cromo se obtuvieron actividades comparables a la de los complejos de níquel, aunque pese a su insolubilidad en la mayoría de los solventes orgánicos, no pudieron ser caracterizados por las técnicas de RMN y GPC. Con el catalizador de cromo fue posible alcanzar conversiones del 100 % con tiempos de reacción de 30 min y 5 mmol de MAO. A través de los espectros de infrarrojo (FT-IR), observaron la ausencia de bandas a $1680 - 1620 \text{ cm}^{-1}$, propio de un polinorborneno completamente saturado, lo que confirmó que el polímero producido fue vía vinílica. Al compararlos con los catalizadores metallocénicos, la actividad de estos catalizadores de cromo aumentaba con el incremento en la concentración del norborneno. Además, hubo una tendencia hacia la formación de estructuras tipo bloque de oligonorbornenos. En la *Figura 25* se muestra una sección del copolímero etileno/norborneno sintetizados por estos investigadores.

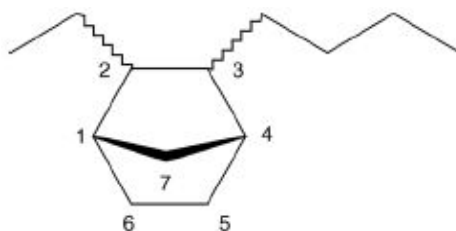


Figura 25: Copolímero Etileno/Norborneno.

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Cobalto (Co).*

En el año 2004, Yasuda y col³⁷ lograron altas actividades en la polimerización vinílica del norborneno empleando complejos de cobalto con derivados de terpiridina activados con P-MAO, *Figura 26*. En general, el complejo 4 fue el más activo con tiempos de reacción de 12 h, conversiones por encima del 99%, temperatura de reacción ambiente y arrojando productos con polidispersidades altamente estrechas dentro del rango (1,36-1,94) y pesos moleculares altamente controlados (4×10^4 - $13,8 \times 10^4$); los pesos moleculares aumentaron al incrementarse la relación NB/Co. Esta

investigación resultó ser el primer ejemplo de una polimerización vinílica controlada del norborneno mediante complejos de cobalto.

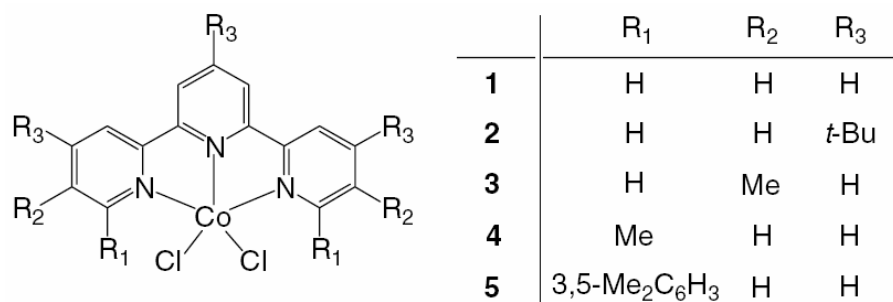


Figura 26: Complejos de Cobalto con Derivados de Terpiridina.

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Titanio (Ti).*

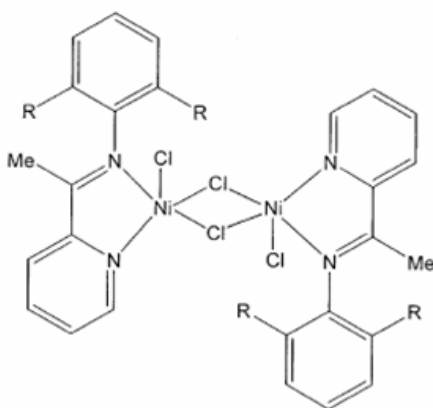
Wu y col³⁸ en el año 2002, estudiaron la polimerización vinílica del norborneno empleando el complejo monociclopentadieniltitanio tribenzilóxido, CpTi(OBz)₃, activado con MAO. Encontraron que el complejo de titanio era altamente activo hacia la polimerización vinílica del norborneno por debajo de los 80 °C temperatura por encima de la cual ocurría la apertura del anillo por metástesis. Lograron mayores conversiones al aumentar la temperatura de reacción, los pesos moleculares fueron menores al disminuir la temperatura de reacción y la distribución de peso molecular promedio fue muy cercana a 2. Los polinorbornenos obtenidos mostraron temperaturas de transición vítrea cercanas a los 320 °C, altos pesos moleculares (2,66x10⁴) y fueron altamente solubles en solventes de hidrocarburos tales como ciclohexano, benceno y tetrahidronaftaleno.

Shiono y col³⁹, emplearon el catalizador (t-BuNSiMe₂Flu)TiMe₂ para evaluar la polimerización del norborneno por adición vinílica utilizando diferentes tipos de cocatalizadores (MAO, MMAO y Ph₃CB(C₆F₅)₄/Oct₃Al), variando la relación Al/Ti y la temperatura de reacción. La actividad catalítica y pesos moleculares aumentaron proporcionalmente con el incremento en la relación Al/Ti. Todos los sistemas catalíticos produjeron polímeros de alto peso molecular con bajas polidispersidades

(aproximadamente 1.4). El estudio de TGA demostró que el polinorborneno obtenido fue estable a 400 °C, siendo el polímero amorfo y soluble en solventes aromáticos halogenados, lo cual permitió confirmar el mecanismo de polimerización vinílica a través de RMN.

- *Catalizadores con Centros Metálicos de Níquel (Ni).*

En el año 2002, Hu y col⁴⁰ emplearon dos nuevos complejos dinucleares diiminos diclorados de níquel en la polimerización vinílica del norborneno con MAO como cocatalizador (*Figura 27*). En general, las actividades catalíticas fueron moderadas siendo el complejo (1) el más activo y la estructura del catalizador, la relación molar Al/Ni, el solvente y la temperatura de reacción tuvieron una enorme influencia sobre los pesos moleculares y la microestructura de los polímeros. Los polinorbornenos fueron amorfos con una alta densidad de empaque; las temperaturas de transición vítrea y de descomposición estuvieron por encima de 240 °C y 400 °C respectivamente. Los complejos de níquel con grandes sustituyentes en sus ligandos permitieron obtener polinorbornenos con mayores densidades de empaque, regularidad y temperaturas de transición vítrea.



(1) R = Isopropil

(2) R = Metil

Figura 27: Complejos Dinucleares Diiminos Diclorados de Níquel.

Sun y col⁴¹, sintetizaron una familia de complejos neutros de salicilaldiminato níquel(II) y estudiaron sus actividades hacia la polimerización vinílica del norborneno, *Figura 28*. Todos los compuestos que sintetizaron mostraron altas actividades cuando se utilizaba metilaluminoxano como cocatalizador, siendo el complejo (4) el más activo hacia la homopolimerización vinílica del norborneno arrojando conversiones de 85%, actividades catalíticas de $286,60 \times 10^6$ g_{PNB}/mol Ni.h, altos pesos moleculares cercanos a $9,51 \times 10^5$, polidispersidades de 9,08 y temperaturas de transición vítrea alrededor de 458 °C. En general, encontraron que los complejos con sustituyentes clorados donadores de densidad electrónica exhibían actividades catalíticas más altas que los que tenían insertados en su estructura sustituyentes de iodo poco donadores de electrones y observaron que los polímeros obtenidos eran amorfos y solubles en bencenos halogenados.

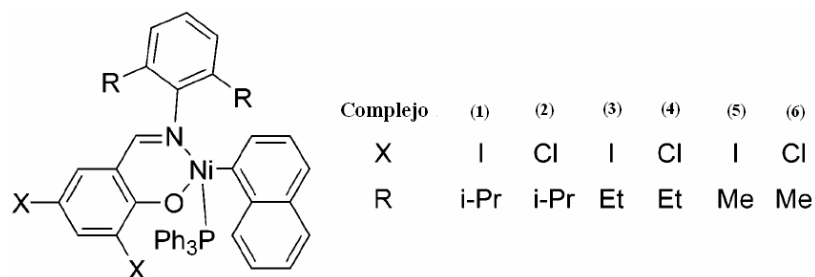


Figura 28: Complejos Neutros de Salicilaldiminato Níquel(II).

Sun y col⁴² en el año 2003, sintetizaron el catalizador (2-metil-8-(difeníl fosfino)quinolin) de níquel(II) dicloruro, el cual en presencia de MAO polimerizó norborneno con altas actividades catalíticas. Encontraron que la actividad era dependiente de la relación Al/Ni, por cuanto al incrementarse la cantidad de cocatalizador hasta alcanzar un máximo a 600 de relación se aumentaba la actividad (8.44×10^{-4} gr PNB/mol Ni h). Los análisis de GPC mostraron que a esta condición, el valor del peso molecular aumentó con el incremento de la relación Al/Ni. Todos los polinorbornenos obtenidos fueron de alto peso molecular ($M_w < 2,08 \times 10^6$), amorfos, con una amplia distribución de pesos moleculares ($M_w/ M_n < 19,20$) y solubles en clorobenceno a temperatura ambiente.

En otro trabajo y en el mismo año, Sun y col. emplearon sistemas catalíticos del tipo bis-[N-(metil sustituido)-salicilideneiminato]níquel/MAO (*Figura 29*) para polimerizar norborneno vía adición vinílica. Demostraron que el efecto estérico que percibía el centro metálico de níquel podía modificar las actividades catalíticas del complejo. El complejo (**1**), bis-[N-(difenilmetil)-salicilideneiminato]níquel, fue el más activo hacia este mecanismo de polimerización arrojando conversiones de 59,5% y actividades de $2,02 \times 10^8$ g_{PNB}/mol Ni.h; los pesos moleculares fueron altamente dependientes de la temperatura de reacción y la relación Al/Ni. Esta mayor actividad se debió a que en este complejo el centro activo de níquel se encontraba rodeado por sustituyentes fenilos más voluminosos que permitían una mejor coordinación de una unidad de norborneno. Todos los complejos produjeron polímeros solubles en clorobenceno a temperatura ambiente, no estereoregulares y las actividades catalíticas, conversiones, pesos moleculares y distribución de pesos moleculares pudieron ser controladas dentro de un amplio rango al variar estos parámetros de reacción⁴³.

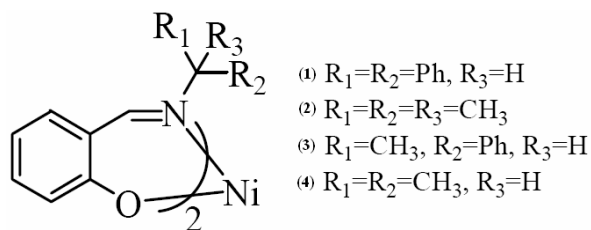


Figura 29: Catalizadores del Tipo Bis-[N-(metil sustituido)-salicilideneiminato]níquel.

Yasuda y col⁴⁴, homopolimerizaron norborneno y estudiaron su copolimerización al azar con estireno a través de siete complejos de níquel activados con MMAO: bis[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina-níquel bromado (**1**); bis[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridina-níquel bromado (**2**); 2,2':6',2''-terpiridina-níquel clordo (**3**); níquel-tropolonoide (**4**), níquel-4-iPr-tropolonoide (**5**); níquel-1,1,1,5,5,5-hexafluoruro-2,4-pentanodionato (**6**) y níquel-2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionato (**7**); *Figura 30*. Los catalizadores que propusieron tenían ligandos nitrogenados y oxigenados lo que permitió una mayor estabilidad al unírseles con los

centros metálicos. Todos los catalizadores fueron altamente activos hacia la homopolimerización vinílica del norborneno con conversiones por encima del 80% mientras que los sistemas **4**/MMAO y **6**/MMAO fueron muy activos hacia la copolimerización al azar del norborneno con estireno arrojando conversiones y polidispersidades dentro de los rangos (37,5-57,4)% y (1,21-1,91) respectivamente. La adición de estireno disminuía las conversiones y temperaturas de transición vítrea de los copolímeros obtenidos.

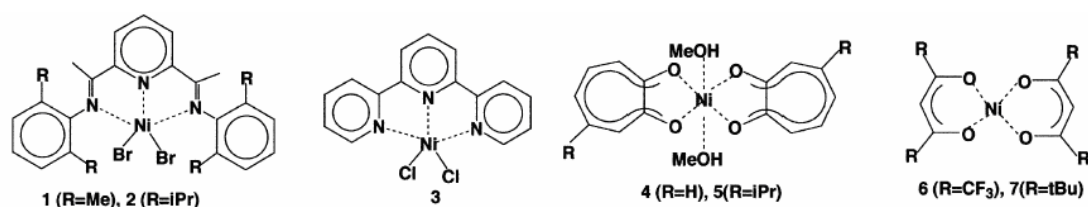


Figura 30: Complejos de Níquel Empleados en la Homopolimerización del Norborneno.

En otro trabajo y en el mismo año, Yasuda estudió la actividad catalítica de ciertos complejos de níquel activados con MMAO hacia las copolimerizaciones en bloque y al azar del norborneno con isopreno y 1,3-butadieno: bis[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridina-níquel (**1**); 4,4',4''-tri-t-butyl-2,2':6',2''-terpiridina-níquel clorado (**2**); m-xililenodi{bis[2-(2-piridil)etil]} amino-níquel bromado (**3**); N,N-dibencil-N-2-piridilmetilamino-níquel bromado (**4**); níquel-tropolonoide (**5**) y níquel-1,3-difenil-1,3-propanodionato (**6**); *Figura 31*. Estos sistemas catalíticos fueron muy interesantes puesto que tenían ligandos nitrogenados y oxigenados donadores de densidad electrónica lo que permitía una mayor estabilidad al unírseles con los centros metálicos. En general, todos los catalizadores que utilizaron fueron altamente activos hacia la homopolimerización vinílica del norborneno mientras que los sistemas **5**/MMAO y **6**/MMAO fueron muy activos hacia las copolimerizaciones en bloque y al azar del norborneno con 1,3-butadieno arrojando bajos pesos moleculares dentro del rango (23000-36500). En las copolimerizaciones del norborneno con isopreno los sistemas **2**/MMAO y **5**/MMAO fueron los más activos con polidispersidades de 1,45; a medida que se incrementó la

relación Al/Ni la conversión era mayor pero los aumentos en la concentración de isopreno la disminuían⁴⁵.

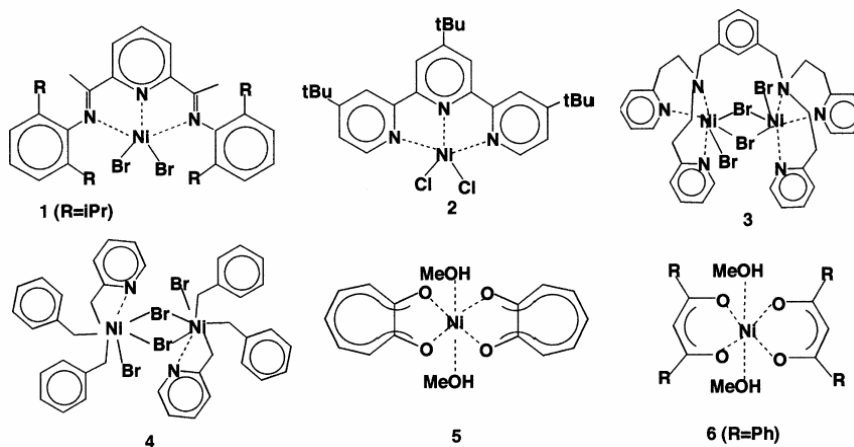
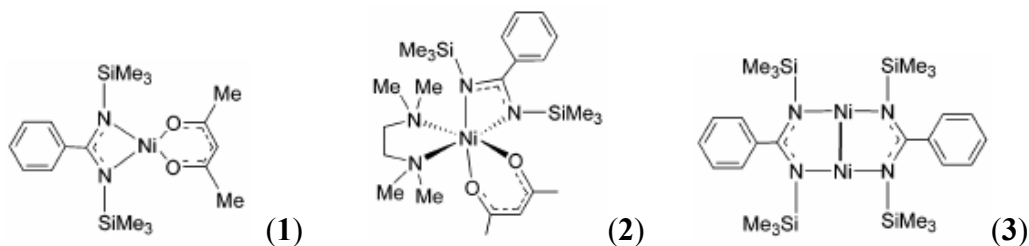


Figura 31: Catalizadores de Níquel con Ligandos Nitrogenados y Oxigenados.

En el año 2005, Eisen y col⁴⁶ propusieron una familia completa de complejos neutros de níquel como catalizadores eficientes para la polimerización vinílica del norborneno empleando metilaluminoxano como cocatalizador (Figura 32). El complejo **1** fue el más activo generando polinorbornenos con pesos moleculares altamente dependientes del tiempo de reacción, relación MAO/precatalizador y temperatura de reacción. Las conversiones estuvieron cercanas al 80% con actividades de 310×10^3 g_{PNB}/mol_{Ni}.h, pesos moleculares alrededor de 408×10^3 y polidispersidades dentro del rango (1,9-2,7). Igualmente, estos investigadores observaron que a altas temperaturas algunos sitios activos del catalizador se desactivaban lo que disminuía las conversiones del norborneno.



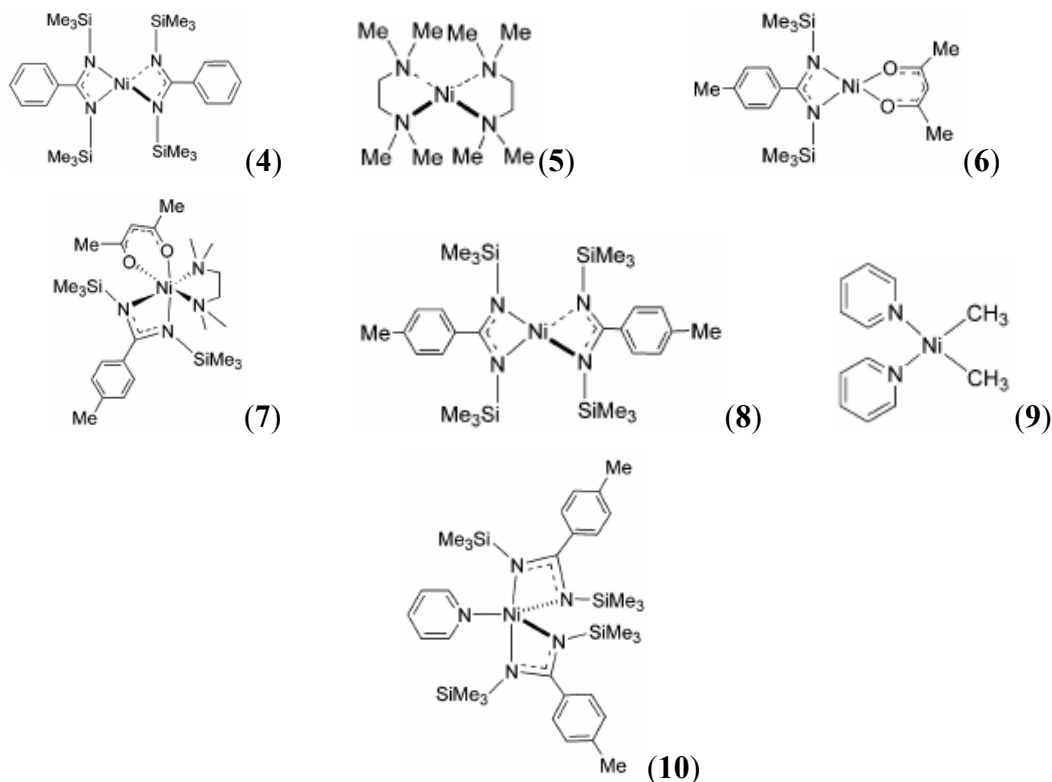
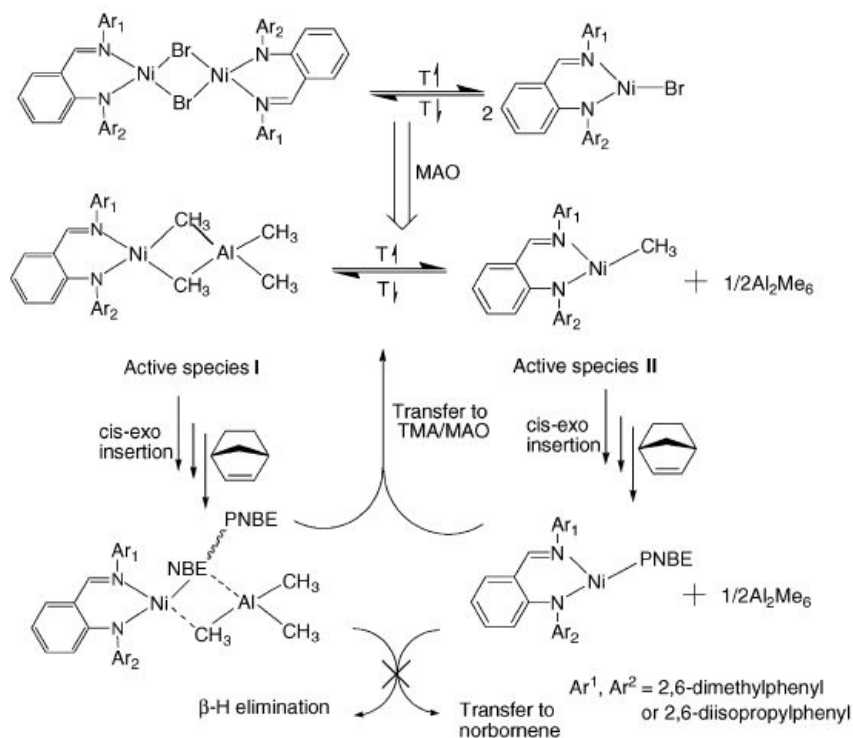


Figura 32: Catalizadores Neutros de Níquel Propuestos por Eisen.

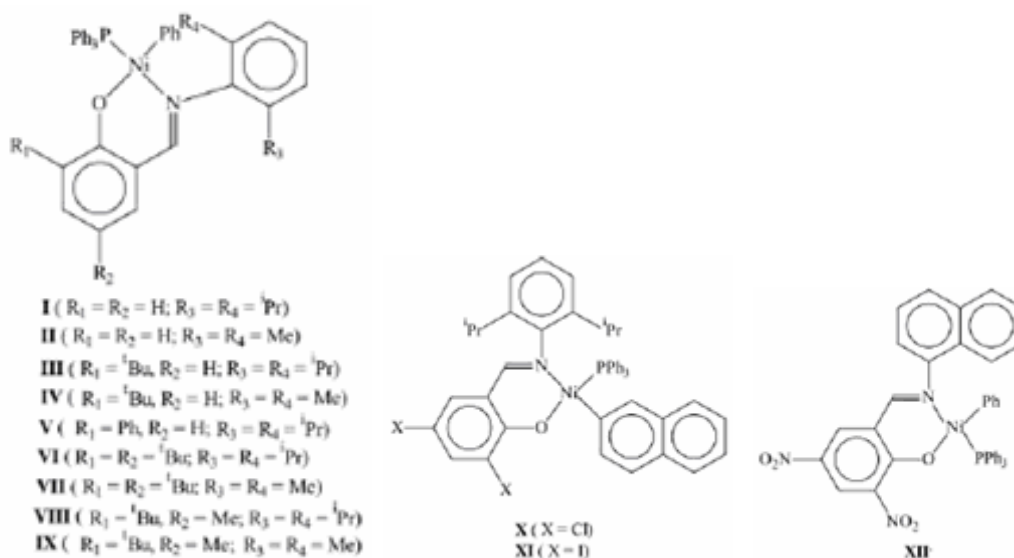
Wu y col⁴⁷, estudiaron con profundidad el efecto que tenía la temperatura en la polimerización vinílica del norborneno. Emplearon cuatro complejos de níquel del tipo $[(Ar^1N=CHC_6H_4NAr_2)NiBr]_2$ los cuales fueron activados con metilaluminoxano donde $Ar^1=Ar^2=2,6$ -dimetilfenil(1), $Ar^1=2,6$ -dimetilfenil y $Ar^2=2,6$ -diisopropilfenil(2), $Ar^1=Ar^2=2,6$ -diisopropilfenil(3), $Ar^1=2,6$ -diisopropilfenil y $Ar^2=2,6$ -dimetilfenil(4). Estos investigadores observaron que a temperaturas de reacción por debajo de 50 °C, el peso molecular promedio de los polinorbornenos obtenidos con los cuatro sistemas catalíticos aumentaba al incrementarse la temperatura teniéndose una distribución de pesos moleculares bimodal en las curvas de GPC. El complejo (4) fue el más activo hacia la polimerización de la olefina arrojando conversiones dentro del rango (9,8-50)%, actividades en el rango $(0,78-4,06) \times 10^6$ g_{PNB}/mol_{Ni}·h, pesos moleculares dentro del rango $(7,43-14,47) \times 10^5$ y polidispersidades en el rango (2,35-8,60).

Este importante efecto de la temperatura de reacción en la polimerización vinílica del norborneno fue atribuido a la existencia de dos especies catalíticamente activas en solución a bajas temperaturas: especies heterometálicas $\text{LNi(II)}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ (**I**) y especies monometálicas LNi(II)Me (**II**) (L : Ligando anilido-imino). A temperaturas por encima de $50\text{ }^\circ\text{C}$, las especies **I** desaparecían y solo las especies **II** estaban presentes lo que hacía que el peso molecular fuese directamente proporcional a la temperatura de reacción. Un mecanismo de polimerización fue propuesto por estos investigadores para explicar la manera en la que el norborneno se coordinaba al centro metálico de níquel para generar la poliolefina (*Esquema 7*). Básicamente, en el paso de iniciación los complejos generaban dos especies activas (**I** y **II**) y siempre cada unidad de monómero se insertaba en el enlace carbono-níquel mediante una inserción tipo cis-exo si y solo si una nueva unidad de monómero estaba lista para coordinarse. La terminación de cadena vía β -eliminación de hidrógeno no se consideró puesto que el hidrógeno β al final de la propagación de cadena estaba en la posición endo de la unidad del norborneno.



Esquema 7: Mecanismo de Coordinación para la Polimerización del Norborneno Propuesto por Wu.

Carlini y col⁴⁸ en el año 2006, polimerizaron norborneno vía adición vinílica mediante una serie de precursores catalíticos del tipo bis(salicilaldiminato)níquel(II) activados con metilaluminoxano (*Figura 33*). Estos sistemas fueron altamente activos produciendo polinorbornenos vinílicos no estereoregulares, amorfos, con altos pesos moleculares y solubles en solventes halogenados como clorobenceno y diclorobenceno. Gracias a los grupos nitro presentes en los ligandos, las actividades que encontraron, estuvieron por encima de 35.000 kg_{PNB}/mol_{Ni}·h lo cual se debió al carácter electrodonador que poseen estos grupos. Las actividades igualmente se vieron influenciadas por algunos parámetros de reacción, entre ellos, la naturaleza del solvente, el tiempo de reacción y las relaciones molares monómero/Ni y Al/Ni. El complejo **XV** resultó ser el más activo. Con este complejo conversiones de 53,6 %, pesos moleculares de 140.000 y polidispersidades dentro del rango (2,5-3,4) fueron posibles a temperaturas por debajo de 50 °C y relaciones Al/Ni y NB/Ni de 100 y 1000 respectivamente. Manteniendo constante la temperatura de reacción en 25°C, los pesos moleculares aumentaban a medida que lo hacían las relaciones Al/Ni y NB/Ni.



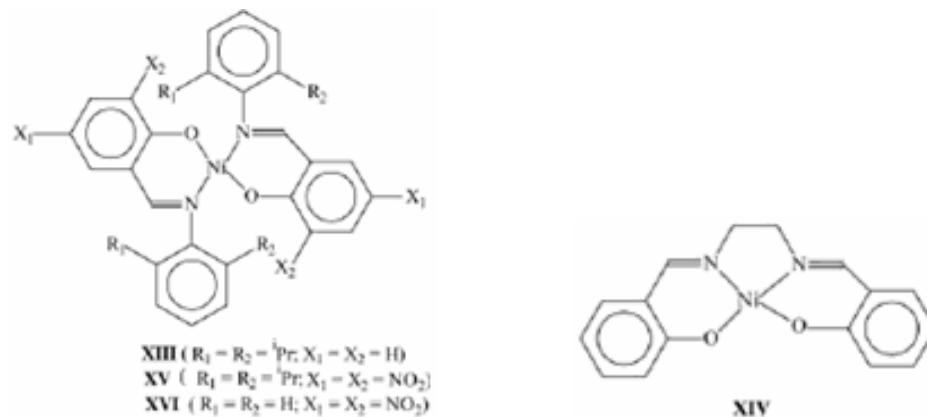


Figura 33: Precursores Catalíticos del Tipo Bis(salicilaldiminato)níquel(II).

Jang y col⁴⁹, estudiaron las actividades de cuatro complejos de metales de transición hacia la polimerización por adición vinílica del norborneno en presencia de metilaluminoxano como cocatalizador: Ni(2-etil hexanoato)₂ (**1**), Co(2-etil hexanoato)₂ (**2**), TiCl₄ (**3**) y CpTiCl₃ (Cp = Ciclopentadieno) (**4**). Una vez activados con MAO, el complejo de Ni(II) (**1**) fue el más activo hacia este mecanismo de polimerización arrojando actividades de 20,8 kg_{Polímero}/mol_{Ni}.h. Además, estos investigadores estudiaron el efecto que tenía el B(C₆F₅)₃, B(C₆H₅)₃, BEt₃, MAO, la temperatura y el solvente de reacción en la activación del catalizador de Ni(II) empleado en la polimerización del norborneno. El sistema **1**/B(C₆F₅)₃/MAO permitió obtener las mayores conversiones del norborneno (95%), altas actividades catalíticas (126,7 kg_{Polímero}/mol_{Ni}.h), mayores pesos moleculares (102.000) y polidispersidades de 2,90 lo cual se debió a que el tris(pentafluorofenil)borano es altamente electrofílico y capaz de extraer un ligando de un metal alquílico para generar una especie catiónica altamente activa. Las conversiones y pesos moleculares mostraron una dependencia lineal con las relaciones B(C₆F₅)₃/Ni y MAO/Ni; y las constantes dieléctricas se incrementaban con el peso molecular al variar el solvente de reacción. Otros catalizadores de Ni(II) fueron igualmente empleados para comparar sus actividades con las obtenidas a partir del complejo (**1**) (Figura 34) siendo el orden de actividad el siguiente: **8**/B(C₆F₅)₃/MAO > **7**/B(C₆F₅)₃/MAO > **6**/B(C₆F₅)₃/MAO > **5**/B(C₆F₅)₃/MAO.

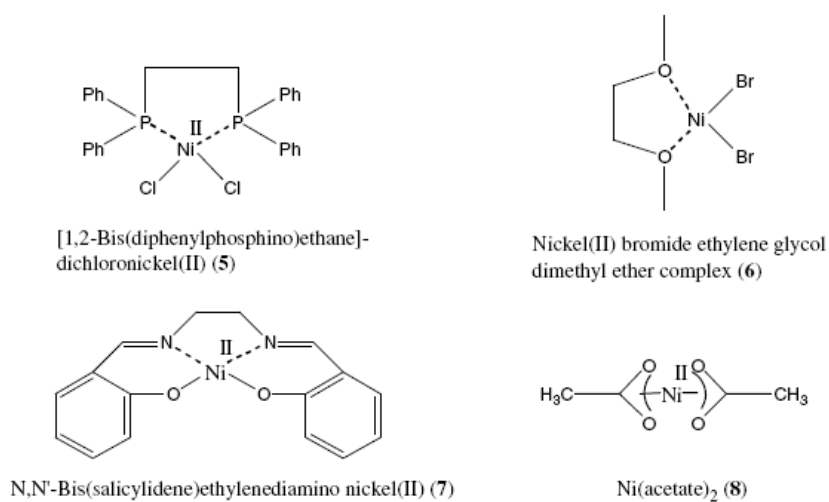


Figura 34: Otros Complejos de Ni(II) Empleados en la Polimerización Vinílica del Norborneno.

En los últimos años, precursores catalíticos pertenecientes a la familia de los ligandos tris(pirazolil metil)amina han sido empleados en polimerización de otros monómeros como etileno y estireno arrojando resultados interesantes lo que refuerza la idea de que los complejos $\text{Tpz}^{\text{R}}\text{mACrCl}_3$ puedan ser altamente activos hacia la homopolimerización vinílica del norborneno. Los polinorbornenos obtenidos por este mecanismo poseen propiedades térmicas interesantes como alta resistencia química, buena resistencia a la radiación UV, bajas constantes dieléctricas, elevadas temperaturas de transición vítrea y buena transparencia de allí que resulten de gran interés para obtener materiales con aplicaciones en el campo de la electrónica, aplicaciones ópticas y de empaquetamiento.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En esta sección, se dan a conocer los materiales y equipos a utilizar, además de todo el procedimiento experimental a seguir para cumplir con los objetivos propuestos en la presente investigación.

3.1 Materiales y Reactivos.

Los materiales a utilizar en el desarrollo del presente trabajo de investigación serán los siguientes:

3.1.1 Gases:

- Argón (Ar), BOC Gases Industriales de Venezuela.
- Nitrógeno (N₂), BOC Gases Industriales de Venezuela.

3.1.2 Solventes:

- Etanol Técnico.
- Tolueno, C₆H₅CH₃, 99.8%, Peb. = 110 °C grado AP [Aldrich].
- n-Heptano, C₇H₁₆, 99%, Peb. = 98 °C, grado HPLC [Aldrich].
- Tetrahidrofurano, THF, 99.9%, Peb. = 66 °C, grado HPLC [Aldrich].
- Éter, (C₂H₅)₂O, 99.50%, Peb. = 35 – 60°C grado HPLC [Aldrich].

3.1.3 Reactivos:

- Norborneno, C₇H₁₀, 99%, P_e: 96°C, P_f:44-46°C, P.M = 94.16 gr/mol [Aldrich].
- Sodio Metálico en aceite mineral [Aldrich].
- Polimetilaluminoxano (PMAO), AKZO Nobel.
- Ácido clorhídrico (HCl), 30 % v/v [MERCK].

3.2 Equipos.

3.2.1 Equipos de Laboratorio:

- Controlador de Temperatura (Haake).
- Caja Seca, marca MBRAUN, modelo UNIlab.
- Línea de Vacío/Nitrógeno.
- Bomba de Alto Vacío, Edwards.
- Balanza Analítica Mettler PC 440.

3.2.2 Equipos Instrumentales:

- Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).
- Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), Mettler Toledo, modelo DSC821.
- Análisis Termogravimétrico (TGA), Mettler Toledo.
- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , Bruker Avance-300.

3.3 Procedimiento Experimental.

3.3.1 Secado de Solventes.

Las trazas de agua presentes en el solvente pueden ocasionar la desactivación parcial o total del precatalizador o la hidrólisis del cocatalizador, los cuales son sensibles a la humedad y pueden tolerar en algunos casos, dependiendo de la naturaleza del centro metálico, concentraciones no mayores de 10 ppm. Por esta razón, los solventes a utilizar (ej. tolueno, heptano, éter y THF) fueron secados previamente en un sistema de calentamiento a reflujo constante (*Figura 35*), con un desecante (Na metálico). Adicionalmente, se agrega benzofenona al balón con el solvente, la cual funciona como indicador de humedad (cuando el solvente está completamente seco, éste presenta un color azul oscuro).

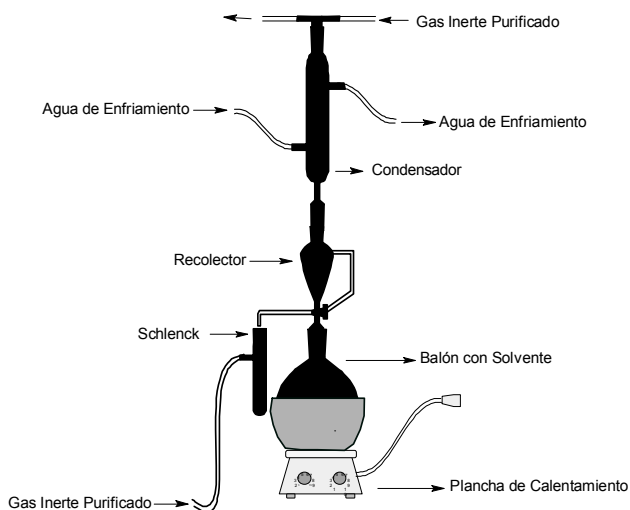


Figura 35: Sistema de Secado de los Solventes.

3.3.2 Purificación de los Gases.

Los precatalizadores y cocatalizadores en general son sensibles al oxígeno y al agua. El oxígeno al entrar en contacto con el catalizador puede ocasionar un cambio en el estado de oxidación del metal, mientras que la presencia de agua ocasiona la hidrólisis de los compuestos de alquil aluminio. Por estos motivos, es necesario reducir al máximo la concentración de estas impurezas en los gases inertes. Para ello, los gases son pasados por columnas con agentes desecantes, con el objetivo de reducir las trazas de oxígeno y agua, que inhiban la actividad catalítica de los catalizadores. Para la remoción de oxígeno se utilizó un catalizador de cobre (Cu) conocido comercialmente como tipo BASF, mientras que para la remoción de trazas de agua se utilizó como desecante tamiz molecular de 4 Å para los gases inertes.

3.3.3 Purificación del Monómero.

El monómero se dejó refluendo sobre sodio metálico durante 6 horas, posteriormente se destiló a presión atmosférica y fue almacenado bajo atmósfera inerte a baja temperatura⁵⁰. Una vez destilado el monómero, se procedió a preparar

una solución madre de norborneno en tolueno de volumen conocido; dicha solución se almacenó en una ampolla de vidrio bajo atmósfera inerte a baja temperatura y a partir de ésta se tomaron las alícuotas correspondientes a una masa determinada de monómero.

3.3.4 Manipulación de los Reactivos.

El solvente a utilizar en cada reacción fue manipulado usando técnicas de “Schlenck” (Figura 36). Empleando la línea de vacío/N₂ se manipuló el material de vidrio con 3 ciclos de vacío intercalados con inyección de gas inerte, aplicando calor mediante una pistola de calentamiento, con el fin de eliminar cualquier rastro de aire y/o humedad de los mismos.

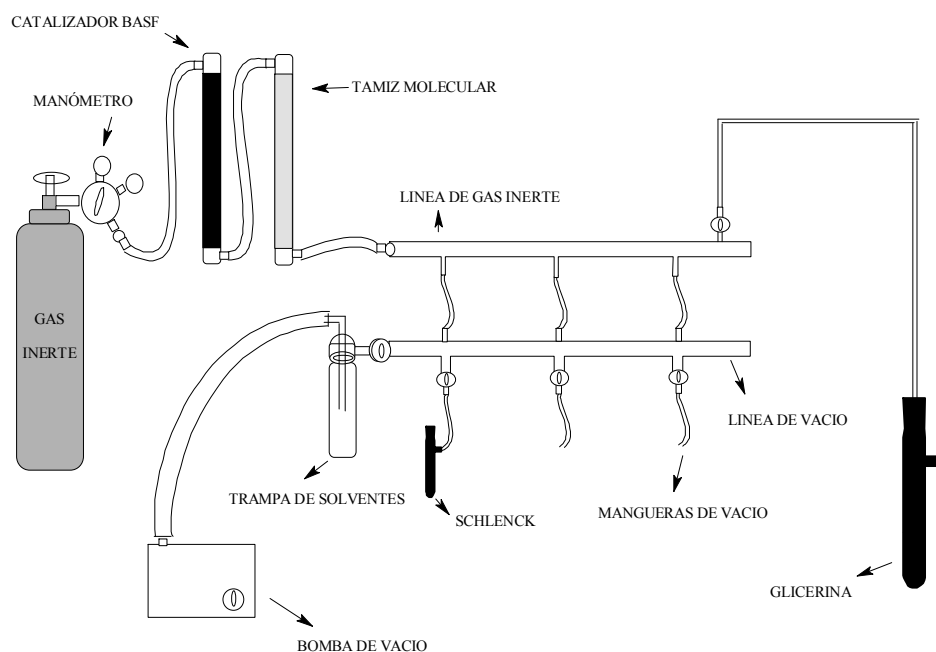


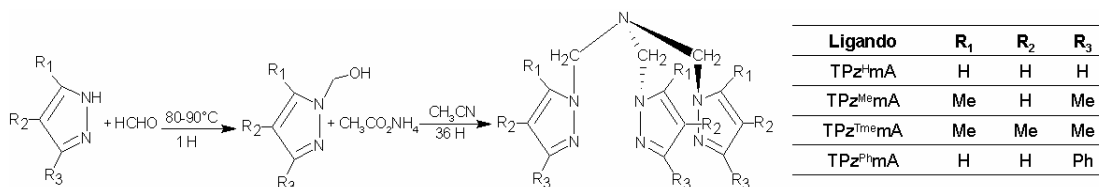
Figura 36: Esquema de una Línea de Vacío / N₂.

La manipulación del precatalizador y del cocatalizador se realizó en una “Caja Seca”, donde se necesita antes de ingresar a la cámara de manipulación, introducir el

material en una pre-cámara, para de esta manera garantizar una atmósfera inerte dentro de la cámara.

3.3.5 Síntesis de los Ligandos.

Los ligandos tris(pirazolil metil)amina (TPz^HmA), tris(3,5-dimetil pirazolil metil)amina (TPz^{Me}mA), tris(3,4,5-trimetil pirazolil metil)amina (TPz^{Tme}mA) y tris(3-fenil pirazolil metil)amina (TPz^{Ph}mA), fueron sintetizados mediante un procedimiento experimental de dos etapas. En la primera etapa se sintetiza el (R-hidroximetil) pirazol a partir de la reacción entre el R-pirazol con formaldehído a 80 °C (*Esquema 8*). Seguido, en la segunda etapa se hace reaccionar, a temperatura ambiente los R-hidroxi obtenidos con acetato de amonio durante 36 horas (*Esquema 8*). La síntesis se realizó siguiendo la metodología planteada por Driessen⁵¹.



Esquema 8: Síntesis de los Ligando Tris(R-pirazolil metil)amina.

3.3.5.1 Síntesis del Ligando Tris(Pirazolil Metil)Amina (TPz^HmA):

En un balón de tres bocas de 150 ml, se colocaron 6,03 gramos (88.51 mmol) de pirazol (C₃H₄N₂) y 16 ml de agua destilada. La mezcla fue fuertemente agitada y calentada a 60 °C por aproximadamente 1 hora, hasta obtener una solución homogénea. Una vez detenido el calentamiento se adicionó lentamente (para mantener la temperatura a valores menores a 90 °C, debido a que la reacción es exotérmica) 3,03 gramos (101 mmol) de una solución acuosa al 13% de formaldehído (CH₂O). Completada la adición se prosiguió el calentamiento hasta mantener una temperatura entre los 80 y 90 °C por aproximadamente una hora, observándose una solución cristalina y viscosa. Seguidamente la mezcla fue enfriada a temperatura

ambiente y luego se colocó en un baño de hielo-agua hasta 10 °C, notándose la formación de cristales, los cuales fueron filtrados por succión y llevados a sequedad. Los cristales así obtenidos corresponden al 1-hidroximetil pirazol⁵².

En un balón de 125 ml se colocaron 5.24 gramos (53.4mmol) de 1-hidroximetil pirazol con 1.53 gramos (19.6 mmol) de acetato de amonio ($C_2H_7NO_2$) en 50 ml de acetonitrilo (C_2H_3N). La mezcla fue agitada por 36 horas a temperatura ambiente. El solvente orgánico fue removido calentando a presión reducida, y el aceite incoloro remanente fue disuelto en diclorometano y lavado con 40 ml de NaOH 0.2M y dos porciones de 40 ml de agua destilada. Finalmente el solvente fue removido a presión reducida, quedando un aceite incoloro el cual fue enfriado a 4 °C aproximadamente, para formar un sólido blanco cristalino⁵¹. La reacción se representa en la *Esquema 8*.

3.3.5.2 Síntesis del Ligando Tris(3,5-Dimetil Pirazolil Metil)Amina ($TPz^{Me}mA$):

El procedimiento de síntesis seguido fue igual al descrito para el TPz^HmA , en el apartado 3.3.5.1, para ello se colocaron 5 gramos (52 mmol) de 3,5-dimetil pirazol ($C_5H_8N_2$), 13 ml de agua destilada, 1.71 gramos (57mmol) de una solución acuosa al 13% de formaldehído (CH_2O), 4.2 gramos (33.3 mmol) de hidroximetil 3,5-dimetil pirazol, 0.98 gramos (12.7 mmol) de acetato de amonio, 50 ml de acetonitrilo.

3.3.5.3 Síntesis del Ligando Tris(3,4,5-Trimetil Pirazolil Metil)Amina ($TPz^{Tme}mA$):

El procedimiento de síntesis seguido fue igual al descrito para el TPz^HmA , en el apartado 3.3.5.1, para ello se colocaron 2.50 gramos (22.7 mmol) de 3,4,5-trimetil pirazol ($C_6H_{10}N_2$), 8 ml de agua destilada, 0.75 gramos (25.00 mmol) de una solución acuosa al 13% de formaldehído (CH_2O), 2.18 gramos (15 mmol) de hidroximetil

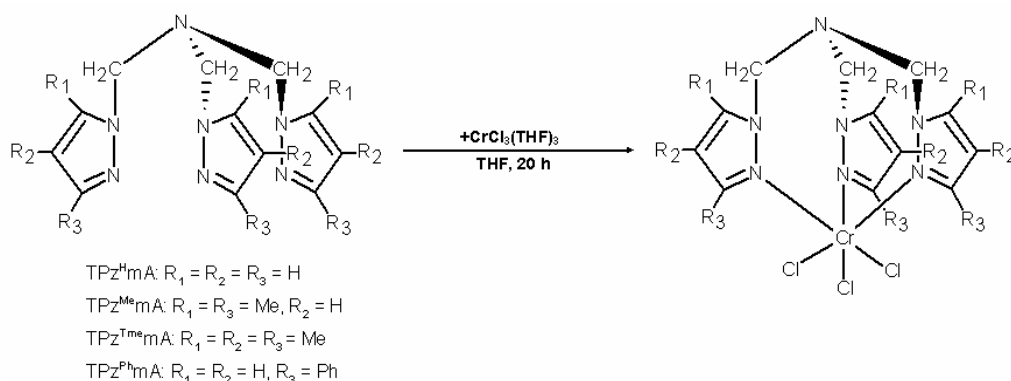
3,4,5-trimetil pirazol, 0.40 gramos (5.18 mmol) de acetato de amonio, 50 ml de acetonitrilo.

3.3.5.4 Síntesis del Ligando Tris(3-fenil Pirazolil Metil)Amina (TPz^{Ph}mA):

El procedimiento de síntesis seguido fue igual al descrito para el TPz^HmA, en el apartado 3.3.5.1, para ello se colocaron 5 gramos (34.68 mmol) de 3-fenil pirazol (C₉H₈N₂), 15 ml de agua destilada, 1.15 gramos (38.15 mmol) de una solución acuosa al 13% de formaldehído (CH₂O), 5.40 gramos (30.98 mmol) de hidroximetil 3-fenil pirazol, 0.92 gramos (11.92 mmol) de acetato de amonio, 50 ml de acetonitrilo.

3.3.6 Síntesis de los Complejos de Metales de Transición.

Los complejos de cromo fueron sintetizados a partir del complejo tricloruro de tris(tetrahidrofurano) de cromo (III) (CrCl₃(THF)₃) y el ligando deseado en cantidades estequiométricas (*Esquema 9*), el solvente empleado fue THF y la síntesis se realizó durante 20 horas a temperatura ambiente.



Esquema 9: Síntesis de Complejos de Cromo Basados en Ligandos Tris(R-pirazolil metil)amina.

3.3.6.1 *Tris(Pirazolil Metil)Amina de Cromo (III) Tricloruro (TPzmACrCl₃):*

En un schlenck de 50 ml de capacidad, se mezclaron 250 mg (0.67 mmol) de tricloruro de tris(tetrahidrofurano) de cromo (III) (CrCl₃(THF)₃) con 10 ml de tetrahidrofurano (THF). A esta mezcla se le agregó vía cánula, y bajo atmósfera inerte, 183 mg (0.71 mmol) del ligando tris(pirazolil metil)amina disuelto en 10 ml de THF. La mezcla de reacción fue agitada por 20 horas a temperatura ambiente. Posterior a este tiempo se detuvo la agitación, obteniéndose una suspensión, que al dejar en reposo, permitió la sedimentación del complejo, formándose así un sistema de dos fases. La fase líquida (solvente) se retiró bajo presión reducida y la fase sólida resultante se purificó mediante un lavado con éter (1x 10ml) y cinco lavados con heptano (5x10 ml), para posteriormente ser secado a vacío. El sólido obtenido finalmente fue de color verde oliva.

3.3.6.2 *Tris(3,5-Dimetil Pirazolil Metil)Amina de Cromo (III) Tricloruro (TPz^{Me}mACrCl₃):*

Para la síntesis de este precatalizador se utilizó la misma metodología descrita para la síntesis del complejo TPzmACrCl₃. Las cantidades empleadas fueron las siguientes: 120 mg (0.32 mmol) de tricloruro de tris(tetrahidrofurano) de cromo (III) (CrCl₃(THF)₃), 114.5 mg (0.34 mmol) del ligando tris(3,5-dimetil pirazolil metil)amina. El producto obtenido fue un sólido de color verde claro.

3.3.6.3 *Tris(3,4,5-Trimetil Pirazolil Metil)Amina de Cromo (III) Tricloruro (TPz^{Tme}mACrCl₃):*

Para la síntesis de este precatalizador se utilizó la misma metodología descrita para la síntesis del complejo TPzmACrCl₃. Las cantidades empleadas fueron las siguientes: 100 mg (0.27 mmol) de tricloruro de tris(tetrahidrofurano) de cromo (III)

(CrCl₃(THF)₃), 112 mg (0.30 mmol) del ligando tris(3,4,5-trimetil pirazolil metil)amina. El producto obtenido fue un sólido de color verde.

3.3.6.4 Tris(3-Fenil Pirazolil Metil)Amina de Cromo (III) Tricloruro (TPz^{Ph}mACrCl₃):

Para la síntesis de este precatalizador se utilizó la misma metodología descrita para la síntesis del complejo TPzmACrCl₃. Las cantidades empleadas fueron las siguientes: 130 mg (0.35 mmol) de tricloruro de tris(tetrahidrofurano) de cromo (III) (CrCl₃(THF)₃), 185 mg (0.38 mmol) del ligando tris(3-fenil pirazolil metil)amina. El producto obtenido fue un sólido de color verde.

3.3.7 Montaje del Sistema de Reacción.

El procedimiento para llevar a cabo las reacciones de polimerización de norborneno utilizando los complejos TPz^RmACrCl₃ (R= 3,5-Me; H; Ph y 3,4,5-Me), consistió en añadir a un schlenck seco con un agitador magnético y en atmósfera inerte, una solución de tolueno y la cantidad de cocatalizador (P-MAO) establecida para el ensayo (*Figura 37*). Luego, se añadió la cantidad de solución norborneno/tolueno según la cantidad de monómero deseada y finalmente el precatalizador fue transferido al schlenck de reacción, el cual; fue colocado en un baño termostatzado. La solución se mantuvo en agitación durante el tiempo de reacción establecido.

Para finalizar la reacción, fueron agregados 20 mL de una solución de HCl con etanol al 10 %. El polímero obtenido fue lavado con agua destilada y etanol, y posteriormente filtrado y secado al vacío hasta obtener peso constante.

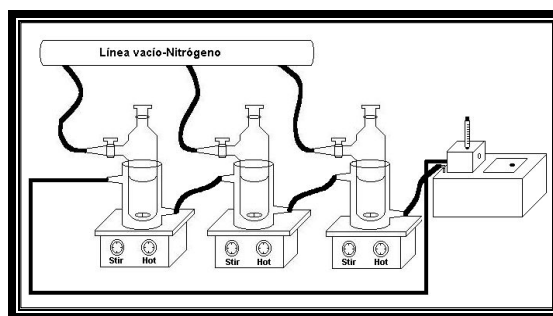


Figura 37: Esquema del Sistema de Reacción.

3.3.8 Pruebas de Polimerización.

De manera general, el procedimiento para la manipulación del sistema de reacción para la realización de las pruebas de polimerización fue el siguiente:

3.3.8.1 Preparación del Material para la Entrada en Caja Seca:

- Introducir el material de vidrio limpio en una estufa a 100 °C por al menos 45 minutos.
- Llevar la ampolla y los schlenck a la línea de vacío/nitrógeno para iniciar los ciclos de calentamiento-vacío.
- Recoger la cantidad de tolueno a utilizar en la ampolla.
- Organizar todo el material que será manipulado en caja seca:
 - 3 Schlenck pequeño.
 - 1 Ampolla
 - 3 Schlenck grandes
 - 3 Inyectadoras de 10 mL.
 - 1 Aguja para el solvente.
 - 1 Aguja para el cocatalizador.
 - 1 Espátula.
 - 1 Embudo pequeño de vidrio.

- Introducir el material preparado en la pre-cámara de la caja seca y someterlo a vacío durante dos ciclos de 10 minutos.

3.3.8.2 Manipulación en la Caja Seca:

- Llevar el material preparado de la pre-cámara a la cámara de manipulación.
- Pesar el precatalizador a utilizar.
- Verter el precatalizador en el schlenck pequeño.
- Tomar la cantidad de solvente necesaria para completar los 30 mL de la ampolla (la diferencia está en la alícuota de solución madre que se añadirá) y agregarlo al precatalizador en el schlenck pequeño.
- Medir el volumen de cocatalizador a utilizar y diluirlo en el schlenck grande con el volumen de solvente necesario para, junto con la cantidad anterior, completar los 30 mL.
- Sacar el material de la caja seca y llevarlo al sitio de reacción.
- Colocar los schlencks con el precatalizador en un sonificador para facilitar la dispersión del precatalizador en el solvente.

3.3.8.3. Polimerización:

- Ajustar la temperatura de los baños termostatzados.
- Colocar los schlencks con el MAO/Tolueno en los baños termostatzados.
- Agregar la solución de norborneno en tolueno, bajo flujo de N₂, en cada uno de los schlencks donde está contenido el MAO (schlencks de reacción) y luego dejar agitando durante 10 minutos (período de acondicionamiento).
- Transcurrido el tiempo de acondicionamiento, mediante un transfer se agrega cada solución de catalizador a los schlencks de reacción.
- Iniciar el tiempo de reacción en constante agitación.
- Transcurrido el tiempo de reacción, se añade aproximadamente 20 mL. de una solución de HCl al 10 % con etanol para detener la reacción.

- Se agregó una mezcla etanol-agua para lavar el polímero y así eliminar las sales formadas.

3.3.8.4 Tratamiento del Producto de Polimerización:

- Filtrar el producto.
- Lavar el sólido en una mezcla HCl y agua para eliminar toda traza posible de sales de aluminio.
- Filtrar la mezcla.
- Lavar el sólido con agua para eliminar el ácido clorhídrico del lavado anterior.
- Los productos obtenidos se secaron en una estufa con vacío a 40°C.
- Llevar a peso constante.

3.3.9 Pruebas de Caracterización.

Para determinar cuál será la aplicación final de un polímero se debe tener información de cómo es su constitución molecular, cuáles son sus propiedades mecánicas y también sus propiedades térmicas; con dicha información a la mano es muy fácil determinar los aditivos y el mecanismo de procesamiento adecuados para el polímero sintetizado. Existen diversas técnicas empleadas en la caracterización de macromoléculas; a continuación se mostrarán algunas de las más usadas y mediante las cuales se cumplirán algunos de los objetivos planteados en este trabajo de investigación:

3.3.9.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR):

La espectroscopía de infrarrojo suministra datos sobre la constitución molecular, indicando los grupos funcionales que se encuentran en una molécula⁵³. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un

aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados y así un grupo determinado de átomos da origen a bandas de absorción características, cuya posición espectral (frecuencias), intensidad y polarización (dicroísmo) depende de la constitución del polímero. Esta absorción indica los diferentes grupos funcionales existentes en el compuesto. El espectro de absorción se obtiene irradiando la muestra de una sustancia con una radiación continua y analizando mediante el espectrómetro la intensidad de radiación que ha sido absorbida a cada longitud de onda (o frecuencia) la cual se registra gráficamente como espectro (de absorción). Los espectros del infrarrojo son niveles moleculares de vibración de los átomos de una molécula.

El método del IR puede aplicarse a muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Los métodos corriente para la preparación de muestras incluyen los siguientes: moldeo por compresión, que es la técnica más ampliamente utilizada,; disolución de un polímero en un disolvente, tal como disulfuro de carbono o el tetracloroetileno, cuyos espectros están relativamente libres de bandas de adsorción intensas; preparación de una película fina mediante un micrótopo o molienda; formación de una película delgada, por colado, a partir de una disolución; y por último, por compresión de una mezcla finamente dividida de la muestra con KBr para formar un disco⁵⁴. Esta última técnica se empleará para caracterizar los ligandos y polímeros obtenidos. Los espectros de infrarrojo (IR) se obtendrán mediante un Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), Nicolet 50DCX, ubicado en el Servicio de Análisis Instrumental del Centro de Química del IVIC.

3.3.9.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):

Las propiedades térmicas de los polímeros, tales como: temperatura de fusión (T_f) y temperatura de cristalización (T_c), se ven influenciadas por la estructura, forma, composición, movilidad de las moléculas y segmentos moleculares de dichos

polímeros, más la presencia de partículas dispersas. Recíprocamente, observando las propiedades térmicas se puede llegar a conclusiones respecto a la estructura y comportamiento de los polímeros⁵⁵.

La determinación de las propiedades térmicas de un material se puede efectuar mediante diversas técnicas de análisis térmico. Una de estas técnicas es el DSC que permite estudiar propiedades térmicas, tales como: Temperaturas de fusión (T_f) y cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_f) y entalpía de cristalización (ΔH_c) midiendo la diferencia de energía requerida para mantener la temperatura de la muestra a estudiar igual a la temperatura de una muestra patrón, cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlada⁵⁶. La técnica del DSC se usa rutinariamente en el estudio de la caracterización de polímeros. En este caso, se utilizará esta técnica para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) del polinorborno.

3.3.9.3 Análisis Termogravimétrico (TGA):

La termodegradación es el proceso de descomposición que ocurre por la presencia de calor, la cual origina el rompimiento de los enlaces en las moléculas presentes. La técnica utilizada para el análisis de la descomposición térmica de mezclas es la termogravimetría dinámica, que involucra el cambio en propiedades tales como peso, volumen y capacidad calorífica, con el aumento de temperatura a una velocidad controlada de calentamiento.

La descomposición de sólidos es un proceso complicado, ya que envuelve la descomposición de un compuesto químico y la formación de otros, la difusión de gases, transferencia de calor y otros procesos. Para su estudio se usa la evaluación de parámetros cinéticos que permiten predecir el comportamiento de los materiales en función del tiempo. En los estudios cinéticos de descomposición, la concentración de

reactantes y productos es importante. Se considera que las reacciones son irreversibles y que la velocidad depende de parámetros como energía de activación y orden de reacción los cuales pueden ser calculados por una curva experimental dinámica. El análisis termogravimétrico se empleará para caracterizar los polímeros obtenidos y obtener la temperatura de descomposición de los mismos.

3.3.9.4 Espectrometría de Masas (FAB-MS):

La espectrometría de masas proporciona el peso molecular, así como información valiosa acerca de la fórmula molecular, empleando una cantidad muy pequeña de muestra. El espectro de masas también da información estructural que se puede emplear para confirmar una estructura a la que se llegó a través de resonancia magnética nuclear o de espectroscopía infrarroja⁵³.

La técnica de espectrometría de masas se empleará para determinar la masa molecular de los complejos de metales de transición sintetizados. Esta prueba se realizará en un Espectrómetro de Masas de Alta Resolución GC-Varian Saturn 2000 usando alcohol nitrobenzoico (NBA) y dimetilsulfóxido (DMSO) como matriz, ubicado en la Universidad de California de los Estados Unidos.

3.3.9.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN¹H) y Carbono (RMN¹³C):

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta muy poderosa para la determinación de la estructura de los compuestos orgánicos. Como la espectroscopía infrarroja, la de resonancia magnética nuclear se puede emplear en una muestra muy pequeña sin alterarla. El espectro de resonancia magnética nuclear da una gran cantidad de información acerca de la estructura del compuesto, y se pueden determinar algunas estructuras tan sólo con el empleo del

espectro de RMN. Sin embargo, con frecuencia este espectro se emplea en conjunto con otras formas de espectroscopía y con el análisis químico para determinar las estructuras de moléculas orgánicas complejas⁵³.

En el caso de la estructura del polinorborneno se puede elucidar mediante RMN ^{13}C la presencia o no de una señal presente en el rango de 20-24 ppm, la cual indica la presencia de un carbono olefínico; esto permite definir la estructura final del polinorborneno así como su mecanismo de polimerización. Al igual que en ^{13}C , en ^1H la presencia de señales entre 4-5 ppm nos indica lo mismo. De esta manera la caracterización de los polímeros mediante RMN nos permite definir la estructura y vía de polimerización empleada.

La técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (RMN ^1H) y carbono (RMN ^{13}C) se empleará para definir la estructura de los ligandos sintetizados al igual que en la caracterización de los polímeros obtenidos. Los análisis de resonancia magnética nuclear (protones (^1H) y carbono (^{13}C)) se llevarán a cabo en el Servicio de Análisis Instrumental del Centro de Química del IVIC en un Espectrómetro Bruker Advance 500 MHz.

3.3.9.6 Análisis Elemental:

El análisis elemental o microanálisis es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente.

Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

La técnica de análisis elemental se empleará para definir los porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno de los ligandos y complejos sintetizados. Esta prueba se realizará en un equipo Fisons EA 1108 ubicado en el Servicio de Análisis Instrumental del Centro de Química del IVIC.

3.3.9.7 Punto de Fusión:

La medición del punto de fusión se empleará para determinar la pureza de la muestra de los ligandos sintetizados. Estos ensayos se llevarán a cabo en un Electrothermal Meelting Point ubicado en el Servicio de Análisis Instrumental del Centro de Química del IVIC.

3.3.9.8. Viscosimetría:

3.3.9.8.1 Peso Molecular Viscosimétrico (M_V).

En general, la viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Ésta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales; la simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad/peso molecular son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas.

Las medidas de la viscosidad de una disolución corrientemente se realizan por comparación del tiempo de flujo (t), requerido para que un volumen determinado de

disolución de polímero pase a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo (t_0) para el disolvente. A partir de t , t_0 y la concentración de soluto, se obtienen varias magnitudes cuyas ecuaciones fueron postuladas por varios científicos⁵⁴.

La viscosidad de una disolución diluida se mide correctamente en viscosímetros capilares del tipo Ostwald-Fenske o Ubbelohde. El último posee la ventaja de que la medida es independiente de la cantidad de disolución en el viscosímetro; se pueden realizar medidas para una serie de concentraciones con relativa facilidad por disoluciones sucesivas.

La técnica de viscosimetría se empleará para caracterizar los polímeros obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Britovsek, G.; Gibson, V. y Wass, D. A. (1999). *Chem. Int. Ed.*, (38), 428-447.
- 2 Chen, E. Y. y Marks, T. J. (2000). *Chemical Review*, (100), 1391-1434.
- 3 Montagna, A. A.; Dekmezian, A. H. y Burkhart, R. M. (1997). *Chemtech.*, 26-31.
- 4 Montagna, A.; Dekmezian, A. y Burkhart, R. M. (1997). *Chemtech.*, 24-28.
- 5 Driessen, W.; Wiesmeijr, W.; Schipper – Zablotskaja, M.; De Graaff, R. y Reedijk, J. (1989). *Inorgánica Chimica Acta.*, (162), 233 – 238.
- 6 Guan, Y. (2004). *Journal of Chemical Crystallography*, (Vol. 34, N° 4), 269-274.
- 7 Driessen, W.; De Graaff, R. y Ochocki, J. (1998). *Inorgánica Chimica Acta*, (150), 41 – 45.
- 8 Rabindranath, M. (2000). *Coordination Chemistry Reviews*, (203), 151 – 218.
- 9 Zamora, G.; Pons, J. y Ros, J. (2004) *Inorganica Chimica Acta*, (357), 2899-2904.
- 10 VI Congreso Venezolano de Química. UNIMAR. (2003). *Sociedad Venezolana de Química*. (90), 291 –294.

-
- 11 Grove, N. R.; Kohl, P. A.; Bidstrup, S. A.; Shick, R. y Jayaraman, S. (1997). International Conference on Multichip Modules, 224-227.
 - 12 Grove, N. R.; Kohl, P. A.; Bidstrup, S. A.; Jayaraman, S. y Shick, R. (1999). Journal of Polymer Science: Part B; Polymer Physics, (Vol. 37), 3003-3010.
 - 13 Messner, G.; Turlik, I.; Blade, J. W.; Garrou, P.E. (1992). Thin Film Multichip Modules, International Society fir Hybrid Microelectronics, reston, Va.
 - 14 Grove, N. R.; Kohl, P. A.; Bidstrup, S. A.; Shick, R. A.; Goodall, B.L. y Jayaraman., S. (1997). International Conference on Multichip Modules.
 - 15 Goodall, B. L.; Benedikt, G. M.; McIntosh, L. H.; Barnes, D. A. y Rhodes, L. F. (1995). International Patent WO 95/14048.
 - 16 Plueddemann, E. P. (1982). Silane Coupling Agents, Plenum Press: New York.
 - 17 S. Ahmed, S.A.; Bidstrup, P.A.; Kohl, P.J. y Ludovices, Y. (1998). J. Phys. Chem. B, (102), 9783.
 - 18 Janiak, C. y Paul G. (2001). Lassahn. Macromol. Rapid Commun, (22), 479-492.
 - 19 Balcar, H. y Bastl, Z. (1996). Collect. Czech. Chem. Commun, (Vol. 61), 1353-1359.
 - 20 Szymanska-Buzar, T. y Czelusniak, I. (2002). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, (190), 131-143.

-
- 21 Yamaguchi, Y.; Fujita, A.; Susuki, N. y Ito, T. (2005). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (240), 226-232.
- 22 Farona, M. F.; Alonso, M. A.; Bower, K. E. y Johnston, J. A. (1988). *Polymer Bulletin*, (19), 211-216.
- 23 Bao, F.; Lü, X.; Gao, H.; Gui, G. y Wu, Q. (2005). *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, (Vol. 43), 5535-5544.
- 24 Nomura, K.; Yamada, J. y Fujiki, M. (2005). *Organometallics*, (24), 2248-2250.
- 25 Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M. y Montague, B. A. (1959). *Contribución del Departamento de Química de Polímeros, E. I. Du Pont De Nemours & Co., Inc.*, 2237-2340.
- 26 Petasis, N. A. y Fu, D. (1993). *J. Am. Chem. Soc.*, (115), 7208-7214.
- 27 Dusan, J.; Wang, Q.; Quyoum, R. y Baird, Michael C. (1995). *Journal of Organometallic Chemistry*, (497), 143-147.
- 28 Qian, Y.; Zhang, D.; Huang, J.; Ma, H. y Chan, A. (1998). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (133), 135-138.
- 29 Katayama, H.; Yoshida, T. y Ozawa, F. (1998). *Journal of Organometallic Chemistry*, (562), 203-206.
- 30 Matos, J. M. y Lima-Neto, B. S. (2005). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (240), 233-238.

-
- 31 Pasquale, A. J.; Allen, R. D. y Long, T. E. (2001). *Macromolecules*, (34), 8064-8071.
- 32 Elyashiv-Barad, S.; Greinert, N. y Sen, A. (2002). *Macromolecules*, (35), 7521-7526.
- 33 Lü, X.; Bao, F.; Kang, B.; Wu, Q.; Liu, H. y Zhu, F. (2006). *Journal of Organometallic Chemistry*, (691), 821-828.
- 34 Carlini, C.; Giaiacopi, S.; Marchetti, F.; Pinzino, C.; Raspolli, A. M. y Sbrana, G. (2006). *Organometallics*, (25), 3659-3664.
- 35 Peucker, U. y Heitz, W. (1998). *Macromol. Rapid Commun*, (19), 159-162.
- 36 Woodman, T. J.; Sarazin, Y.; Garratt, S.; Fink, G. y Bochmann, M. (2005). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (235), 88-97.
- 37 Sato, Y.; Nakayama, Y. y Yasuda, H. (2004). *Journal of Organometallic Chemistry*, (689), 744 – 750.
- 38 Wu, Q. y Lu, Y. (2002). *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, (Vol. 40), 1421 – 1425.
- 39 Tariqul, H.; Ikeda, T. y Shiono, T. (2004). *Macromolecules*, (37), 7432 – 7436.
- 40 Mi, X.; Ma, Z.; Cui, N.; Wang, L.; Ke, Y. y Hu, Y. (2002). *Journal of Applied Polymer Science*, (Vol. 88), 3273-3278.
- 41 Sun, W.; Yang, H.; Li, Z. y Li, Y. (2003). *Organometallics*, (22), 3678 – 3683.

-
- 42 Haijian, Y.; L., Z. y Sun, W. (2003). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (206), 23 –28.
- 43 Yang, H.; Sun, W.; Chang, F. y Li, Y. (2003). *Applied Catalysis A: General*, (252), 261-267.
- 44 Suzuki, H.; Matsumura, S.; Satoh, Y.; Sogoh, K. y Yasuda, H. (2004). *Reactive & Functional Polymers*, (58), 77-91.
- 45 Suzuki, H. Matsumura, S.; Satoh, Y.; Sogoh, K. y Yasuda, H. (2004). *Reactive & Functional Polymers*, (59), 253-266.
- 46 Nelkenbaum, E.; Kapon, M. y Eisen, M. S. (2005). *Organometallics*, (24), 2645-2659.
- 47 Gao, H.; Zhang, J.; Chen, Y.; Zhu, F. y Wu, Q. (2005). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (240), 178-185.
- 48 Carlini, C.; Martinelli, M.; Raspolli, A. M. y Sbrana, G. (2006). *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, (Vol. 44), 1514-1521.
- 49 Jang, Y.; Sung, H. y Kwag, H. (2006). *European Polymer Journal*, (42), 1250-1258.
- 50 Perrin, D. y Anmarego, W. (1998). *Purification of Laboratory Chemicals*, tercera edición.. Gran Bretaña: Editorial Perganom P00ress, s/v, (194), 225, 243.
- 51 Driessen, W. (1982). *Journal of the Royal Netherland Chemical Society*, 101/12.

-
- 52 Patente EP0467707. (1992).
- 53 Wade, L. G. (1993) Química Orgánica, Segunda Edición, Editorial Pearson Educación, México, 1240.
- 54 Billmeyer, F. W. (1975) Ciencia de los Polímeros, 2^{da} Edición, Editorial Reverté, Barcelona, España.
- 55 Martínez de las Marías, P. (1972) Química Física de los Altos Polímeros y Materiales Plásticos, Editorial Alhambra.
- 56 Rim, B. y Stein, J. (1983). Polym. Sci. Polym. Physed, (Vol. 21), 995-1155.