



**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
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.**

**Presentado por:**

**Tutor Industrial: Dr. Arquímedes Karam.**

**Br. Gustavo Guevara.**

**Caracas, Noviembre de 2006.**

## ➔ **FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.**

- ⊕ Introducción.
- ⊕ Planteamiento del Problema.
- ⊕ Objetivos.
  - General.
  - Específicos.

## ➔ **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

## ➔ **ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN.**

## ➔ **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**



---

# FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

# INTRODUCCIÓN

---

## ➔ **IMPORTANCIA DE LAS POLIOLEFINAS.**

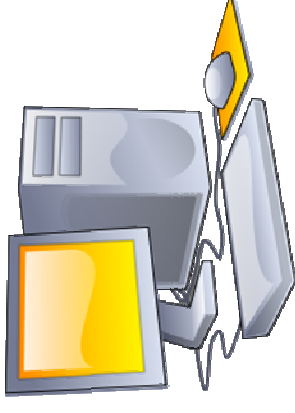
- ⊕ Extremadamente resistentes, flexibles y de bajo costo.
- ⊕ Químicamente inertes y reciclables.
- ⊕ Fácil procesabilidad.
- ⊕ Aplicaciones diversas.

## ➔ **POLINORBORNENO (PNB).**



### ⚡ Propiedades interesantes:

- Alta resistencia química.
- Buena resistencia a la radiación UV.
- Baja constante dieléctrica; (2,2-2,5).
- Elevadas temperaturas de transición vítrea; (242-276)°C.

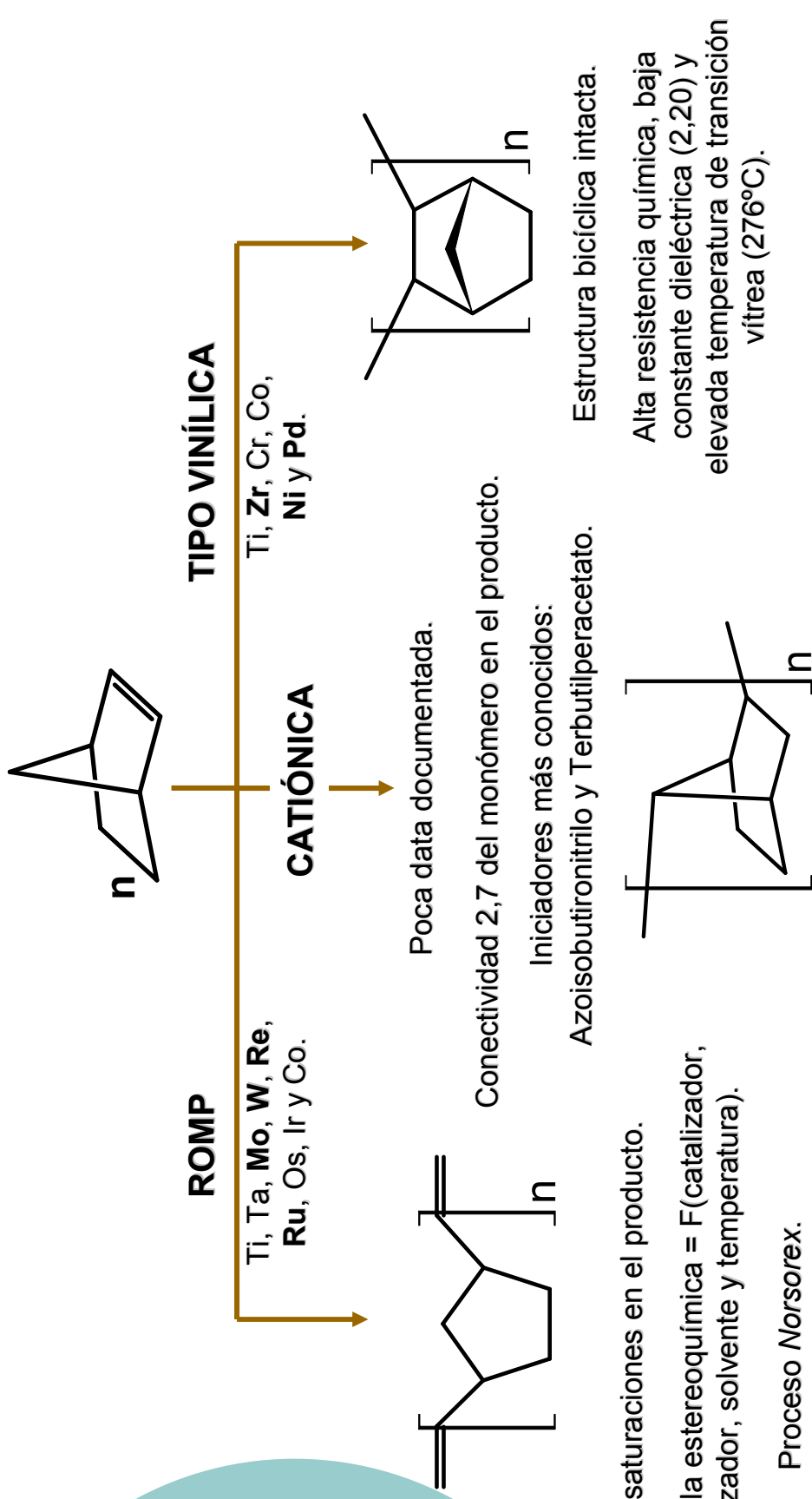


### ⚡ Aplicaciones:

- Obtención de plásticos ópticos para almacenamiento de información y tecnología microelectrónica.
- Absorción de crudos de petróleo (más del 400% de su propio peso).
- Fabricación de componentes de automóviles.

# INTRODUCCIÓN

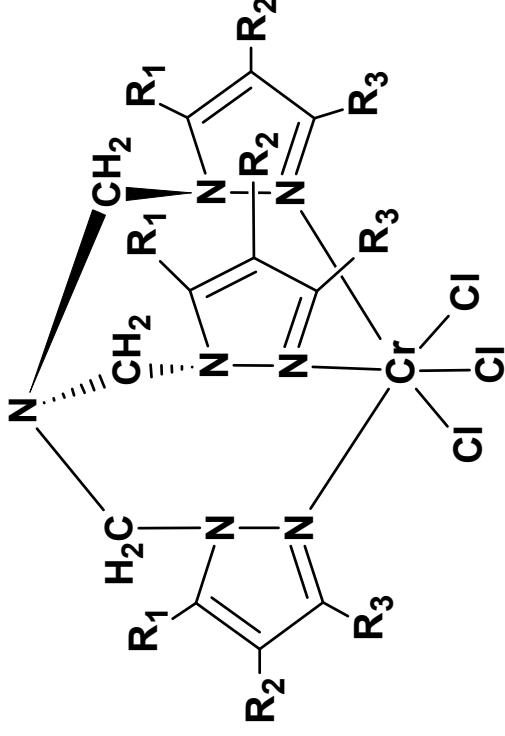
## ➔ VÍAS DE POLIMERIZACIÓN DEL NORBORNENO.



## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

---

### COMPLEJOS DE CROMO BASADOS EN LIGANDOS TRIS(PIRAZOLIL METIL)AMINA



- ¿Serán catalíticamente activos en polimerización de norborneno?
- ¿Esta actividad será alta?
- En caso de no serlo, ¿Por qué?
- ¿Serán la actividad catalítica y las propiedades del polímero resultante función de la estructura del catalizador?

# OBJETIVOS

---

## ➔ 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.

## ➔ ESPECÍFICOS.

- ⊕ Sintetizar los ligandos tris(pirazolil metil)amina, tris(3,5-dimetilpirazolil metil)amina, tris(3-fenilpirazolil metil)amina y tris(3,4,5-trimetilpirazolil metil)amina y caracterizarlos mediante las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo, Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , Espectrometría de Masa, Análisis Elemental y Punto de Fusión.

## OBJETIVOS

---

- ✦ 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  $^1\text{H}$ , 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) $^{\circ}\text{C}$ , 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.

## OBJETIVOS

---

- ⊕ Caracterizar los polímeros obtenidos mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopía de Infrarrojo, Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  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.

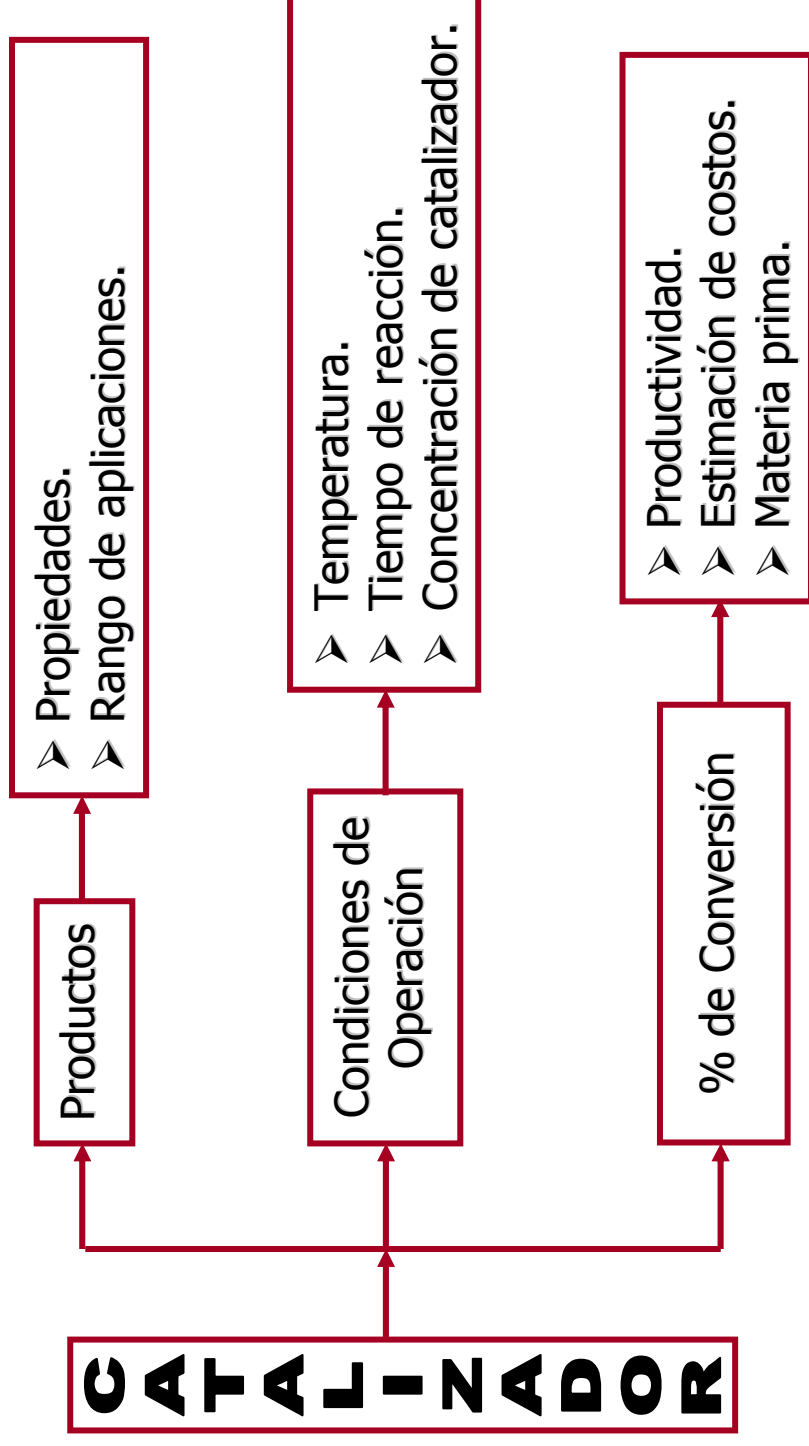


---

# **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

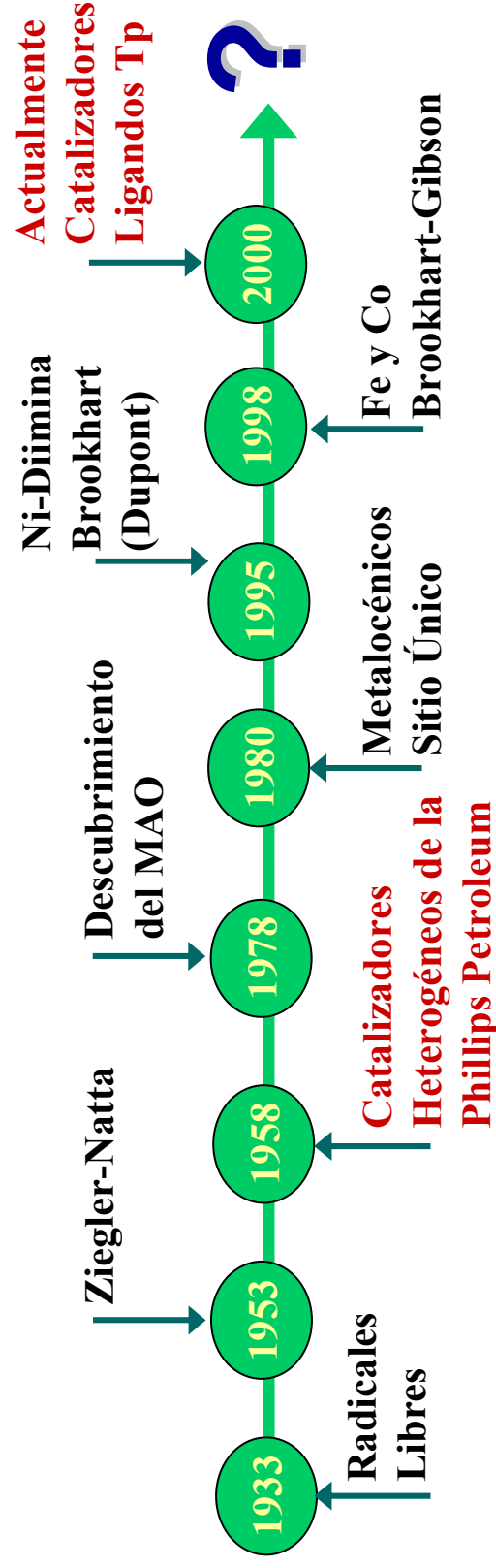
# CATALIZADOR

## ➔ IMPORTANCIA DEL CATALIZADOR EN EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN.



# CATALIZADOR

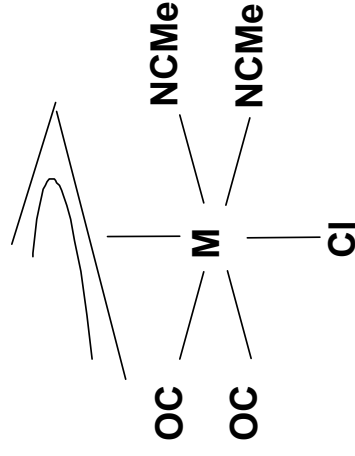
## ➔ DESARROLLO DE CATALIZADORES.



|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
|    | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |

3.- Chemistry in Britain, Julio 1999.

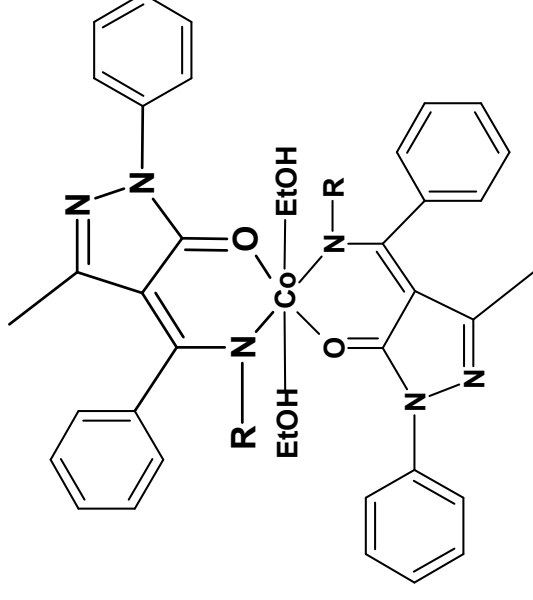
# POLIMERIZACIÓN ROMP



M = Mo y W

Yamaguchi y Col<sup>4</sup>.

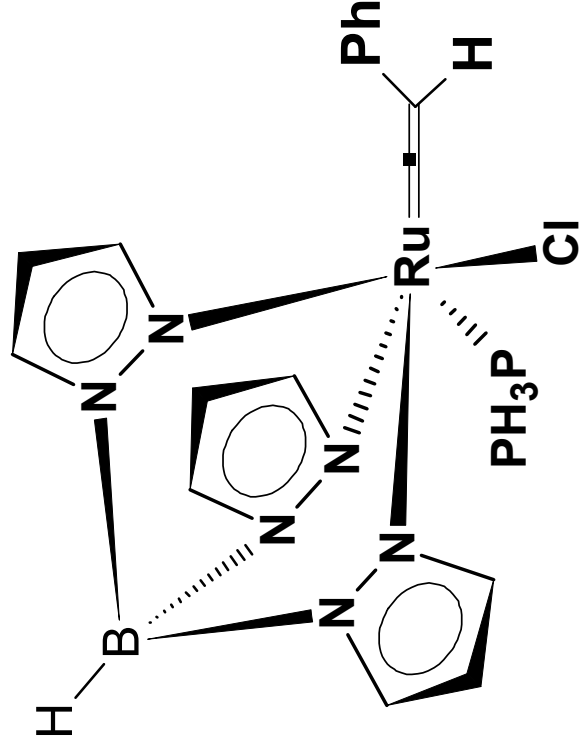
**M = Mo:** 45% Cis      %C = 80%  
**M<sub>n</sub>** = 1,8x10<sup>4</sup> g/mol      **M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** = 3,07  
**M = W:** 71% Cis      %C = 26%  
**M<sub>n</sub>** = 7,9x10<sup>4</sup> g/mol      **M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** = 3,22  
**Solvente** = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
**t<sub>R</sub>** = 12 h



Bao y Col<sup>5</sup>.

**A.C.** = 4,31x10<sup>4</sup> g<sub>PNB</sub>/(molCo.h)  
**M<sub>n</sub>** = 2,56x10<sup>5</sup> g/mol  
**M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** = 2,57  
**Al/Co** = 1200  
**Solvente** = Tolueno  
**T<sub>R</sub>** = 80 °C  
**t<sub>R</sub>** = 1 h

# POLIMERIZACIÓN ROMP



Ozawa y Col<sup>6</sup>.

%C = 99%

$M_n = 5,9 \times 10^4$  g/mol

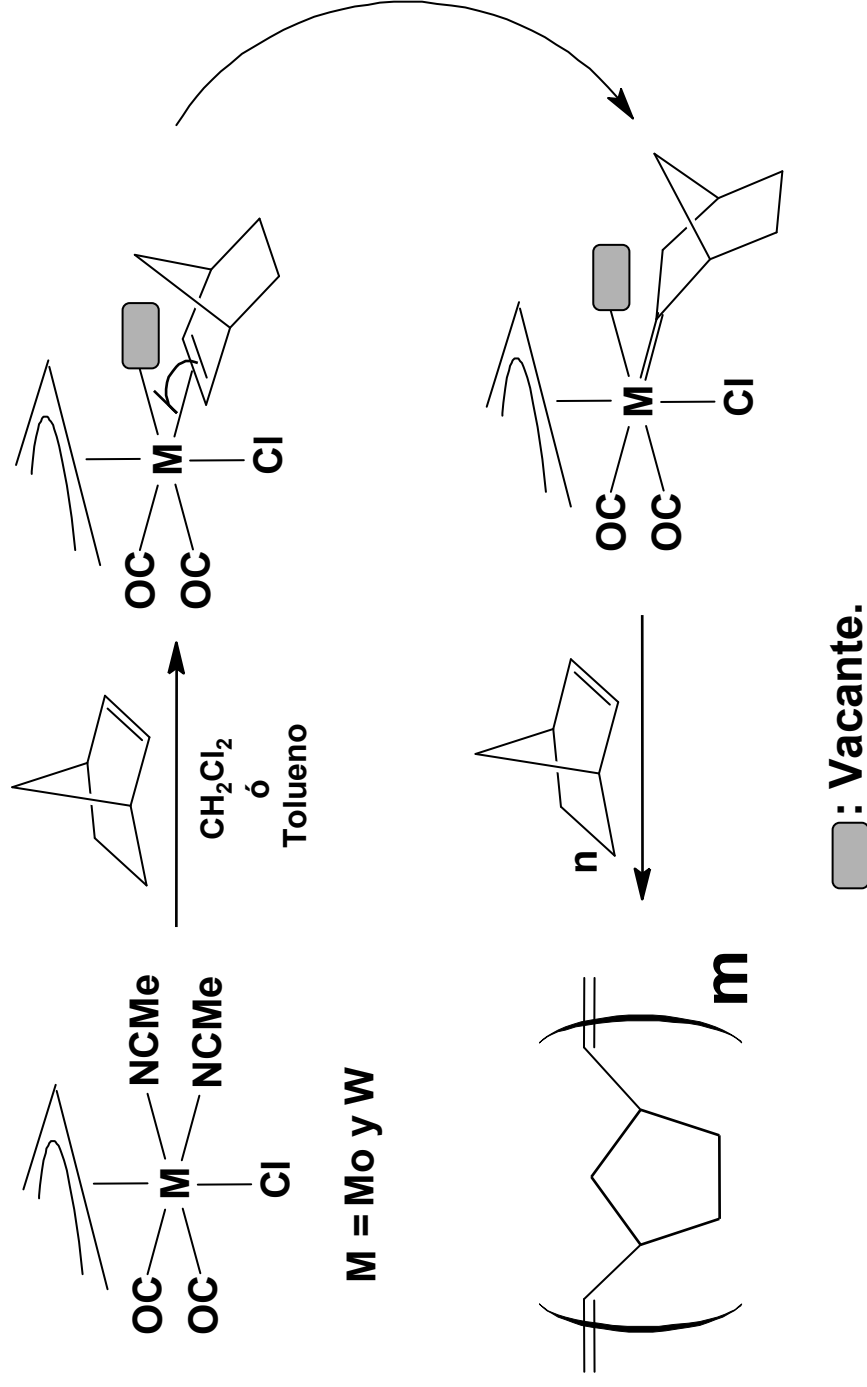
$M_w/M_n = 5$

Solvente = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl

$T_R = 80$  °C

$t_R = 24$  h

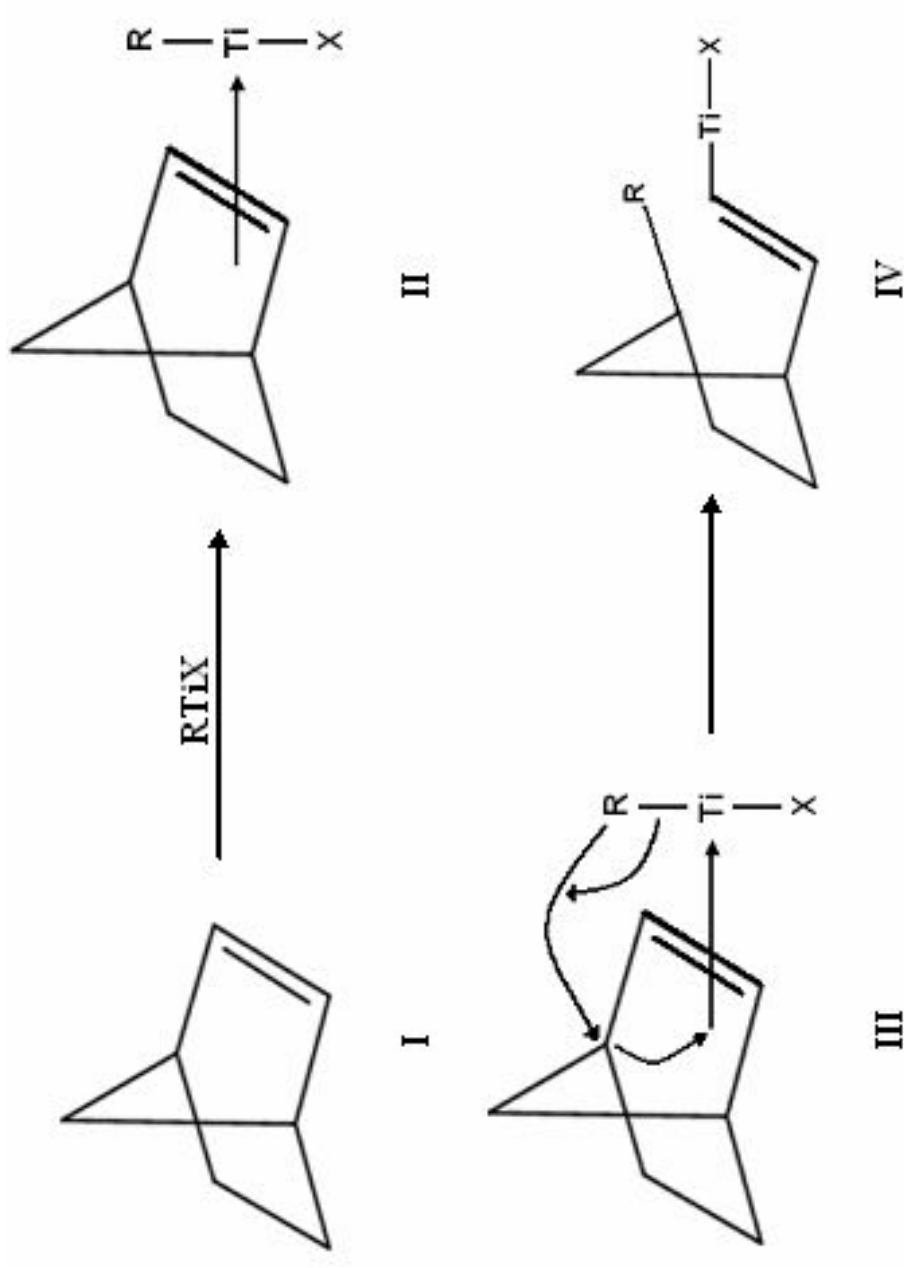
# POLIMERIZACIÓN ROMP



Mecanismo de Yamaguchi que Explica la Polimerización ROMP del Norborneno<sup>4</sup>.

4.- J. Mol. Catal. A: Chem. 240 (2005) 226–232.

# POLIMERIZACIÓN ROMP



**Mecanismo de Truett, Johnson, Robinson y Montague que Explica la Polimerización ROMP del Norborneno<sup>7</sup>.**

7.- Contribución del Departamento de Química de Polímeros, E. I. Du Pont De Nemours & Co., Inc. (1959) 2237-2340.

# POLIMERIZACIÓN CATIONICA O DE RADICAL LIBRE

---

## ⊕ Sen y Col<sup>8</sup>.

- Copolymerizaron metil acrilato con derivados del norborneno.
- Altas relaciones monómero/iniciador permitieron obtener copolímeros con altos pesos moleculares.
- A una relación MA:NB de 0,5:1 el peso molecular fue de 4800 y la polidispersidad de 1,1.
- Las copolymerizaciones no se ven significativamente afectadas por el uso de un iniciador o ligando específico.
- Los pesos moleculares de los copolímeros aumentaron al incrementarse la relación monómero/iniciador.

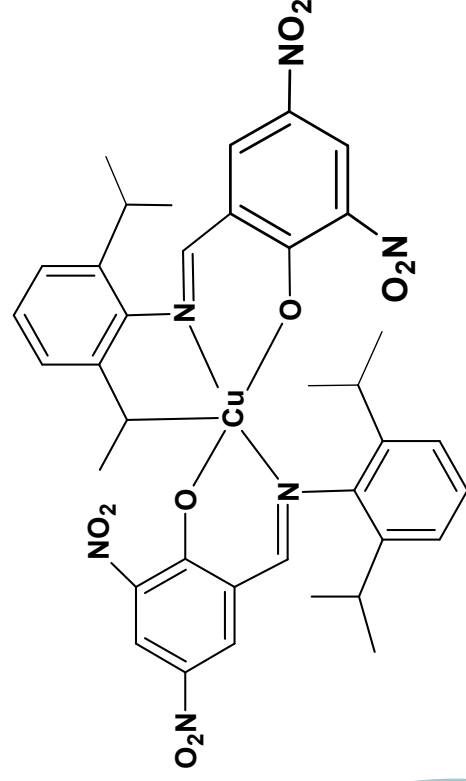
# POLIMERIZACIÓN CATIONICA O DE RADICAL LIBRE

---

## ⊕ Long y Col<sup>o</sup>.

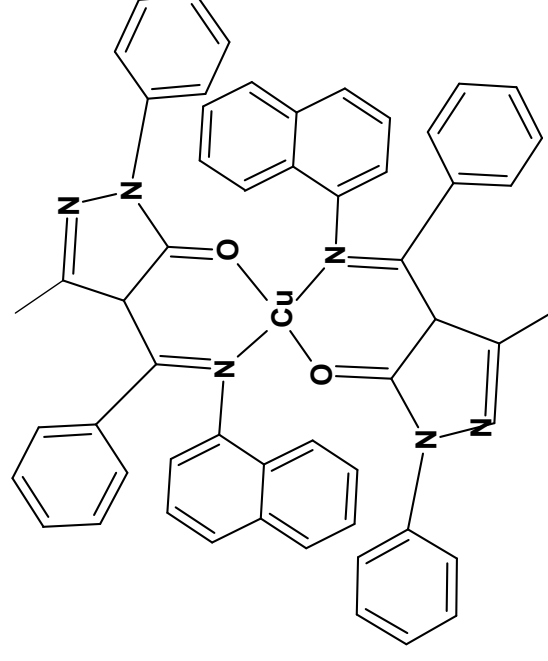
- Copolimerizaron y terpolimerizaron anhídrido maléico (MAH), norborneno (NB) y ter-butil 5-norborneno-2-carboxilato (NB-TBE).
- Temperatura y tiempo de reacción óptimos de 65 °C y 24 h.
- Las conversiones fueron dependientes de la relación NB/NB-TBE, disminuyendo cuando se incrementaba la cantidad de NB-TBE.
- Las incorporaciones de NB en la cadena polimérica resultaron ser 1,7 veces más rápidas que las referentes a NB-TBE.

# POLIMERIZACIÓN VINÍLICA O DE ADICIÓN



**Carlini y Col<sup>10</sup>.**

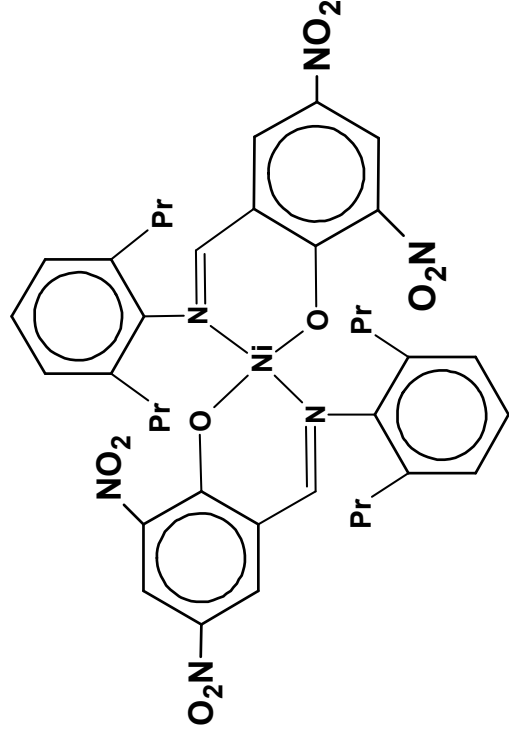
**A.C.** =  $15 \times 10^4$  g<sub>PNB</sub>/(molCu.h)  
**M<sub>w</sub>** =  $4,32 \times 10^5$  g/mol  
**M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** = 2,6  
**Al/Cu** = 2500  
**Solvente** = Clorobenceno  
**T<sub>R</sub>** = 80 °C  
**t<sub>R</sub>** = 1 h



**Kang, Wu y Col<sup>11</sup>.**

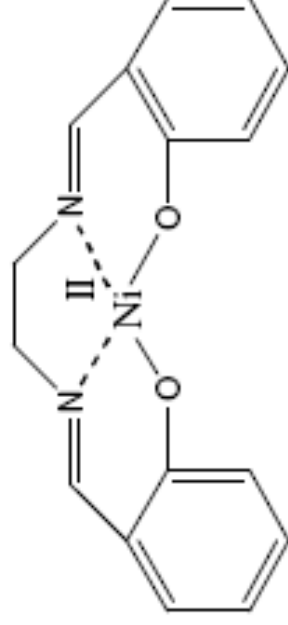
**A.C.** =  $6,35 \times 10^4$  g<sub>PNB</sub>/(molCu.h)  
**M<sub>w</sub>** =  $2,24 \times 10^5$  g/mol  
**M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** = 2,48  
**Al/Cu** = 400  
**Solvente** = Tolueno  
**T<sub>R</sub>** = 60 °C  
**t<sub>R</sub>** = 4 h

# POLIMERIZACIÓN VINÍLICA O DE ADICIÓN



**Carlini y Col<sup>12</sup>.**

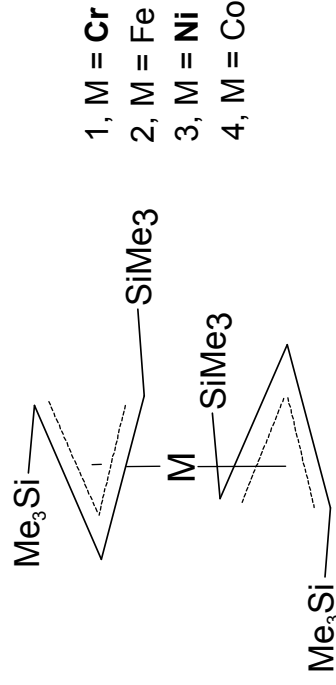
**%C** = 88,1%  
**M<sub>w</sub>** = 5,55x10<sup>5</sup> g/mol  
**M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** = 3,3  
**Al/Ni** = 100  
**Solvente** = Tolueno  
**T<sub>R</sub>** = 25 °C  
**t<sub>R</sub>** = 15 min



**Jang y Col<sup>13</sup>.**

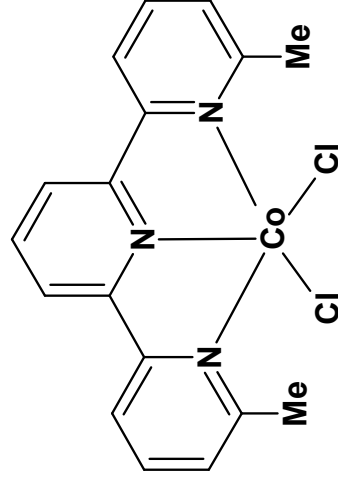
**%C** = 100%  
**A.C.** = 13,33x10<sup>4</sup> g<sub>PNB</sub>/(molNi.h)  
**M<sub>n</sub>** = 1,35x10<sup>5</sup> g/mol  
**M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** = 2,84  
**Solvente** = Tolueno  
**T<sub>R</sub>** = 40 °C  
**t<sub>R</sub>** = 45 min

# POLIMERIZACIÓN VINÍLICA O DE ADICIÓN



Bochmann y Col<sup>14</sup>.

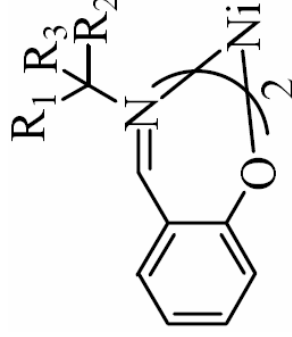
**M = Cr:** %C = 100%  $t_R$  = 10 min  
**M = Ni:** %C = 93,2%  $t_R$  = 30 min  
**M<sub>n</sub>** =  $58,3 \times 10^4$  g/mol **M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** = 1,9  
**Solvente** = Tolueno  
**T<sub>R</sub>** = 20 °C



Yasuda y Col<sup>15</sup>.

%C = 99%  
**M<sub>n</sub>** =  $4,5 \times 10^4$  g/mol  
**M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>** = 1,36  
**Solvente** = Clorobenceno  
**T<sub>R</sub>** ~ 25 °C  
**t<sub>R</sub>** = 12 h

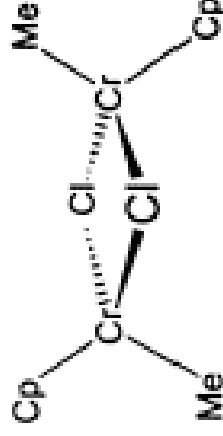
# POLIMERIZACIÓN VINÍLICA O DE ADICIÓN



- (1)  $R_1=R_2=Ph, R_3=H$
- (2)  $R_1=R_2=R_3=CH_3$
- (3)  $R_1=CH_3, R_2=Ph, R_3=H$
- (4)  $R_1=R_2=CH_3, R_3=H$

Sun y Col<sup>16</sup>.

**%C = 65 %**  
**A.C. =  $61,2 \times 10^4 \text{ g}_{\text{PNB}} / (\text{molNi} \cdot \text{h})$**   
 **$M_w = 1,51 \times 10^6 \text{ g/mol}$**   
 **$M_w/M_n = 4,32$**   
**Solvente = Tolueno**  
 **$T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$**   
 **$t_R = 30 \text{ min}$**   
 **$T_{\text{DESCOMP}} = 464 \text{ }^\circ\text{C}$**

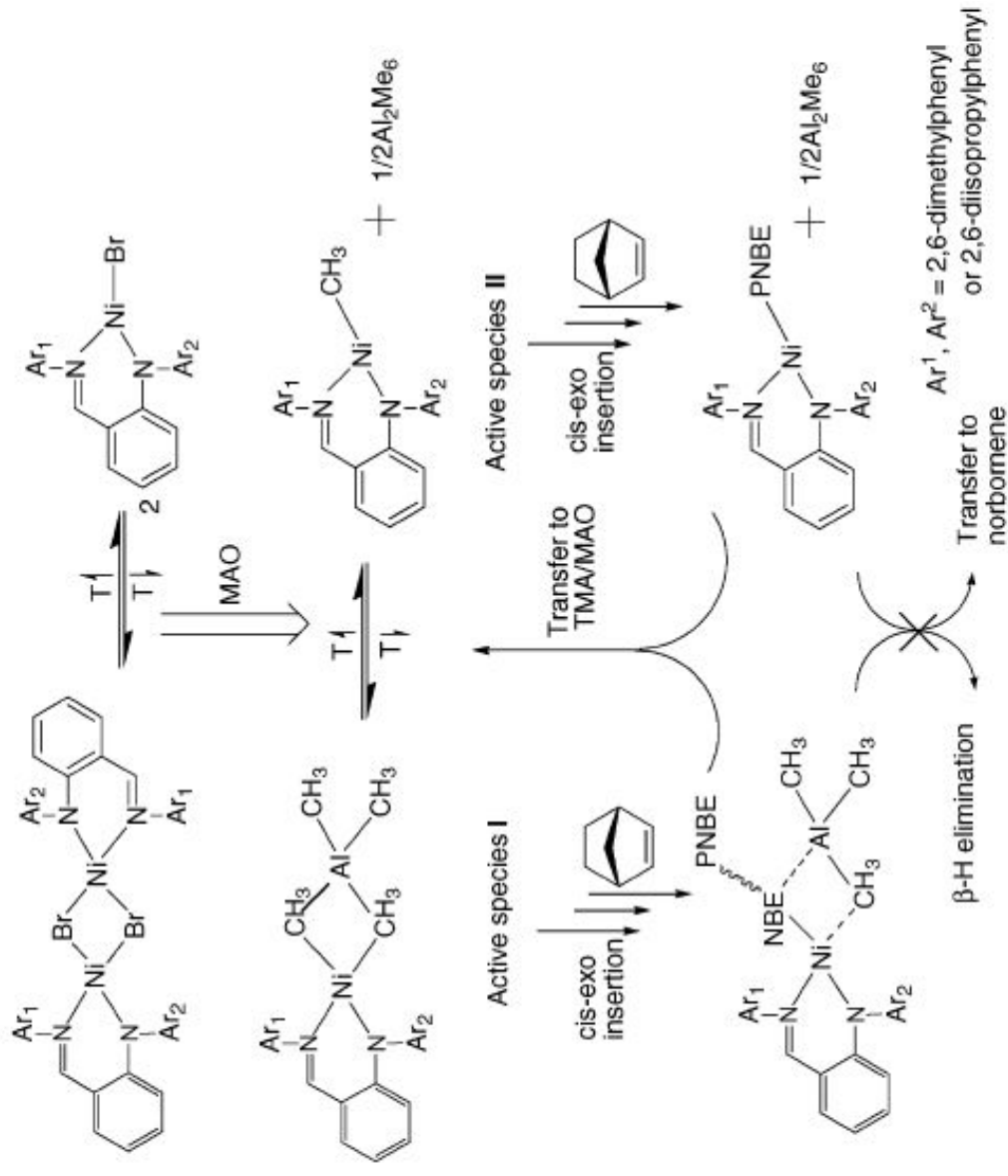


Cp= Ciclopentadienilo (Cp),  
 pentameticiclopentadienilo (Cp\*), indenil (Ind) y  
**fluorenil (Flu).**

Heitz y Col<sup>17</sup>.

**%C = 88 %**  
**Solvente = Tolueno**  
 **$T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$**   
 **$t_R = 30 \text{ min}$**   
**NB/Cat. = 200**

# POLIMERIZACIÓN VINÍLICA O DE ADICIÓN



**Mecanismo de Wu que Explica la Polimerización Vía Adición Vinílica del Norborneno<sup>18</sup>.**

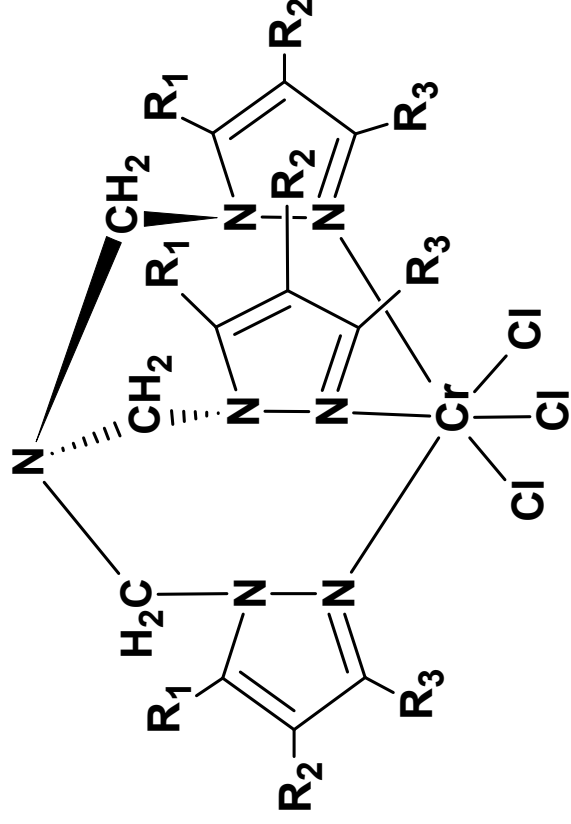
18.- *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 240 (2005) 178-185.



---

# **ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN**

# ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN



| COMPLEJO                               | ACTIVIDAD <sup>a</sup> |
|--|------------------------|
| TPz <sup>H</sup> mACrCl <sub>3</sub>   | 125                    |
| TPz <sup>Me</sup> mACrCl <sub>3</sub>  | 120                    |
| TPz <sup>Tme</sup> mACrCl <sub>3</sub> | 52                     |
| TPz <sup>Ph</sup> mACrCl <sub>3</sub>  | 52                     |

Condiciones: Temperatura = 25 °C

Monómero = Etileno

Tiempo = 1 h

<sup>a</sup>Actividad: g de PE/(mmol de Cr x h x bar)<sup>-1</sup>



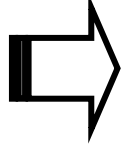
---

# **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

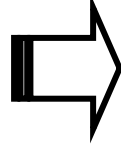
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE LOS LIGANDOS



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE LOS COMPLEJOS



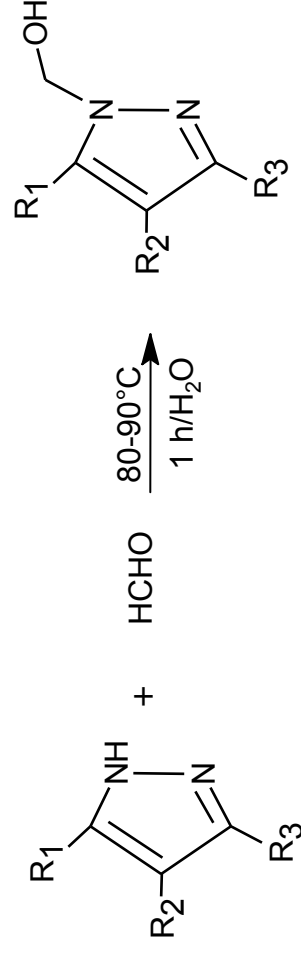
PRUEBAS DE POLIMERIZACIÓN



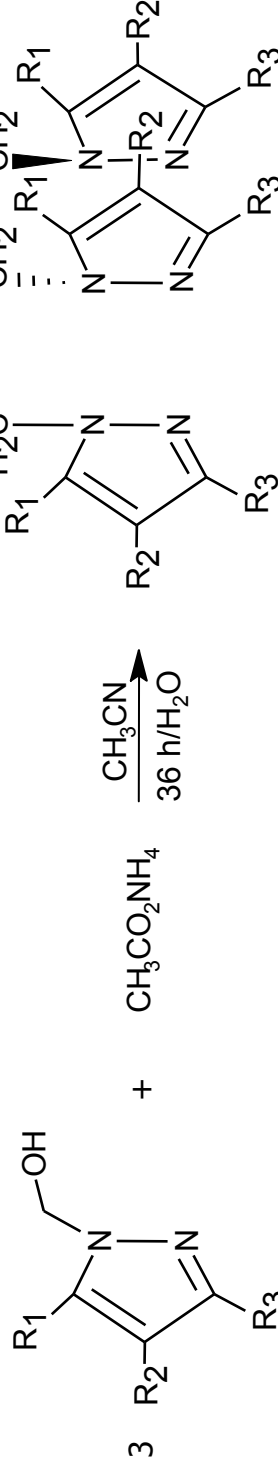
CARACTERIZACIÓN DE LOS  
POLÍMEROS

# SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS

## Primera Etapa:



## Segunda Etapa:



| Ligando                | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| TPz <sup>H</sup> mA    | H              | H              | H              |
| TPz <sup>Me</sup> mA   | Me             | H              | Me             |
| TPz <sup>Time</sup> mA | Me             | Me             | Me             |
| TPz <sup>Ph</sup> mA   | H              | H              | Ph             |

## CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS

---

➔ ***Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).***

**Información:** Grupos funcionales presentes.  
Pastillas preparadas a compresión con KBr.

➔ ***Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .***

**Información:** Definir la estructura del Ligando.

**Solventes:**  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

**Referencia:**  $\text{CDCl}_3$  (7,24 ppm), y  $\text{CD}_3\text{OH}$  (3.3 y 4.9 ppm) a  $T_{\text{amb}}$ .

➔ ***Espectrometría de Masas (GC/MS).***

**Información:** Peso molecular de los iones presentes.

Columna DB-5 con una rampa de calentamiento desde 25 °C hasta 290 °C.

➔ ***Análisis Elemental (AE).***

**Información:** Composición porcentual en peso de los elementos C, H y N.

➔ ***Punto de Fusión.***

**Información:** Temperatura de fusión y pureza.

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE LOS LIGANDOS



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE LOS COMPLEJOS

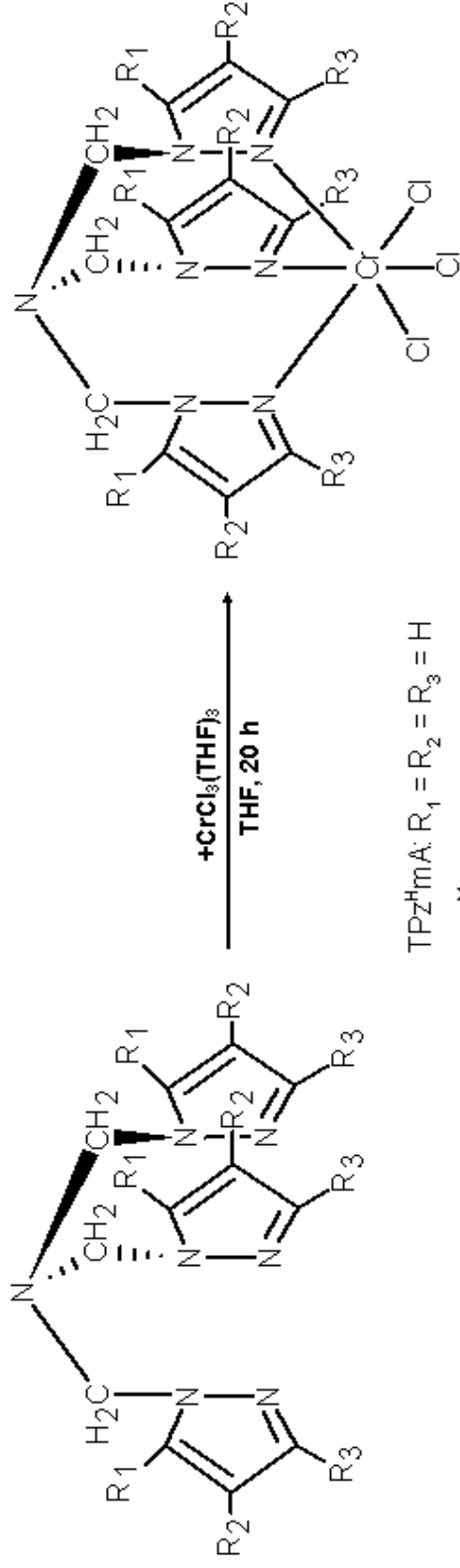


PRUEBAS DE POLIMERIZACIÓN

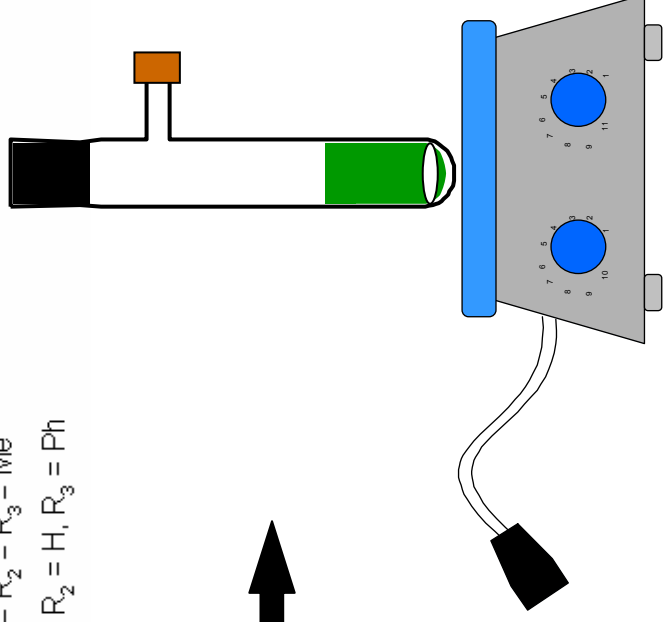
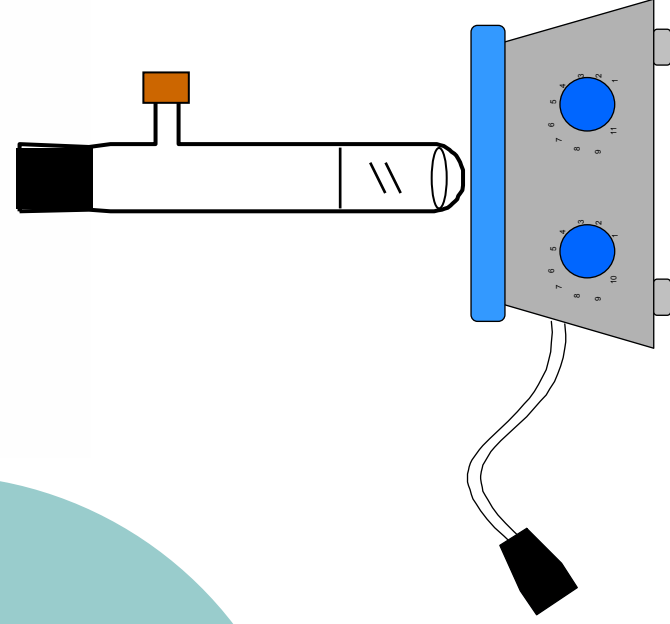


CARACTERIZACIÓN DE LOS  
POLÍMEROS

# SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS



TPZ<sup>H</sup>mA:  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$   
TPZ<sup>Me</sup>mA:  $R_1 = R_3 = \text{Me}, R_2 = \text{H}$   
TPZ<sup>Ime</sup>mA:  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{Me}$   
TPZ<sup>Ph</sup>mA:  $R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Ph}$



## CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS

---

### ➔ **Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS).**

**Información:** Energía de enlace o ionización asociada al estado de oxidación del metal.

Señales referenciadas al átomo de carbono ( $C_{1s}$ ) a 285 eV.

### ➔ **Difracción de Rayos X de Monocristal.**

**Información:** Determinar la estructura cristalina.

### ➔ **Espectrometría de Masa (GC/MS).**

**Información:** Peso molecular de las especies no volátiles y térmicamente inestables.

### ➔ **Análisis Elemental (AE).**

**Información:** Composición porcentual en peso de los elementos C, H y N.

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE LOS LIGANDOS



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE LOS COMPLEJOS



PRUEBAS DE POLIMERIZACIÓN



CARACTERIZACIÓN DE LOS  
POLÍMEROS

# POLIMERIZACIÓN DE NORBORNENO

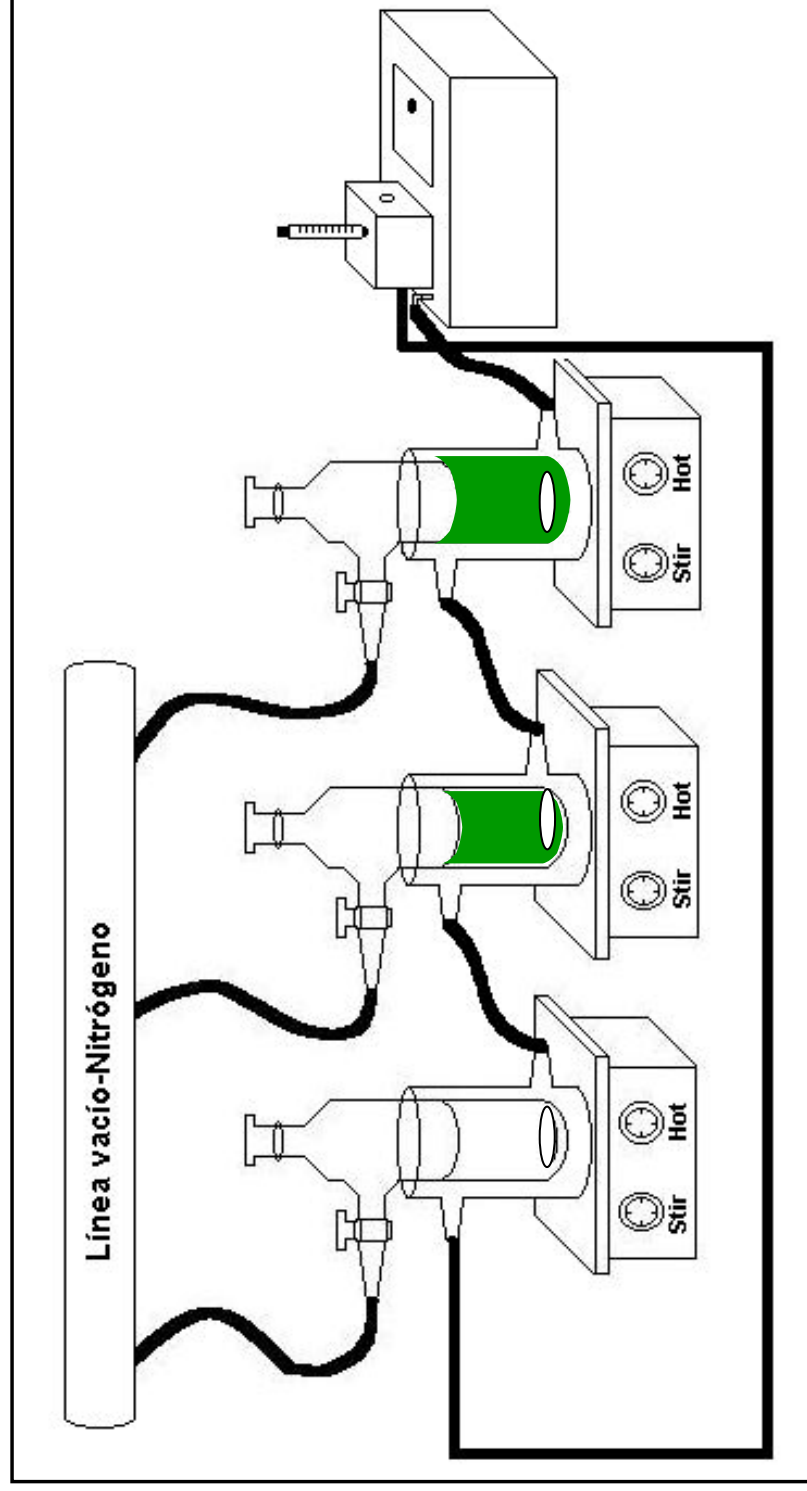
## ➔ CONDICIONES DE REACCIÓN.

Sustituyentes:  $R_1 = R_2 = R_3 = H$  (1)  
 $R_1 = R_3 = Me; R_2 = H$  (2)  
 $R_1 = R_2 = R_3 = Me$  (3)  
 $R_1 = R_2 = H; R_3 = Ph$  (4)

| TIEMPO (h) | RELACIÓN Al / Cr | TEMPERATURA (°C) | [NB] (mol/Lt) | MASA DE CATALIZADOR (mg) | VOLUMEN DE TOLUENO (mL) |
|------------|------------------|------------------|---------------|--------------------------|-------------------------|
| 4          | 1000             | 25               | 1,1           | 5                        | 30                      |
|            | 1500             | 35               | 1,6           |                          |                         |
|            | 2000             | 45               | 2,1           |                          |                         |
|            |                  | 55               |               |                          |                         |

# POLIMERIZACIÓN DE NORBORNENO

## ➔ MONTAJE DEL SISTEMA DE REACCIÓN.



# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

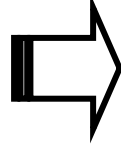
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE LOS LIGANDOS



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE LOS COMPLEJOS



PRUEBAS DE POLIMERIZACIÓN



CARACTERIZACIÓN DE LOS  
POLÍMEROS

### ➔ PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN.

#### - *Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).* *Nicolet 50DCX*

**Información:** Constitución molecular indicando los grupos funcionales.

#### - *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).* *Mettler Toledo, modelo DSC821*

**Información:** Temperatura de Transición Vítreo ( $T_g$ ).  
 $V = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

#### - *Análisis Termogravimétrico (TGA).* *Mettler Toledo*

**Información:** Estabilidad térmica, temperatura inicial y final de descomposición.  
 $V = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

## POLINORBORNENOS

---

- ***Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN<sup>1</sup>H) y Carbono (RMN<sup>13</sup>C).***

*Bruker Avance-300*

**Información:** Definir la estructura y vía de polimerización empleada.

**RMN<sup>13</sup>C:** Presencia o ausencia de una señal en el rango (20-24) ppm; carbono olefínico.

**RMN<sup>1</sup>H:** Presencia o ausencia de señales en el rango (4-5) ppm.

**Solvente:** O-Diclorobenceno.

- ***Viscosimetría.***

*Viscosímetros capilares del tipo Ostwald-Fenske o Ubbelohde*

**Información:** Peso molecular viscosimétrico.

