

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS DE POLIESTIRENO Y POLI (METIL METACRILATO), EMPLEANDO
CATALIZADOR DEL TIPO α - DIIMINA DE COBRE, A TRAVÉS DE
POLIMERIZACIÓN VÍA RADICAL POR TRANSFERENCIA ATÓMICA (ATRP)**

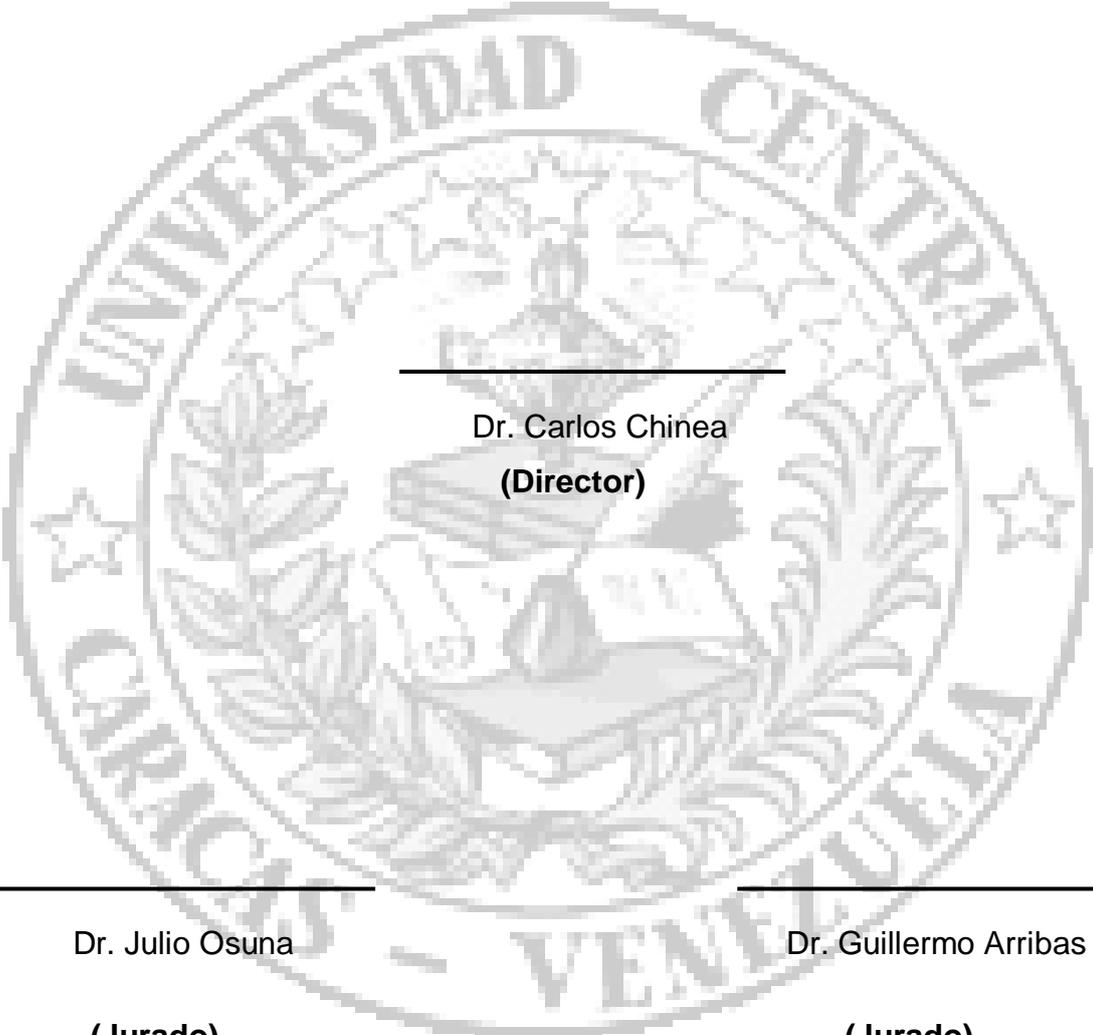
Tutor: Dr. Carlos Chinaa

Trabajo Especial de Grado,
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la
Br. Verónica Vanessa Pinto
Martins, para optar al Título
de Licenciada en Química.

Caracas, octubre de 2009

ACTA

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado: **“SÍNTESIS DE POLIESTIRENO Y POLI (METIL METACRILATO), EMPLEANDO CATALIZADOR DEL TIPO α - DIIMINA DE COBRE, A TRAVÉS DE POLIMERIZACIÓN VÍA RADICAL POR TRANSFERENCIA ATÓMICA (ATRP)”**. Presentado por la Br. Verónica Vanessa Pinto Martins, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



Dr. Carlos Chinaa
(Director)

Dr. Julio Osuna

(Jurado)

Dr. Guillermo Arribas

(Jurado)

Yo profesor Carlos Chinaa, Investigador del Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

SÍNTESIS DE POLIESTIRENO Y POLI (METIL METACRILATO), EMPLEANDO CATALIZADOR DEL TIPO α -DIIMINA DE COBRE, A TRAVÉS DE POLIMERIZACIÓN VÍA RADICAL POR TRANSFERENCIA ATÓMICA (ATRP)

Que presenta la Br. Verónica Vanessa Pinto Martins, para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas 29 de octubre de 2009

Dr. Carlos Chinaa
(Tutor)

AGRADECIMIENTOS

A Dios sobre todas las cosas por guiar el camino para la culminación de tan importante meta....

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela por abrirme sus puertas y otorgarme todas las oportunidades así como recursos para mi formación académica y personal....

A mis padres por su infinito amor, paciencia y apoyo en todo momento.... por estar siempre a mi lado.... A ustedes este título.... Los quiero....

A Víctor.... compañero y confidente... por estar presente en todo momento.... por su ayuda y apoyo incondicional.... por los incontables momentos de estudio juntos.... por compartir tantas alegrías así como tristezas durante casi toda la carrera.... gran parte de este triunfo te lo dedico....

A mis abuelos.... especialmente a mi abuelita Carmen Hernández quien tanto anheló ver la culminación de este momento y que sin embargo, la vida no le permitió presenciar.... Al cumplirse un año y tres días de su desaparición física.... desde donde quiera que estés... Te quiero....

A mi hermano quien a su manera siempre ha apoyado y seguido mis pasos....

A mi tutor profesor Carlos Chinaa por ofrecerme la oportunidad de poner a prueba mis conocimientos en el desarrollo de este trabajo especial de grado... por su paciencia y dedicación a este proyecto.... por la atención brindada.... por dirigir la parte final de mi carrera.... ¡¡¡¡Mil gracias!!!!

Al jurado calificador profesores Guillermo Arribas y Julio Osuna... por la atención brindada.... por su objetividad... por todas las correcciones y consejos dados que ayudaron finalmente a moldear este proyecto....

A los profesores del centro de química analítica, Gustavo Pérez, José Chirinos y Luis Gómez por sus incontables bendiciones..... así como a la profesora Nereida Carrión.... a todos ellos por abrirme las puertas del centro y contribuir con la otra fase de mi formación integral como química....

A mis amigas América, Mirlena, Gladys y Ana por estar siempre pendientes... y por tender la mano en todo momento que se necesite... en especial a Anita por todo lo compartido durante la realización de mi tesis....

A mis amigos y compañeros de tesis... Carmen y Luis... por toda la ayuda brindada... por su buen sentido del compartir y trabajar en equipo.... por todos aquellos malos y buenos momentos en el laboratorio... por acompañarme hasta el final.... siempre les recordaré.... ¡¡¡Mucho éxito muchachos!!!

A la profesora María Lupe por estar siempre dispuesta a ayudar.... por todas las recomendaciones dadas....

A la profesora Lorena por motivarme a ser preparadora incontables veces complementando mi desempeño como química... por todos aquellos buenos consejos... ¡¡¡Gracias profe!!!

A todos aquellos profesores que han dado lo mejor de si mismos, aportando los conocimientos necesarios durante este largo proceso de aprendizaje....

A todas aquellas personas que de alguna u otra manera han intervenido durante la realización de mi carrera.....

ÍNDICE

INDICE DE ESQUEMAS.....	ix
INDICE DE FIGURAS.....	x
INDICE DE ECUACIONES.....	xii
INDICE DE TABLAS.....	xiii
SIMBOLOGIA.....	xiv
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
3. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.....	4
3.1 ORIGEN DE LA TÉCNICA DE POLIMERIZACIÓN VÍA RADICAL POR TRANSFERENCIA ATÓMICA (ATRP)	4
3.2 TÉCNICA DE ATRP.....	8
3.3 PROCEDIMIENTOS DE INICIACIÓN EN REACCIONES DE ATRP	10
3.3.1 Iniciación Normal.....	11
3.3.2 Iniciación reversa	12
3.3.3 Iniciación reverso - normal simultáneos	14
3.3.4 Iniciación AGET.....	15
3.3.5 Iniciación ARGET	17
3.3.6 Iniciación ICAR.....	17
3.3.7 Cambio de halógeno	18
3.4 COMPONENTES DE LA ATRP	19
3.4.1 Monómero.....	19
3.4.1.1 Metil acrilatos y acrilatos.....	20
3.4.2 Sistema iniciante	21
3.4.2.1 Iniciador	22
3.4.2.1.1 Haluros de sulfonilo.....	23
3.4.2.2 Catalizador.....	24
3.4.3 Aditivos.....	30
3.4.4 Solventes	32

3.4.5 Temperatura.....	34
3.5 CINETICA DE ATRP.....	34
3.6 VENTAJAS DE LA ATRP SOBRE LA POLIMERIZACIÓN VÍA RADICAL LIBRE CONVENCIONAL Y LA ANIÓNICA.....	38
4. OBJETIVOS	42
4.1 Objetivo general.....	42
4.2 Objetivos específicos.....	42
5. PARTE EXPERIMENTAL	43
5.1 Reactivos y solventes empleados.....	43
5.2 Equipos empleados	44
5.3 Purificación y secado de solventes y reactivos.....	46
5.4 Preparación del ligando α -diimina: Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina.....	47
5.5 Preparación del complejo α -diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I)	49
5.6 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando como catalizador el complejo α - diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I) previamente sintetizado.....	50
5.6.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando soluciones de catalizador en tolueno.	50
5.6.1.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las cantidades de catalizador.	50
5.6.1.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las cantidades de iniciador.	51
5.6.1.3 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las temperaturas de reacción.	51
5.6.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) partiendo de una solución de catalizador en acetonitrilo.	52
5.7 Síntesis de poli (metil metacrilato) generando “in situ” el catalizador α -diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I); partiendo de la correspondiente sal de cobre y ligando.	52

5.8 Síntesis de poli (metil metacrilato) generando “in situ” el catalizador CloroN,N,N',N'-tetrametiletilendiaminacobre (I); partiendo de la correspondiente sal de cobre y ligando.....	53
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES	54
6.1 Preparación del ligando α -diimina: Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina.....	54
6.2 Preparación del complejo α – diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I).....	59
6.3 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando como catalizador el complejo α – diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I) previamente sintetizado.....	63
6.3.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando soluciones de catalizador en tolueno.	63
6.3.1.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las cantidades de catalizador.	63
6.3.1.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las cantidades de iniciador.	73
6.3.1.3 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las temperaturas de reacción.	76
6.3.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) partiendo de una solución de catalizador en acetonitrilo.	78
6.4 Síntesis de poli (metil metacrilato) generando “in situ” el catalizador α -diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I); partiendo de la correspondiente sal de cobre y ligando.	79
6.6 Síntesis de poli (metil metacrilato) generando “in situ” el catalizador CloroN,N,N',N'-tetrametiletilendiaminacobre (I); partiendo de la correspondiente sal de cobre y ligando.....	81
7. CONCLUSIONES.....	83
8. RECOMENDACIONES	85
9. BIBLIOGRAFIA	86
10. APENDICE	89

10.1 Espectros de RMN ^{13}C para el ligando α -diimina: Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina	89
10.2 Espectros de RMN ^{13}C para el PMMA preparado a partir de $(0,0005 \pm 0,0001)$ mmol de catalizador y $(0,34 \pm 0,06)$ mmol de iniciador.....	93
9.2 Espectros de RMN ^1H para el PMMA preparado a partir de $(0,0005 \pm 0,0001)$ mmol de catalizador y $(0,34 \pm 0,06)$ mmol de iniciador.....	96
10.3 Ejemplos de Cálculos	99
10.3.1 Rendimiento de preparación del ligando α -diimina: Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina	99
10.3.2 Rendimiento de preparación del complejo α -diimina: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I) previamente sintetizado.....	102
10.3.3 Calculo de la cantidad en mmoles de MMA agregados a las reacciones.	104
10.3.4 Calculo de la cantidad en mmoles cloruro de bencenosulfonilo agregados a las reacciones.....	105
10.3.5 Calculo de la cantidad en mmoles de catalizador α - diimina agregados a las reacciones.....	106
10.3.6 Calculo de la cantidad en mmoles de solución de ligando α - diimina y suspensión de cloruro cuproso agregados a las reacciones de polimerización “in situ”.	108
10.3.7 Calculo de actividades catalíticas.....	110
10.3.8 Calculo de los porcentajes de contribución de las diferentes microtacticidades del PMMA.....	110

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Mecanismo de la reacción ATRA	5
Esquema 2: Mecanismo de la reacción de telomerización catalizada por metales de transición.....	6
Esquema 3: Mecanismo del efecto radical persistente.....	7
Esquema 4: Mecanismo para la reacción de ATRP	9
Esquema 5: Procedimiento de iniciación normal en ATRP	11
Esquema 6: Procedimiento de iniciación reversa de ATRP	13
Esquema 7: mecanismo del proceso de iniciación reverso – normal simultáneo.....	15
Esquema 8: Procedimiento de iniciación AGET	16
Esquema 9: Equilibrio completo de ATRP.....	37
Esquema 10 Reacción de formación de la Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina....	48
Esquema 11 Reacción de formación del complejo Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I).....	49
Esquema 12 Mecanismo propuesto de ATRP para la síntesis de PMMA	71

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Metacrilatos polimerizables por ATRP.	20
Figura 2: Acrilatos polimerizables por ATRP.	21
Figura 3: Catalizadores de hierro con ligandos α – diimina.....	26
Figura 4: Ligandos nitrogenados.	28
Figura 5: Ligando del tipo piridinaimina.	29
Figura 6: Grafica de la dependencia de $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo	35
Figura 7: Equipo para análisis de IRFT: Nexus 470 Thermo Nicolet.....	44
Figura 8: Equipo para análisis de RMN ^1H y ^{13}C : JEOL superconducting magnet 270MHz.	45
Figura 9: Equipo para análisis de RMN ^1H y ^{13}C : BRUKER AVANCE 1000 MHz equipado con 5 mm triple - resonancia.	45
Figura 10: Equipo para análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial: Perkin Elmer DSC 7.....	46
Figura 11: Montaje experimental para secado y destilación de solventes.....	47
Figura 12: Complejo Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina.	54
Figura 13: Espectros de IRFT de la 2,3–butanodiona y la 2,4,6–trimetilanilina.....	55
Figura 14: Espectro IRFT ligando α –diimina	57
Figura 15: Espectro RMN ^{13}C del ligando α - diimina.....	59
Figura 16 Complejo Clorodiacetilbutil-(2,4,6–trimetil-fenil)iminacobre (I)	60
Figura 17: Gráfico de correlación entre los valores de rendimiento de síntesis de complejo α – diimina y tiempos de reacción.....	61
Figuras 18: Espectros de IRFT del complejo α – diimina de cobre	63
Figura 19: Grafico de correlación de PMMA sintetizado en función de cantidad de catalizador.....	64
Figura 20: Grafico de correlación de actividades catalíticas en función de cantidad de catalizador.....	65
Figura 21: Espectros de IRFT de los PMMA sintetizados	68
Figura 22: Espectro RMN ^{13}C de PMMA	71

Figuras 23: Espectro RMN ^1H de PMMA.....	73
Figuras 24: Gráfico de correlación de cantidad de PMMA obtenido en función de las temperaturas de reacción.....	77

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Grado de polimerización	22
Ecuación 2: Velocidad de ATRP	34
Ecuación 3: Índice de polidispersidad para ATRP.....	35
Ecuación 4: Peso molecular promedio	36
Ecuación 5: Constante de equilibrio para ATRP.	37

INDICE TABLAS

Tabla 1. Reactivos y solventes empleados en los experimentos	43
Tabla 2. Solventes / reactivos purificados y agentes desecantes	47
Tabla 3: Valores de pesos de ligando sintetizados y porcentajes de rendimiento.....	54
Tabla 4. Frecuencias vibracionales observadas en el espectro de IRFT de la.....	56
Tabla 5. Valores de desplazamientos observados y reportados para RMN ¹³ C del ligando α - diimina	58
Tabla 6. Valores de rendimiento y cantidad de complejo sintetizado.	60
Tabla 7. Frecuencias vibracionales observadas en el espectro de IRFT del complejo	62
Tabla 8. Valores de cantidades de catalizador, PMMA sintetizados y las correspondientes relaciones molares junto con actividades	64
Tabla 9. Valores de cantidades de catalizador, relaciones molares, actividades y PMMA sintetizados para un tiempo de de 72 h.....	67
Tabla 10. Frecuencias vibracionales observadas en el espectro de IRFT del PMMA	68
Tabla 11. Valores de desplazamientos observados y reportados para RMN ¹³ C del PMMA	70
Tabla 12. Valores de desplazamientos observados y reportados para RMN ¹ H del PMMA	72
Tabla 13. Valores de cantidades de iniciador, PMMA sintetizados y las correspondientes relaciones molares junto con actividades	74
Tabla 14. Valores de cantidades de catalizador, iniciador, PMMA sintetizados y las correspondientes relaciones molares junto con actividades	75
Tabla 15. Valores de temperatura, cantidad de PMMA obtenido y actividad	76
Tabla 16. Valores de temperaturas de reacción y cantidad de polímero obtenido	80
Tabla 17. Valores de temperaturas de reacción y cantidad de polímero obtenido	81

SIMBOLOGIA

ATRA = Adición del radical transferido

ATRP = Polimerización vía radical por transferencia atómica

CRP = Polimerización radical controlada

PMMA = Poli (metil metacrilato)

M_t^m = Metal de transición

L_n = Ligando acomplejante

R^\bullet = Especie radical libre

X = Br, Cl o I

$R - X$ = Iniciador ATRP (frecuentemente halogenuros)

$R - R$ = Cadenas poliméricas terminadas

K_{eq} = Constante de equilibrio

k_{act} = Constante de activación

k_{deact} = Constante de desactivación

k_p = Constante de propagación

k_t = constante de terminación

AGET = Activador generado por transferencia de electrones

ARGET = Activador regenerado por transferencia de electrones

ICAR = Iniciador por regeneración continua de activador

AIBN = Azobisisobutilnitrilo

$I-P_1^\bullet$ = Radical propagante

I_2 ($I - I$) = Especie convencional generadora de radicales libres

I^\bullet = Radical libre convencional

$I-P_1-X$ = Especie inactiva

BPO = Peroxido de benzoilo

AGET = Activador generado por transferencia de electrones

MAO = Metil Aluminioxano

DMAEMA = 2-(dimetilamino)etil metacrilato

HEMA = 2-hidroxietil metacrilato

HEA = 2-hidroxietil acrilato

TPMA = tris[(2-piridil)metil]amina

DP = Grado de polimerización

M_w/M_n = Polidispersidad

dNbpy = 4,4'- di(5-nonil) - 2,2' - bipyridina

DMF = Dimetil formamida

DMB = dimetoxibenceno

DPE = difenil eter

IRTF = Infra rojo con Transformada de Fourier

^1H RMN = Resonancia Magnética Nuclear de Protones

^{13}C RMN = Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13

DSC = Calorimetría de Barrido Diferencial

EPR = Resonancia Paramagnética de electrones

1. RESUMEN

En el presente trabajo se sintetiza el complejo α -diimina de cobre: Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I) partiendo del ligando Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina y cloruro de cobre (I), con el propósito de ser empleado como catalizador en la síntesis de poli (metil metacrilato) (PMMA), con cloruro de bencenosulfonilo como iniciador (en fase homogénea) y tolueno como solvente.

Los resultados experimentales muestran que es posible la reacción de ATRP del metil metacrilato (MMA) con los reactivos mencionados, siendo la mejor condición experimental de polimerización la combinación de $(0,0005 \pm 0,0001)$ mmol de catalizador y $(0,34 \pm 0,06)$ mmol de iniciador; asimismo se registra mayor cantidad de polímero a la temperatura de 40 °C.

Se percibe que para aquellos procesos donde el catalizador es generado "in situ" partiendo de cantidades equimolares $(0,0005 \pm 0,0001)$ mmol de sal de cobre y ligando, la productividad de PMMA es mucho menor; sin embargo, análogo a lo anterior el parámetro de temperatura favorece la reacción.

De forma adicional y a manera de comparación, se efectúan reacciones con la amina bidentada N,N,N',N'-tetrametiletildiamina y cloruro de cobre (I) bajo las condiciones planteadas para el catalizador α -diimina, en donde no se genera producto para cada uno de los casos.

2. INTRODUCCIÓN

Los polímeros de estireno y de metil metacrilato presentan gran interés debido a las diversas aplicaciones que poseen a nivel industrial en la manufactura de artículos de uso cotidiano como lo son cubiertas, pinturas, textiles, pulimentos y recubrimientos; en especial a partir del poli (metil metacrilato) se obtiene el plexiglás que en ocasiones se emplea como sustituto del vidrio.

Dichos polímeros suelen sintetizarse a escala industrial a través de polimerizaciones vía radical libre; no obstante dicho proceso presenta inconvenientes como lo son las reacciones irreversibles de transferencia de cadena y de terminación, las que pueden inducir modificaciones estructurales no deseadas en el material de interés.

La síntesis de distintos poliestirenos y Poli metil metacrilatos con composición - arquitecturas bien definidas, bajas polidispersidades, pesos moleculares pre determinados y de distribución estrecha es de gran atractivo en el ámbito de la química de polímeros; actualmente los mismos se pueden obtener mediante las técnicas de polimerización radical controladas en especial la polimerización vía radical por transferencia atómica (ATRP).

Para que la ATRP en efecto sea controlada, las condiciones de polimerización (iniciador, catalizador, solvente, temperatura, aditivos etc.) deben ser cuidadosamente seleccionadas de manera que el proceso de terminación de las cadenas sea insignificante en relación a la propagación de las mismas.

Con el propósito de contribuir a las investigaciones en el área de la ATRP se efectuará la síntesis de poliestireno y poli (metil metacrilato), empleando catalizador de cobre con ligando α - diimina mediante dos metodologías experimentales; en una

de ellas se obtiene el ligando por separado y luego se promueve la reacción de polimerización, mientras que en la otra se favorece la generación "in situ" del mismo.

Asimismo se variarían parámetros como temperatura de reacción además de composiciones de catalizador e iniciador, para estudiar su influencia sobre la polimerización, de manera de establecer los mejores valores para la síntesis de poliestireno y poli (metil metacrilato).

3. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

3.1 ORIGEN DE LA TÉCNICA DE POLIMERIZACIÓN VÍA RADICAL POR TRANSFERENCIA ATÓMICA (ATRP)

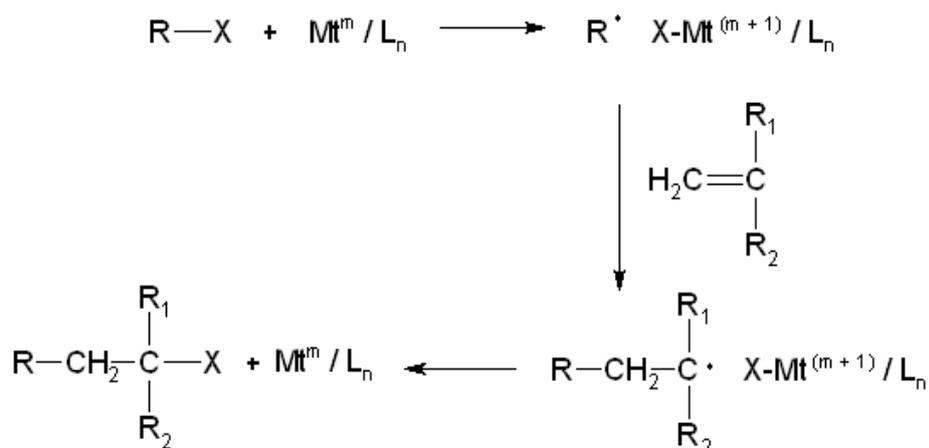
El concepto de radicales libres se originó durante las primeras décadas del siglo pasado, cuando por primera vez se observó que cierto grupos de átomos en una molécula, durante las reacciones químicas parecían saltar de una especie a otra.^[1]

Fue durante los años 1940 y 1955 que eminentes científicos como Breitenbach, Maschin, Mayo, Weber y Walling sentaron las bases de la polimerización por radicales libres.^[2]

Durante la década de los años 1980 la atención industrial y académica se volcó hacia los mecanismos de polimerización controlada tal como la aniónica y catiónica; posteriormente el alcance de dichos procesos fue expandido hasta la invención de las polimerizaciones con transferencia de grupos, sin embargo, el verdadero auge de las polimerizaciones vivientes controladas no llega sino en los años 1990; es entonces cuando surge la polimerización vía radical por transferencia atómica (ATRP), por lo tanto es necesario revisar con mayor detalle los antecedentes directos de dicha técnica.^[2]

Uno de los principales orígenes de la técnica de ATRP lo constituyen las reacciones de adición del radical transferido (ATRA), las cuales son catalizadas por complejos de metales de transición y, consisten en la formación de un aducto 1:1 de alqueno - haluro de alquilo el cual se genera luego que el enlace carbono – halógeno de este último es polarizado por el correspondiente complejo dando lugar a una especie radical (R^{\bullet}) que reacciona con el compuesto insaturado.^[3]

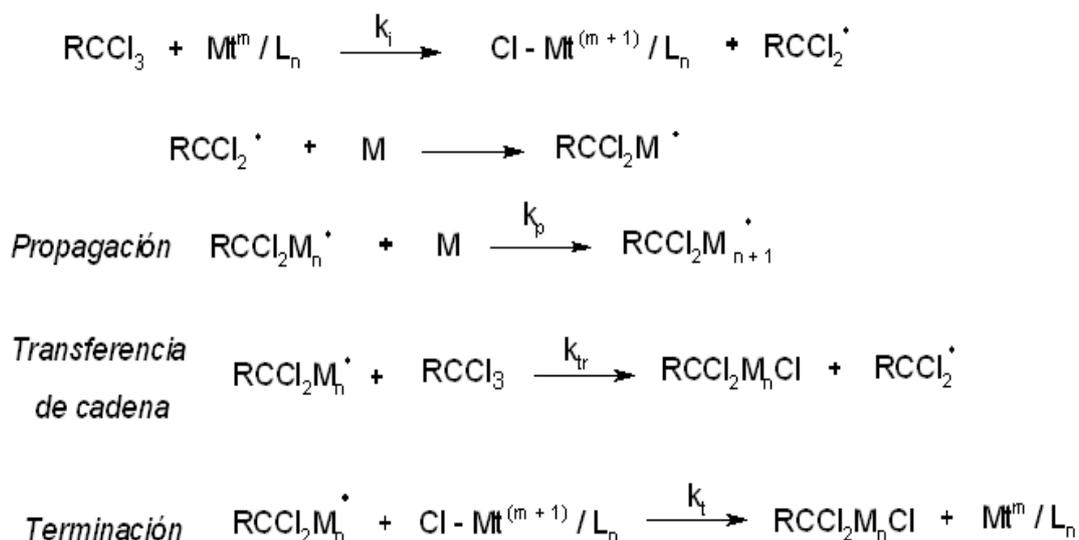
Durante el proceso el catalizador organometálico sufre una reacción redox reversible, donde se oxida durante la abstracción del halógeno del haluro de alquilo y se reduce cuando el radical resultante del ataque de R^\bullet al alqueno remueve el halógeno transferido inicialmente; el mecanismo propuesto se ilustra en el esquema 1:^[4]



Esquema 1: Mecanismo de la reacción ATRA

De este modo, la reacción genera alta quimio-, regioselectividad y con frecuencia elevados rendimientos.^[4]

Otra de las raíces de donde se deriva la ATRP son las reacciones de telomerización catalizadas por complejos de metales de transición, el cual de manera similar al mecanismo antes explicado participa en un proceso redox ocasionado por la transferencia de un halógeno por lo general proveniente de un haluro de alquilo que actúa como telogeno, dando lugar a un radical que reacciona con algún monómero vinílico iniciando la propagación y crecimiento de los mismos, que se desactivan cuando el halógeno es transferido nuevamente desde el catalizador o cuando se unen dos especies radicales; la reacción se muestra en el esquema 2:^{[3] - [5]}

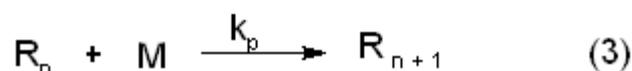
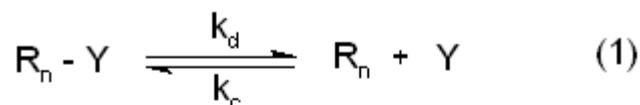


Esquema 2: Mecanismo de la reacción de telomerización catalizada por metales de transición.

Este tipo de procesos generan productos de muy bajos pesos moleculares (oligómeros) y alta polidispersidades.^{[3] - [5]}

La ATRP también tiene conexión con los mecanismos redox iniciados e inhibidos por metales de transición los cuales promueven las etapas de activación y desactivación respectivamente pero sin eficiente reversibilidad.^[3]

Aportes importantes a la polimerización viviente vía radical libre controlada los constituyen los trabajos de Fischer datados en la década de los ochenta, los mismos se centraron en reacciones reversibles de cadenas de polímeros adecuadamente finalizadas, las cuales se disocian en especies radicales propagantes y radicales persistentes que no reaccionan con el monómero, tal como se muestra en el esquema 3:^{[6]- [7]}



Esquema 3: Mecanismo del efecto radical persistente

En la ecuación 1 el radical propagante y la especie persistente son originadas simultáneamente, en iguales cantidades y a la misma velocidad; el radical persistente no reacciona con el mismo, pero es capaz de acoplarse con el radical propagante en el proceso reverso; por lo tanto se puede deducir por simple estequiometría que en la medida que ocurre el proceso de terminación de las especies propagantes según la ecuación 2, se incrementa la cantidad de radicales persistentes.^[6]

De esta manera la reacción entre los radicales propagantes y los persistentes (proceso reverso en la ecuación 1 para dar especies inactivas, se vuelve más favorecida y dominante en relación a la terminación (ecuación 2) la cual es inhibida. Por lo tanto los radicales propagantes existen en periodos de tiempo muy cortos antes del acoplamiento con la correspondiente especie persistente, lo que significa que la probabilidad de incorporación de monómero para la reacción de propagación como se visualiza en la ecuación 3 en un ciclo de disociación es pequeña y limitada a menos de una unidad en promedio; sin embargo pueden ocurrir muchos ciclos.^[6]

Se entiende por polimerización controlada, aquella que se efectúa bajo condiciones que son seleccionadas de manera que la contribución de las reacciones de terminación y de transferencia de cadena sea insignificante en comparación a la

propagación de las mismas; de forma que es posible obtener polímeros con pesos moleculares determinados, bajas polidispersidades y funcionalidades específicas.^{[8](a)}

En general un proceso de polimerización controlada debe presentar comportamiento cinético de primer orden, grado de polimerización pre determinado, distribución de pesos moleculares angosta y las cadenas de polímero deben ser longevas.^{[8] (a)}

3.2 TÉCNICA DE ATRP

La polimerización vía radical por transferencia atómica (ATRP) es un método exitoso de polimerización radical controlada (CPR), que se fundamenta en el establecimiento de un equilibrio rápido y dinámico entre una pequeña cantidad de radicales libres crecientes y gran proporción de especies inactivas o latentes.^{[3] - [8] (b)}

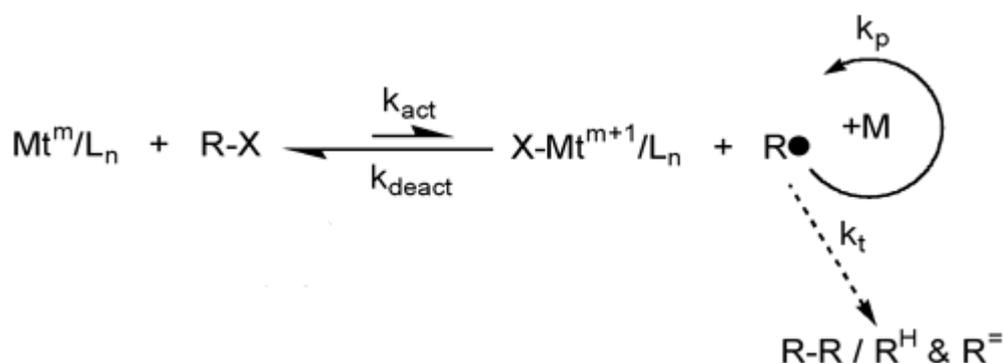
La mayoría de los procesos ATRP requieren de la adición o de la formación in situ de tres componentes esenciales:

- Una molécula que actúe como iniciador, la cual debe poseer al menos un átomo o grupo transferible como lo son los halogenuros orgánicos, $R - X$, donde $X = Cl, Br, I$.
- Un catalizador, compuesto por un complejo de metal de transición y ligando(s) adecuados.
- Uno o más monómeros polimerizables vía radical.^{[8] (c)}

La ATRP comienza con el clivaje homolítico del enlace carbono – halógeno del iniciador, dando como resultado una especie radical que seguidamente reacciona con el monómero y el halógeno que es transferido al complejo de metal de transición derivando en la oxidación del mismo.^[4]

Posteriormente el radical resultante del proceso anteriormente descrito, abstrae el halógeno del complejo oxidado restituyendo el catalizador inicial y una especie halogenada inactiva a partir de la cual se vuelve a iniciar el proceso completo repetidas veces. ^[4]

El mecanismo de la ATRP se visualiza en el esquema 4:



Esquema 4: Mecanismo para la reacción de ATRP

Los radicales activos se generan con una velocidad de activación de constante k_{act} , asimismo se propagan con una velocidad de propagación dependiente de k_p y reversiblemente se desactivan con velocidad de constante k_{deact} ; también pueden terminarse con velocidad k_t . ^{[8] (b)}

El éxito de la ATRP radica en la baja concentración de radicales intermediarios en un tiempo dado, además de su rápida y reversible transformación hasta la correspondiente especie inactiva antes de experimentar una nueva adición de monómero; otro factor importante es que el crecimiento de las cadenas sea uniforme, esto se logra a través de una iniciación rápida en conjunto con las condiciones anteriores. [3] - [4]

El desarrollo de la ATRP está basado en el entendimiento e integración de los distintos avances que se han tenido en diversas áreas de la química en los últimos 60 años (química orgánica, de coordinación, polimerización radical convencional y polimerización iónica viviente); de esta manera investigadores como Otsu en 1990, Sawamoto en 1995, y Matyjaszewski en 1995 fueron los pioneros en concebir dicha técnica.^{[5] - [8] (a)}

En investigación efectuada por Otsu el 1990 se encontró cambio de halógeno reversible entre compuestos metálicos en baja valencia, en particular Ni(0) y, haluros orgánicos como sistemas iniciantes y reguladores; de modo que el polímero que se sintetizó desde la mezcla heterogénea fue en parte viviente y controlado ^[7].

Matyjaszewski et al. en su trabajo de 1995 reportó, para la síntesis de poliestireno con cloruro de 1-feniletilo como iniciador y catalizador de cobre con ligando 2,2'-bipiridina, productos con pesos moleculares pre-determinados así como distribuciones angostas de polidispersidades $M_w/M_n < 1.5$, en contraste a los procesos vía radicales libres convencionales. ^[9]

Sawamoto et al. en 1995 polimerizó metil metacrilato empleando el catalizador diclorotris(trifenilfosfina)rutenio(II) y tetracloruro de carbono como iniciador, obteniendo polímero de alto peso molecular y polidispersidades en el rango de M_w/M_n 1.3 – 1.4. ^[10]

3.3 PROCEDIMIENTOS DE INICIACIÓN EN REACCIONES DE ATRP

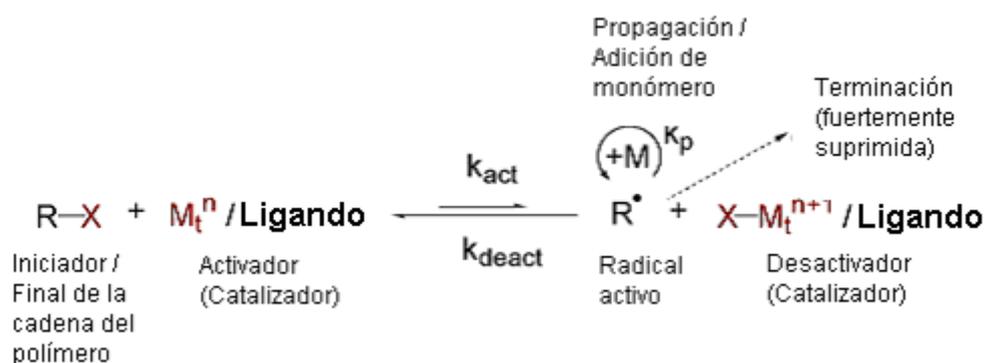
El primer paso para efectuar una ATRP eficiente que permita obtener materiales con características específicas, debe ser la selección de las condiciones adecuadas para el proceso de iniciación; los cuales se mencionan a continuación: ^[8]

(d)

- Normal.
- Reverso.
- Reverso - normal simultáneos.
- AGET.
- ARGET.
- ICAR.
- Cambio de halógeno. ^{[8] (d)}

3.3.1 Iniciación Normal

Para el procedimiento de iniciación normal en la ATRP se puede emplear una molécula, macromolécula, superficie funcionalizada con uno o más átomos o grupos transferibles, frecuentemente un halógeno^{[4](d)} que sufre un proceso redox donde se involucra el catalizador en bajo estado de oxidación, dando radicales reactivos los cuales se propagan adicionando monómero a su estructura y seguidamente de forma rápida son desactivados por reacción con el catalizador oxidado, lo que regenera el complejo original mas una cadena oligomérica cuyo final contiene al halógeno transferido inicialmente; el proceso se ilustra e el esquema 5: ^{[8] (d)}



Esquema 5: Procedimiento de iniciación normal en ATRP

La secuencia anterior puede repetirse hasta que sea consumida la cantidad del monómero deseada, dando como resultado un polímero con peso molecular predeterminado y bajas polidispersidades ($M_w/M_n < 1.5$).^{[8] (d)}

El modo de iniciación normal en la ATRP otorga la ventaja de que proporciona gran libertad en la escogencia de la combinación iniciador – catalizador; mientras mayor sea la actividad de este último se pueden obtener niveles más bajos de metales de transición en el producto final; no obstante se debe considerar el valor de la constante de velocidad de activación que para una variedad de iniciadores pueden variar por un factor de hasta un millón.^{[8] (d)}

Para reacciones a pequeña escala es importante reducir la cantidad de oxígeno disuelto en el sistema, ya que el mismo podría oxidar al catalizador causando por lo tanto disminución de la velocidad de reacción.^{[8] (d)}

Sin embargo, cabe señalar que la adición de bajas cantidades del complejo oxidado de la forma $X-M_t^{n+1}/\text{Ligando}$, proporciona control sobre la polimerización, ya que se incrementa la cantidad de iniciador incorporado al producto final porque se minimizan las reacciones de terminación entre especies de bajo peso molecular requeridas para generar el efecto de radical persistente.^{[8] (d)}

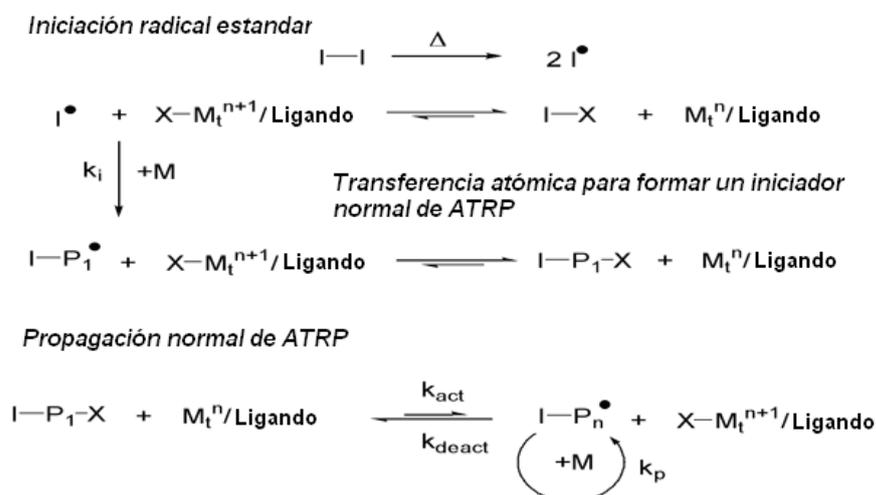
3.3.2 Iniciación reversa

Para el proceso de iniciación reverso se añade al medio de reacción el catalizador con el metal en su más alto estado de oxidación; el iniciador de la ATRP (R-X) es generado “in situ” por reacciones promovidas por descomposición de otros iniciadores de radicales libres convencionales (I_2).^{[8] (d)}

En este caso la iniciación comienza por descomposición térmica de iniciadores de radicales libres (I_2) como el AIBN; una vez que dicho compuesto se ha disociado la reacción puede tomar dos vías paralelas; una consiste en que las

especies reactivas (I^\bullet) causen la reducción del complejo metálico inicial por abstracción de un halógeno del mismo originando la molécula inactiva ($I-X$) ó; que reaccione con el monómero para formar radicales propagantes ($I-P_1^\bullet$) que también reducen al catalizador y dan lugar a especies latentes ($I-P_1-X$) tal como se ha explicado antes.^{[8] (d)}

En etapas subsecuentes el catalizador reducido reacciona con las nuevas cadenas halogenadas ($I-P_1-X$), tal como ocurre en una iniciación normal de ATRP; el proceso completo se puede visualizar en el esquema 6:^{[8] (d)}



Esquema 6: Procedimiento de iniciación reversa de ATRP

Catalizadores de cobre e hierro heterogéneos y homogéneos, empleados en sistemas en emulsión y solución, han sido exitosamente usados en la iniciación reversa de ATRP; asimismo otras especies generadoras radicales convencionales como el TPED han resultado eficientes en presencia de $FeCl_3(PPh_3)_3$ como catalizador en la polimerización de MMA, reportando polímero con $M_n = 171800$ y $M_w/M_n = 1.13$, a pesar de la baja eficiencia de iniciación (0.5).^[3]

Cabe mencionar que los peróxidos algunas veces se comportan diferente a los azo compuestos en la iniciación reversa de ATRP, de este modo en sistemas de BPO / $\text{CuBr}_2(\text{dNbpy})_2$ no se ha encontrado control sobre la polimerización, mientras que en BPO / $\text{CuBr}(\text{dNbpy})_2$ si se ha reportado un proceso controlado. ^[3]

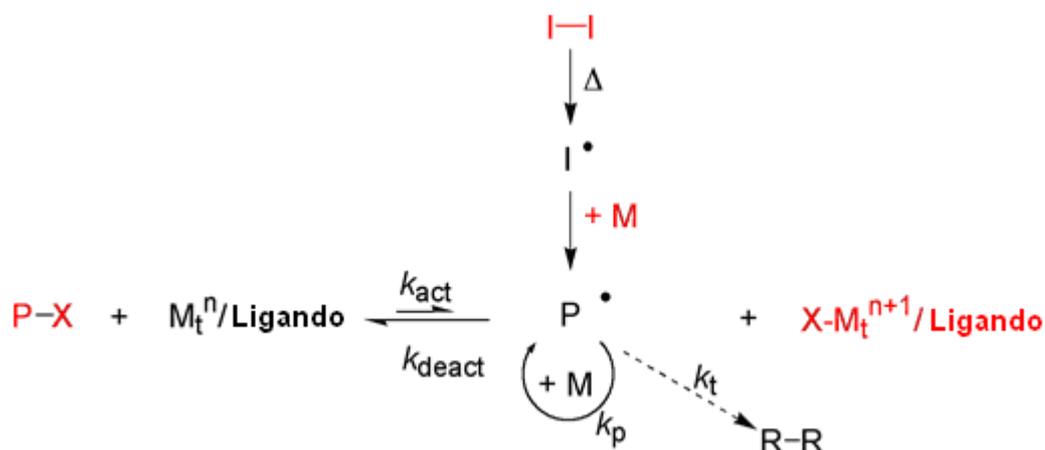
El método de iniciación reversa posee la ventaja de que el catalizador resulta fácil de manipular ya que es poco sensible al aire, lo que hace dicho método bastante compatible con sistemas comerciales. ^{[8] (d)}

Como desventaja se encuentra que el peso molecular del polímero no puede ser ajustado sin considerar la actividad del complejo metálico, ya que el átomo o grupo transferible en el final de la cadena de la especie creciente es introducido como ligando en el catalizador añadido y, por esta razón es que se necesita gran cantidad del mismo. ^{[8] (d)}

3.3.3 Iniciación reverso - normal simultáneos

En el proceso de iniciación reverso – normal simultáneo de ATRP, como su mismo nombre lo indica es una combinación de la iniciación reversa y la normal; la diferencia que hay entre la primera y el método en cuestión, es que en este caso el iniciador (haluro de alquilo) es añadido al medio de reacción (no se forma in situ); con respecto a la parte que se relaciona con la iniciación normal no hay diferencias. ^{[8] (d)}

El procedimiento comienza con la descomposición de un iniciador de radicales libres convencional como el AIBN, el cual dirige la iniciación reversa de ATRP ya que el mismo es capaz de reaccionar con el monómero para formar radicales propagantes, que a su vez activan (reducen) el catalizador añadido por abstracción de un halógeno del mismo; posteriormente la mayoría de las cadenas poliméricas son iniciadas por el procedimiento normal partiendo del haluro de alquilo añadido; el mecanismo se ilustra en el esquema 7: ^{[8] (d)}



Esquema 7: mecanismo del proceso de iniciación reverso – normal simultáneo

El proceso de iniciación reverso - normal simultáneo de ATRP fue desarrollado con el propósito de resolver los problemas que se presentan en la iniciación reversa, tal como la funcionalidad, peso molecular y arquitecturas complejas de los polímeros; por otra parte el mismo resulta ventajoso ya que ofrece la posibilidad de que los catalizadores muy activos puedan ser añadidos al medio de reacción en su forma más estable. [8] (d)

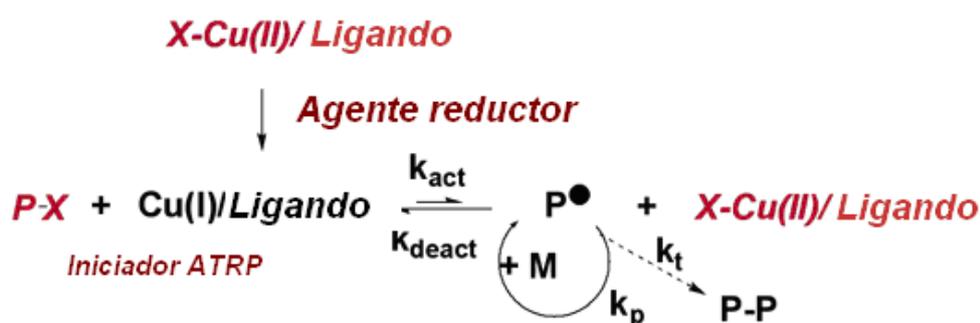
El grado de polimerización es predominantemente controlado por la concentración del haluro de alquilo; la polimerización por este método puede efectuarse en masa y sistemas de miniemulsión; además pueden obtenerse polímeros en bloque, estrella, injerto y copolímeros híbridos en medio heterogéneo.

[8] (d)

3.3.4 Iniciación AGET

El mecanismo de iniciación AGET comienza con un haluro de alquilo como iniciador y un complejo de metal de transición en su estado de oxidación más estable el cual es reducido hasta su forma más activa; sin embargo a diferencia de los procesos de iniciación normal, reversa y reversa – normal simultáneo, el agente

reductor no debe formar radicales, por lo tanto un requerimiento para la selección del mismo es que debe permitir un proceso redox sin formación de intermediarios o productos que puedan dar lugar a nuevos iniciadores de ATRP; algunos reductores empleados son el ácido ascórbico y el Metil Aluminioxano (MAO); el proceso se visualiza en el esquema 8: ^{[8] (d)}



Esquema 8: Procedimiento de iniciación AGET

La iniciación AGET presenta como ventaja que los componentes necesarios para la reacción (catalizador, agente reductor e iniciador) son estables en presencia de oxígeno, lo que facilita su manipulación y la elaboración del montaje experimental. ^{[8] (d)}

Adicionalmente el agente reductor puede ser usado para remover oxígeno disuelto en el sistema y por lo tanto la reacción puede ser efectuada con una limitada cantidad de dicha molécula. ^{[8] (d)}

A través de la iniciación AGET se pueden sintetizar homopolímeros bifuncionales así como copolímeros en bloque, con arquitectura definida mediante técnicas de polimerización en masa y miniemulsión. ^{[8] (d)}

3.3.5 Iniciación ARGET

La iniciación ARGET es bastante similar al proceso AGET, sin embargo a diferencia de esta última, el mismo se efectúa con muy bajas concentraciones de catalizador (frecuentemente en el orden de los ppm) en el sistema y se emplea constantemente agente reductor para activar continuamente el catalizador oxidado que se forma durante la fase de terminación. ^{[8] (d)}

Por lo general para el método ARGET es necesario añadir un exceso de ligando en comparación a la cantidad requerida del complejo de metal de transición, con el propósito de compensar el acomplejamiento competitivo entre el monómero, solvente y agente reductor que están presentes en gran cantidad. ^{[8] (d)}

Mediante este proceso de iniciación de ATRP las reacciones colaterales inducidas por el catalizador son significativamente minimizadas, de modo que es posible efectuar la polimerización con más alta conversión de monómero y sintetizar copolímeros de gran peso molecular mientras se mantienen las correspondientes funcionalidades al final de las cadenas. ^{[8] (d)}

3.3.6 Iniciación ICAR

En la iniciación ICAR de ATRP una fuente constante de radicales libres orgánicos se encargan de regenerar el iniciador de CuI, el cual es consumido en las reacciones de terminación cuando el mismo es empleado en muy bajas concentraciones. ^{[8] (d)}

A través de esta técnica se ha logrado la síntesis de poliestireno y poli(metil acrilatos) con $M_w/M_n < 1.2$ empleando concentraciones de catalizador contenidas entre los 10 - 50ppm. ^{[8] (d)}

3.3.7 Cambio de halógeno

La iniciación por cambio de halógeno se emplea cuando se necesita colocar a reaccionar un polímero cuya funcionalidad terminal es la de un haluro de alquilo secundario y un monómero que forma haluros de alquilo terciarios. ^{[8] (d)}

Por lo tanto el cambio de halógeno resulta particularmente útil en la síntesis de copolímeros en bloque cuando se emplean (macro)iniciadores de baja actividad tal como el estireno o un acrilato halogenado en polimerización continua con monómeros que forman especies inactivas halogenadas más reactivas tal como el metacrilato o el acrilonitrilo. ^{[8] (d)}

En el proceso típico de cambio de halógeno participan un (macro)iniciador de la forma A-Br y catalizador CuCl/Ligandos; de modo que una vez formado el radical A[•] en el paso de activación, el mismo puede adicionarse al doble enlace del monómero B dando lugar a una nueva especie radical B[•] que puede ser desactivada por el complejo de haluro de Cu²⁺ derivando en la especie inactiva B-Cl; mientras que la mayor parte de las otras especies inactivas permanecen sin alteración como A-Br. ^{[8] (d)}

La técnica de cambio de halógeno se fundamenta en el hecho de que el valor de la constante de equilibrio de ATRP para (macro)iniciadores del tipo cloruro de alquilo es de 1 a 2 órdenes de magnitud más bajo que para bromuros de alquilo con la misma estructura; de manera que los enlaces C-Cl son activados más lentamente y la velocidad de propagación es disminuida con respecto a la velocidad de iniciación del otro tipo de (macro)iniciador, lo cual efectivamente genera un incremento en la eficiencia de iniciación del mismo, de modo que se pueden obtener un co polímero en bloque con estrecha polidispersidad. ^{[8] (d)}

La velocidad de cambio de halógeno depende de la naturaleza del catalizador de ATRP, la misma será más elevada mientras más activo sea el catalizador (alta constante de activación).^{[8] (d)}

3.4 COMPONENTES DE LA ATRP

La ATRP es una técnica compleja multicomponente, por lo que para maximizar la eficacia del proceso es necesaria la selección adecuada del sistema catalizador, monómero, iniciador y otras condiciones como lo son el medio de reacción, temperatura, ya que los mismos afectan el equilibrio de ATRP.^{[3] - [8] (b)}

3.4.1 Monómero

Los monómeros que son efectivos para ATRP son aquellos los cuales contienen sustituyentes que son capaces de estabilizar la carga del radical propagante.^[3]

Estirenos, acrilatos, metil acrilatos, acrilamidas, metil acrilamidas y acrilonitrilos son monómeros típicos de ATRP; bajo las mismas condiciones, cada uno posee su propia constante de equilibrio ($K_{eq} = k_{act}/k_{deact}$).^[3]

También se pueden emplear uno o más (co)monómeros y/o macromonómeros en función al material requerido.^{[8] (b)}

3.4.1.1 Metil acrilatos y acrilatos

Los metil metacrilatos son fácilmente polimerizables debido a la facilidad de activación de las correspondientes especies inactivas ya que los grupos metilo y éster estabilizan al radical formado.^[3]

La mayoría de las polimerizaciones de MMA fueron efectuadas en solución, porque permite mantener la concentración de radicales crecientes baja; a temperaturas que oscilan entre los 70 y 90 °C; en este caso los solventes son necesarios para solubilizar el polímero que se forma (PMMA).^[3]

Otros esteres metacrilicos como el n-butil metacrilato, 2-(dimetilamino)etil metacrilato, 2-hidroxietil metacrilato y su forma protegida con el grupo silil, ácido metacrilico y su forma protegida bajo grupos alquilos o como la correspondiente sal de sodio, metacrilatos con sustituyentes oligo(oxido de etileno) y esteres metacrilicos fluorinados han sido exitosamente polimerizados por ATRP; las estructuras de algunos de estos monómeros se visualizan en la figura 1:^[3]

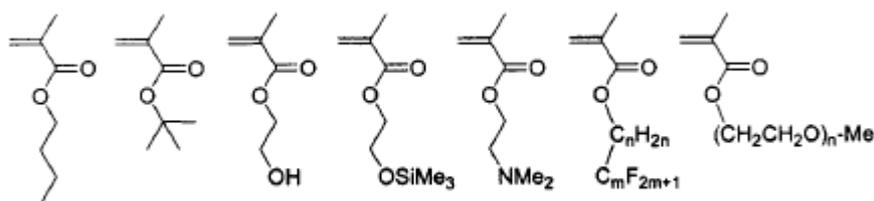


Figura 1: Metacrilatos polimerizables por ATRP.

Se ha logrado la síntesis del PMMA abarcando bajas polidispersidades y pesos moleculares entre 1000 – 180000.^[3]

Los acrilatos generan especies radicales altamente reactivas, pero no tanto como los metil acrilatos; monómeros como el 2-hidroxietil acrilato, glicidil acrilato y ter-butil acrilato también han sido polimerizados de forma controlada, dichos acrilatos y algunos otros se muestran en la figura 2: ^[3]

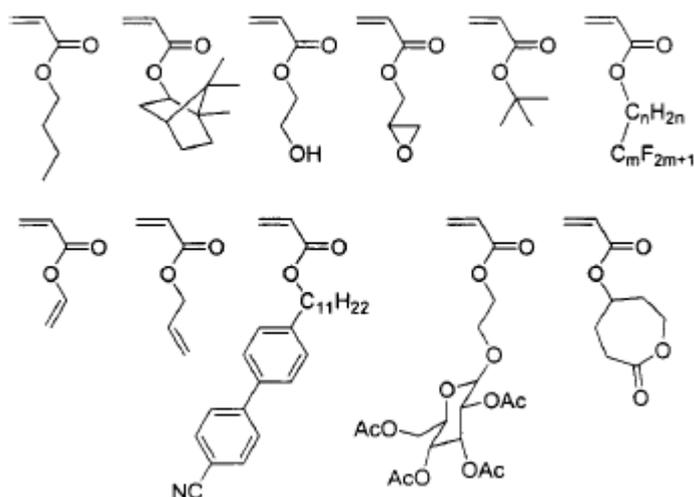


Figura 2: Acrilatos polimerizables por ATRP.

3.4.2 Sistema iniciante

El sistema iniciante en ATRP está compuesto por el iniciador y el catalizador, este último permite la generación de especies radicales a partir del primero o del polímero inactivo halogenado. ^[4]

La escogencia del metal y del iniciador de acuerdo al tipo de monómero es fundamental para efectuar una polimerización controlada; la posición y dinámica del equilibrio de ATRP es particular para cada conjunto seleccionado. ^{[3] - [4]}

3.4.2.1 Iniciador

El iniciador es una especie orgánica que posee átomos de halógenos (o pseudos halógenos) transferibles; su función es la de formar radicales iniciantes a través del clivaje homolítico del enlace lábil carbono – (pseudo)halógeno por asistencia del catalizador.^[4]

Si el proceso de iniciación es rápido y, además las reacciones de transferencia en cadena y terminación son insignificantes, entonces la cantidad de polímero creciente es constante e igual a la concentración de iniciador añadido; por otra parte el incremento en el peso molecular teórico o grado de polimerización también resulta recíproco a dicho valor, según se muestra en la ecuación 1:^[3]

$$DP = [M]_0 / [Iniciador]_0 \times \text{Conversión}$$

Ecuación 1: Grado de polimerización

Simultáneamente la polidispersidad decrece con la conversión de monómero, dependiendo de la velocidad de desactivación.^[3]

Cuando el halogenuro transferido es bromuro o cloruro se obtiene mejor control sobre el peso molecular; el ioduro funciona adecuadamente con catalizador de cobre para la polimerización de acrilatos; el fluoruro no es empleado porque el enlace carbono-fluor es muy fuerte como para ser clivado homolíticamente. Pseudo halógenos como los tiocianatos y tiocarbamatos han sido exitosamente usados en ATRP de acrilatos y estírenos.^[3]

En general pueden utilizarse como iniciadores de ATRP cualquier haluro de alquilo con sustituyentes activantes en el carbono α , tal como aril, carbonil o grupos

alilo, también compuestos polihalógenados como CCl_4 y CHCl_3 y, especies con enlaces débiles del tipo N-X, S-X y O-X .^[3]

Siguiendo los análisis anteriores, se han reportado compuestos como el cloruro de sulfonilo y el 2-halopropionitrilo que actúan a manera de iniciadores altamente efectivos en la ATRP de MMA, esto se debe a que los mismos poseen grandes constantes de iniciación.^[3]

Para la síntesis de copolímeros suelen emplearse macroiniciadores, que no son más que macromoléculas que contienen fracciones iniciantes; además pueden formar parte de materiales insolubles, como el caso en que el iniciador este ligado a una superficie.^{[3] - [8] (b)}

Por lo general la velocidad de polimerización es de primer orden en relación a la concentración de halogenuro orgánico; para obtener polímeros bien definidos con distribución estrecha de pesos moleculares, el grupo haluro debe ser migrado rápida y selectivamente entre la cadena creciente y el complejo metálico.^[3]

3.4.2.1.1 Haluros de sulfonilo

Dentro de la familia de los haluros de sulfonilo, sobresale como iniciador “universal” el cloruro de p – toluensulfonilo (TsCl) por ser capaz de iniciar una amplia cantidad de monómeros, entre ellos se mencionan estírenos, metacrilatos y acrilatos [11]

Los haluros de sulfonilo en particular los arenosulfonilos y cloruros de sulfonilos, se inician con una velocidad mucho mayor que la de propagación del monómero; reportándose para estírenos y metacrilatos constantes de iniciación de hasta cuatro órdenes de magnitud superior que la de propagación. [3] - [4]

Por otra parte, el proceso de iniciación suele efectuarse en ausencia de reacciones colaterales lo que aumenta la eficiencia de la polimerización; adicionalmente se debe considerar que la polidispersidad del polímero y la eficiencia del iniciador dependen del tipo de ligando empleado. [11]

Se ha reportado la obtención de poli metil metacrilatos con rangos de polidispersidades entre 1,1 y 1,4 partiendo de sistemas iniciantes de cobre con ligandos tipo bipyridinas y cloruros de bencenosulfonilo, en solventes como p – xileno y éter difenilico a 90 °C ; la adición rápida del correspondiente radical sulfonilo ha quedado evidenciada por medio de análisis empleando ^1H NMR. [3] - [4]

Aunque los haluros de sulfonilo forman radicales muy rápido, los mismos pueden dimerizar y dar lugar a disulfonas; sin embargo, este proceso es muy lento, de modo que pueden iniciar una polimerización de forma eficiente. [3]

3.4.2.2 Catalizador

El catalizador en ATRP está conformado por un metal de transición y ligandos adecuados; el mismo determina la posición del equilibrio de la polimerización y por tanto la dinámica de intercambio entre las especies inactivas y activas. [3]

Un catalizador eficiente para ATRP debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Primero: El centro metálico debe poseer al menos dos estados de oxidación fácilmente accesibles, separados por un electrón.
- Segundo: El centro metálico debe presentar afinidad hacia los halógenos.
- Tercero: La esfera de coordinación alrededor del metal debe poder ser expandida para acomodar el (pseudos)halógeno.
- Cuarto: El ligando debe acomplejarse relativamente fuerte al metal.

- Quinto: El metal oxidado debe desactivar rápidamente a las cadenas propagante de polímero por transferencia del (pseudos)halógeno para dar lugar a la especie inactiva. ^[3]

Así mismo, el catalizador ideal para ATRP debe ser altamente selectivo hacia la transferencia atómica y no puede participar en otras reacciones colaterales; tiene que desactivarse extremadamente rápido y debe poseer una constante de activación fácilmente alcanzable para el monómero a polimerizar; de esta manera catalizadores con valores de constantes de equilibrio mayores a 10^{-8} resultan apropiadas para síntesis de poliestireno y poliacrilatos pero no para poli(metil metacrilato). ^[3]

Un número significativo de metales de transición han sido aplicados para ATRP de una extensa cantidad de monómeros; de modo que catalizadores de cobre, rutenio, níquel, hierro, paladio, y rodio se han reportado en la síntesis de poli (metil metacrilato); en especial con sistemas de R-Cl/Ru, R-Br/Ni, R-Br/Cu y RSO₂Cl/Cu; donde R se deriva del MMA logrando elevado control en la polimerización. ^{[3] - [4]}

En relación al ligando, su rol es el de solubilizar la correspondiente sal del metal de transición en el medio de reacción y, el de ajustar el potencial redox del centro metálico de manera que el catalizador adquiera la dinámica y reactividad apropiada para la transferencia atómica, asimismo debe asegurar la estabilidad del complejo ante el monómero, temperatura y solvente a emplear; esto último es particularmente importante en la polimerización de monómeros acídicos y aquellos que se pueden acomplejar al catalizador como el caso de la piridina y las amidas. ^[3]

Familias de catalizadores de hierro con ligandos bidentados del tipo α – diimina, como los que se visualizan en la figura 4 han sido estudiados en procesos de ATRP para MMA, destacando que los mismos poseen la capacidad de

estabilizar la geometría de coordinación pseudo – tetraédrica, lo que permite una interconversión rápida y reversible por transferencias de halógenos entre especies tetra y penta – coordinadas. ^[12]

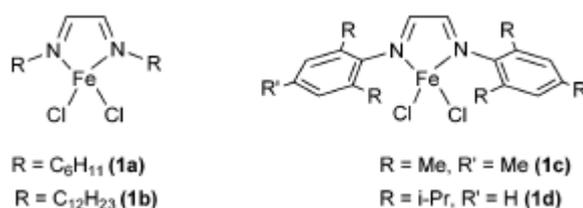


Figura 3: Catalizadores de hierro con ligandos α – diimina

Los resultados han sugerido que cuando la diimina posee grupos alquílicos se favorece la reacción de ATRP; evidencia de ello ha sido la presencia de un halógeno por cadena de polímero así como productos completamente saturados; adicionalmente la cantidad de radicales libres se mantiene constante y el peso molecular (M_n) aumenta linealmente en el tiempo en relación a la conversión de monómero. ^[12]

En contraste a lo anterior, cuando la diimina posee grupos arilos, no se observa un incremento lineal del peso molecular (M_n) en función del tiempo y la conversión del monómero se acrecienta de forma semi – lineal respecto al mismo parámetro; por otra parte la presencia de grupos vinilidenos terminales y la ausencia de halógenos sugieren que opera el mecanismo de transferencia de cadena. ^[12]

La accesibilidad hacia centro metálico cuando se acompleja a los ligandos mencionados figura como explicación a los resultados anteriores; aquellos con sustituyentes arilos deben tener barreras energéticas muy altas como para poder acomodar a un radical halógeno, haciendo que domine el mecanismo de β – eliminación de hidrógeno. ^[12]

Estudios adicionales empleando la misma clase de catalizadores revelan que los factores electrónicos ejercen marcada influencia en los mecanismos de polimerización de diversa clase de monómeros. Ejemplificación de lo antepuesto la constituyen investigaciones efectuadas con complejos de hierro análogos a los de la figura 3 para la polimerización de estireno, cuando los grupos R participan como donadores de densidad electrónica se favorece el mecanismo de ATRP, mientras que cuando actúan como atractores se tiende a un mecanismo de transferencia de cadena; se ha relacionado el cambio de spin del metal a los hechos anteriores, de modo que sustituyentes electrón - atractores estabilizan el intermediario de Fe(III) de spín ($S = 3/2$) y grupos electrón – donadores soportan la especie de alto spin ($S = 5/2$) .^[13]

3.4.2.2.1 Catalizadores de cobre

Los catalizadores de cobre han sido extensamente estudiados en reacciones de ATRP; los mismos se han empleado en polimerización de un amplio rango de monómeros tal como los estírenos, acrilatos, metil acrilatos y amidas.^{[3] - [4]}

Rangos de polidispersidades estrechos entre 1.2 – 1.5 y pesos moleculares sobre los 100000 han sido alcanzados en la ATRP de estireno, MA y MMA usando dichos complejos.^[3]

Los ligandos nitrogenados son los que con frecuencia se emplean en catalizadores de cobre; los mismos pueden clasificarse en bidentados, tridentados, cuadridentado y hexadentado; ejemplos de estos son la fenantrolina y sus derivados, 2,2':6',2'' terpiridina, piridinamina, picolilaminas, tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me_6TREN), tris[(2-piridil)metil]amina (TPMA), y diiminas; en la figura 4 se muestra la estructura de algunas de las especies mencionadas :^{[3] - [8] (e)}

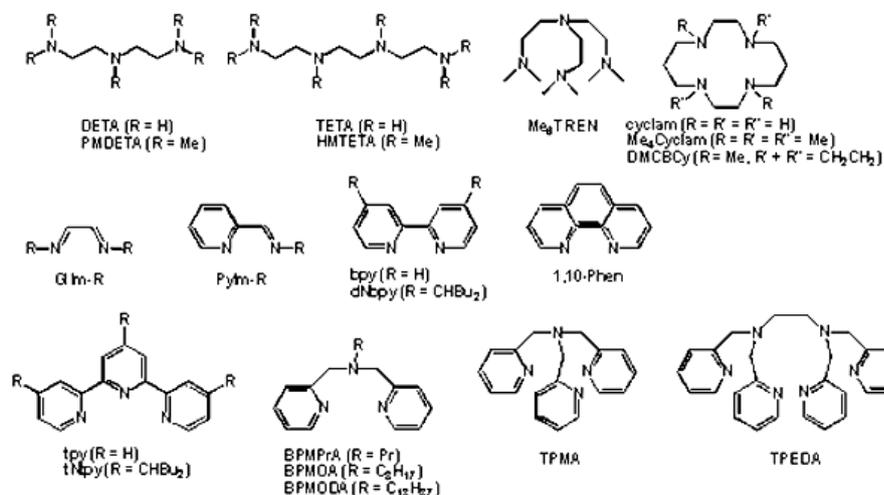


Figura 4: Ligandos nitrogenados.

La actividad de los ligandos nitrogenados decrece con el número de sitios coordinantes que posean, de esta manera los ligandos tetradentados son más activos que los tridentados y estos a su vez que los bidentados, por último se encuentran los monodentados; la actividad de los mismos también decrece en el siguiente orden: $R_2N- > R-N= > Ph-N= > Ph-NR-$.^[3]

Se han reportado procesos eficientes de ATRP para metacrilatos, usando ligandos bidentados del tipo piridinaminas con bromuro de cobre e iniciador de bromo en solventes no polares como tolueno y p-xileno, arrojando rangos de polidispersidades entre 1.1 y 1.2; estos tipos de ligandos difieren de las bipyridinas porque las mismas requieren de solventes especiales del tipo éteres para tener control sobre la polimerización del mismo monómero.^[4]



Figura 5: Ligando del tipo piridinaimina.

De manera adicional, se han encontrado que los complejos organometálicos de Cu(I) con piridinaiminas y anión tetrafluoroborato poseen estructuras tetraédricas, similar a los catalizadores que resultan con bipyridinas. ^[4]

Ratificando lo anterior se halló que el complejo de Cu(I) y la 4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipyridina (dNbpy) $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dNbpy})_2]^+$ es tetraédrico y su anión el dibromuro de cobre (I) $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}_2]^-$ es lineal; mientras que el complejo de Cu(II) derivado del anterior $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dNbpy})_2]^+$ formado en la polimerización en masa de metacrilato mostró una estructura piramidal trigonal y su contraión es igual al del complejo de Cu(I). ^[14]

Es importante conocer las estructuras de los complejos de Cu(I) y Cu(II) que participan en el equilibrio de ATRP, ya que las mismas ejercen un rol fundamental sobre la determinación de la actividad del catalizador, la cual esta correlacionada con el potencial redox del mismo y las constantes de activación y desactivación. Factores adicionales tales como la polaridad del monómero y el medio de reacción también afectan dicha actividad. ^[14]

Por otra parte no se ha encontrado correlación directa entre la longitud del enlace $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Br}$ y el valor de la constante de desactivación, lo cual sugiere que otros parámetros tales como la entropía generada en la reorganización estructural entre los complejos de Cu^{I} y Cu^{II} cuando ocurre la abstracción y transferencia del (pseudos)halógeno tienen un papel fundamental en dicha constante y por tanto en la actividad del catalizador. ^[14]

Diferentes síntesis de poliestireno por ATRP empleando catalizadores de cobre y ligandos del tipo iminas se han realizado con gran efectividad, de este modo al usar ligandos del tipo piridinaimina como el que se muestra en la figura 5 donde en uno de los casos R es n-Octilo y en el otro de los casos R representa al 2,4,6 trimetilfenilo, se han alcanzado polidispersidades de 1.2 para al primero y un rango de 1.5 -1.8 para el último mencionado.^[4]

3.4.3 Aditivos

Con frecuencia en procesos de ATRP es requerido añadir algunos aditivos, esto con diferentes propósitos, en algunos casos los mismos aceleran la reacción y/o permiten mejor control sobre la misma; lo más probable es que dichos aditivos causen el efecto de reducir las especies metálicas en altos estados de oxidación o generar catalizadores más eficientes por la vía de la coordinación.^[4]

Alcóxidos metálicos del tipo $\text{Al}(\text{O-i-Pr})_3$, $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$, $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4$ han sido usados junto a catalizadores de rutenio, hierro, níquel, renio y cobre; los mismos además de incrementar la velocidad de la polimerización, generan productos con rangos de polidispersidades estrechos.^[4]

Investigaciones empleando técnicas de NMR, voltametría cíclica y cinética han sugerido dos posibilidades, una de ellas es que los alcóxidos metálicos probablemente interaccionan con el complejo de metal de transición oxidado; la otra es que dichos compuestos incrementan la concentración de radicales fuera de la esfera de coordinación dando lugar reacciones redox suaves; sin embargo se necesitan estudios adicionales para clarificar dichas propuestas.^[4]

La ATRP es moderadamente sensible a la presencia de oxígeno, de este modo la reacción puede proceder con pequeñas cantidades de dicha molécula ya

que las mismas son extraídas por el catalizador, el cual está presente en altas concentraciones con respecto a los radicales crecientes. ^[3]

Sin embargo, cabe destacar que la oxidación del complejo metálico reduce la velocidad de la reacción y en algunos casos el oxígeno puede generar peróxidos los cuales pueden afectar el proceso. ^[3]

Se ha reportado la síntesis de PMMA de altos pesos moleculares y relativamente bajas polidispersidades en presencia de bajas concentraciones de oxígeno y complejos de Cu(I) - Cu(II). ^[3]

La adición de metales cerivalentes como el Cu(0) y Fe(0) en algunos casos son capaces de acelerar los procesos de ATRP; de este modo se observó que en la polimerización en masa a 90 °C de metil acrilato con 2-bromopropionato de metilo, CuBr y dNbpy, la misma resultó cerca de diez veces más rápida en presencia de Cu(0) que en ausencia de dicho metal. ^{[3] - [4]}

Un efecto similar al anterior se obtuvo al añadir Cu(0) en polimerizaciones donde participan especies de CuBr₂ junto con el correspondiente ligando solubilizado. ^{[3] - [4]}

Aparentemente el cometido de incorporar Cu(0) en el medio de reacción es el de reducir hasta Cu(I) el exceso de Cu(II) formado durante la polimerización debido a la terminación irreversible de especies radicales; este hecho permite efectuar la ATRP con cantidades reducidas de catalizador; por otra parte si una buena porción de metal cerivalente se encuentra presente en el medio se puede llevar a cabo el proceso sin remover el oxígeno presente, así como sin purificar el monómero. ^{[3] - [4]}

Moléculas como los fenoles usualmente se emplean como inhibidores en las reacciones vía radicales; sin embargo, en el caso de la polimerización de MMA se ha registrado aumento en la velocidad de la reacción tal como lo reportó Haddleton

et al.(1997); quien investigó la polimerización de dicho monómero catalizado por CuBr/N-alkuil-2-piridilmetanimina en presencia de dicho aditivo. [3]

El efecto que causan diversos fenoles sobre la síntesis de PMMA se puede atribuir a que los mismos son capaces de sustituir a los ligandos nitrogenados en el catalizador de cobre, lo cual ha sido propuesto en base a análisis efectuados por NMR de mezclas de catalizadores y fenoles. [4]

Por otra parte, el uso de sales del ácido benzoico también genera aumento en la velocidad de ATRP, la misma se ve aún mas incrementada cuando el anillo benzoato se encuentra sustituido con grupos dadores de densidad electrónica, sin embargo el efecto anterior también depende de la electronegatividad del catión; el mismo se explica a través de la formación “in situ” de un catalizador activo con el carboxilato ligado al centro metálico. [3] - [4]

3.4.4 Solventes

Las reacciones de ATRP pueden ser efectuadas en masa, en disolución o en medio heterogéneo. Solventes como el benceno, tolueno, anisol, difenil éter, acetato de etilo, acetona, dimetil formamida (DMF), carbonato de etileno, alcoholes, agua, entre otros se han empleado en la polimerización de diferentes tipos de monómeros. [3]

Se deben evaluar algunas condiciones en el momento de la selección del solvente, algunas de ellas son:

- Las reacciones de transferencia de cadena entre los radicales activos y el solvente deben ser mínimas.
- Se deben considerar las interacciones entre el solvente y el sistema catalítico.

- El envenenamiento del catalizador por el solvente debe ser imperceptible.
- Debe mermarse la asistencia del solvente en reacciones colaterales tales como la eliminación de HX a partir de haluros de poliestirilo , cuyo efecto es más pronunciado en medios polares.
- Por otra parte la estructura del catalizador puede variar para distintos solventes. ^[3]

Cabe señalar que los solventes polares con frecuencia no solo se emplean para solubilizar el monómero, el polímero sintetizado y el correspondiente catalizador, sino también para acelerar la ATRP y tener mejor control sobre la misma. ^{[3] - [4]}

El uso de dichos solventes en ATRP ha resultado ventajoso ya que se han podido expandir la cantidad de monómeros que son polimerizables de forma controlada. ^{[8] (b)}

Algunos de los solventes polares apróticos empleados junto con catalizadores de cobre son el dimetoxibenceno (DMB), difenil eter (DPE), dimetil formamida (DMF) y acetona. ^[4]

El agua como solvente polar es un medio atractivo para reacciones vía radical de naturaleza exotérmica, esto por su alta capacidad calórica, además de ser económico. ^{[8] (b)}

Otros solventes especiales como el dióxido de carbono súper crítico y líquidos iónicos como el 1 – butil – 3 – metilimidazolio y el hexafluorofosfato han sido empleados con éxito en ATRP. ^[4]

Partiendo del valor de constante de velocidad de propagación (k_p) se ha estimado que la concentración típica de radicales de MMA para ATRP en masa y en disolución oscila en el orden de 10^{-7} y 10^{-9} M. ^[3]

3.4.5 Temperatura

La velocidad de reacción en ATRP se ve incrementada con el aumento de la temperatura, puesto que las constantes de velocidad de propagación así como la del equilibrio de transferencia atómica se hacen mayores, de manera que se obtiene mejor control sobre la polimerización; sin embargo, hay que considerar que las reacciones de transferencia de cadena y otros procesos colaterales también se vuelven más pronunciados.^[3]

Además, por lo general la solubilidad del catalizador se hace mayor en la medida que la temperatura se eleva, no obstante la misma no debe ser muy alta puesto que el catalizador podría descomponerse.^[3]

De este modo se puede decir que la temperatura óptima de trabajo efectivamente dependerá del monómero, el catalizador y el peso molecular deseado para el polímero de interés.^[3]

3.5 CINETICA DE ATRP

Estudios realizados en cinética de ATRP de metil acrilato y metil metacrilato han demostrado que la velocidad de polimerización es de primer orden con respecto a las concentraciones de monómero, iniciador y complejo de cobre (I), de modo que la ley de velocidad de la ATRP está representada por la siguiente ecuación:^[3]

$$R_p = k_p[M][P^*] = k_p K_{eq}[M][I]_0 \times [Cu^I]/[X - Cu^{II}]$$

Ecuación 2: Velocidad de ATRP

A través de la realización de la grafica de $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo se puede hacer seguimiento del proceso de ATRP, de esta manera, según se muestra en la figura 6, una concentración constante de especies radicales $[P^*]$ corresponde a una línea recta; un incremento en $[P^*]$ lo cual ocurre en el caso de baja iniciación deriva en una curvatura hacia arriba, mientras que un descenso en $[P^*]$ produce una curvatura hacia abajo. ^{[8] (a)}

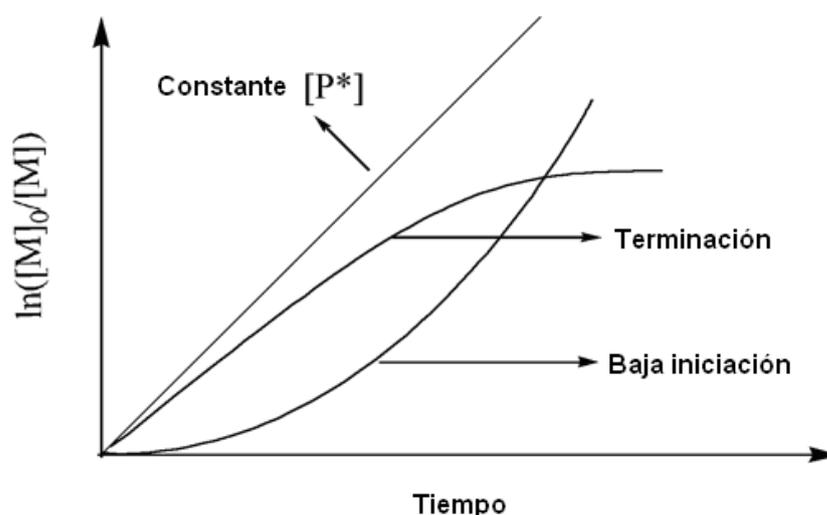


Figura 6: Grafica de la dependencia de $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo

Por otra parte el índice de polidispersidad para ATRP en ausencia de reacciones de terminación y transferencia de cadenas depende de la concentración de activador $[RX]$, desactivador (complejo oxidado) $[D]$, constante de propagación (k_p), constante de desactivación (k_{deact}) y de la conversión de monómero (p), según se muestra en la ecuación 3: ^[8]

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{([RX]_0 - [RX]_t) k_p}{k_{deact} [D]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right)$$

Ecuación 3: Índice de polidispersidad para ATRP

La determinación del peso molecular del polímero sintetizado por ATRP se realiza en función de la relación entre la concentración de monómero $[M]$ consumida y el iniciador $[I_0]$, tal como se visualiza en la ecuación 4:^[3]

$$X_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad \text{(Conversión)}$$

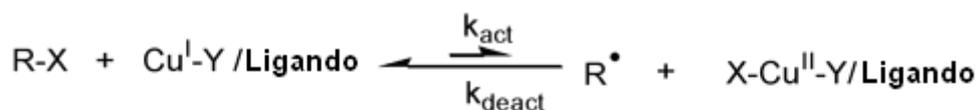
Ecuación 4: Peso molecular promedio

Para que un proceso de polimerización controlado se considere eficiente debe establecerse una correlación lineal entre el peso molecular y la conversión de monómero así como con la distribución de pesos moleculares que debe ser estrecha; con valores de polidispersidad usualmente menores a 1.10.^{[3] - [15]}

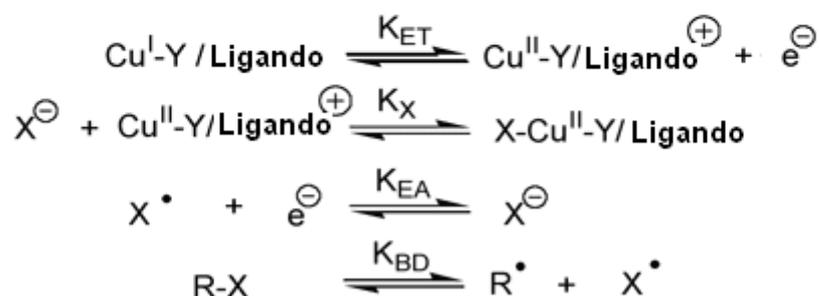
Adicionalmente se ha determinado según la cinética, que la relación óptima entre el ligando y el metal en el catalizador para la ATRP de estireno y metil acrilato, debe ser 2:1; ya que por debajo de dicha proporción la velocidad de polimerización es lenta, mientras que por encima de la misma la velocidad permanece constante; sin embargo, cabe señalar que la relación adecuada puede cambiar en función del contraión, ligando, temperatura y otros factores.^[3]

En relación al equilibrio de ATRP, el mismo esta expresado por combinación de varias reacciones reversibles incluyendo formación de enlaces carbono – halógeno, clivaje homolítico del iniciador (con frecuencia haluro de alquilo), así como formación y ruptura de enlaces entre el catalizador y el grupo transferible; dicho proceso se representa en el esquema 9:^[8]

ATRP (Equilibrio)



Reacciones contribuyentes



Esquema 9: Equilibrio completo de ATRP

Según lo anterior la constante de equilibrio de ATRP (K_{ATRP}), queda expresada en función del producto de las constantes de equilibrio de transferencia electrónica para el catalizador (K_{ET}), la afinidad electrónica del halógeno (K_{EA}), energía de disociación de enlace del iniciador (K_{BD}) y la constante para el clivaje heterolítico del complejo oxidado (K_X); esto se muestra en la ecuación 5. [8]

$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{deact}}} = K_{\text{ET}} K_{\text{EA}} K_{\text{BD}} K_X \quad \text{or} \quad \frac{K_{\text{ATRP}}}{K_{\text{ET}} K_{\text{EA}} K_X} = K_{\text{BD}}$$

Ecuación 5: Constante de equilibrio para ATRP.

La constante de equilibrio K_{ATRP} determina la concentración de radicales y subsecuentemente la velocidad de polimerización y terminación; usualmente el valor de dicha constante es pequeño ($10^{-4} - 10^{-9}$), lo cual asegura la baja concentración de radicales y minimiza las reacciones de terminación. [15]

Resulta importante el estudio de las constantes k_{act} y k_{deact} para un mejor entendimiento y optimización de los diferentes sistemas iniciantes; se ha reportado que el ligando ejerce un efecto dramático en ambas constantes. ^{[15] - [17]}

3.6 VENTAJAS DE LA ATRP SOBRE LA POLIMERIZACIÓN VÍA RADICAL LIBRE CONVENCIONAL Y LA ANIÓNICA

Los procesos convencionales de polimerización vía radical libre son particularmente importantes, ya que a nivel industrial los mismos se utilizan para polimerizar una amplia gama de monómeros vinílicos, con frecuencia bajo condiciones de reacción poco severas requiriendo la ausencia de oxígeno, pero tolerando el agua y amplios rangos de temperatura (-80 a 250)°C; adicionalmente se pueden obtener copolímeros bajo la ruta en cuestión. ^[2]

La principal limitación que presenta la polimerización vía radical libre sobre la ATRP es el pobre control que se obtiene sobre el peso molecular, polidispersidad (usualmente se reportan valores mayores a 2), funcionalidad, estructura y composición del polímero. ^[2]

Para obtener pesos moleculares apropiados, según se requiera, vía radical libre, se suele emplear una iniciación lenta pero continua, es decir, cuando el 90% del monómero ha sido polimerizado, un 20% de iniciador ha sido consumido; sin embargo, en este caso no se puede controlar la arquitectura, composición y polidispersidad. ^[2]

Si se necesita la síntesis de polímeros con bajos pesos moleculares se pueden usar grandes cantidades de iniciador, pero a expensas de un aumento incontrolado en la velocidad del proceso. ^[2]

Otra forma de obtener bajos pesos moleculares está basada en la adición de agentes de transferencia de cadena, lo que le otorga al polímero, oligómero o telomero grupos funcionales finales bien definidos, en este caso la distribución de pesos moleculares es bastante amplia, debido a las diferencias que se generan en las velocidades de transferencia y propagación.^[2]

Es decir, según lo expresado en los párrafos anteriores, en la polimerización vía radical libre no se puede ejercer un control simultáneo sobre el peso molecular y la velocidad de reacción; por lo tanto en dichos procesos no se pueden obtener los mismos resultados que derivan polimerizaciones controladas como la ATRP.^[2]

A través de las técnicas de polimerizaciones vivientes controladas se evitan la mayor parte de los inconvenientes de los procesos vía radical libre convencionales.^[2]

Uno de las causas principales de las limitaciones de la polimerización vía radical libre es el hecho de que el tiempo de vida de las cadenas propagantes es muy corto, del orden de un segundo, por lo que durante ese instante alrededor de 1000 unidades monoméricas reaccionan con el radical generado antes de que la misma sufra el proceso de terminación; esto hace poco viable controlar la estructura y composición del polímero, ya que en dicho tiempo es imposible añadir uno a uno los monómeros como ocurre en la ATRP.^[2]

En cuanto a la regio-, quimio- y estereoselectividad, así como la tacticidad del polímero obtenido por polimerización vía radical libre es similar a la que se produce en la ATRP; esto ha sido demostrado mediante el uso de nitroxido y ligandos quirales en dicho proceso.^[2]

La polimerización vía radical convencional es poco reactiva hacia los macromonómeros y con frecuencia se necesita de agentes copatibilizantes; mientras que en la ATRP el monómero es añadido lentamente de manera que el macromonómero tiene tiempo suficiente para difundirse al final de la cadena creciente, ser incorporado y compatibilizado para formar un copolímero.^[2]

En cuanto al proceso de terminación el mismo ocurre tanto en la polimerización vía radical libre como en la ATRP, sin embargo, para la primera la proporción de cadenas terminadas es de alrededor de 99% en cualquier momento de la reacción, mientras que para la segunda es menor al 10%.^[2]

Comparando la manera de cómo los radicales son formados, se tiene que para la polimerización radical convencional los mismos se generan en bajas concentraciones, continuamente e irreversiblemente; mientras que en la ATRP la formación de radicales es reversible en los correspondientes estados de propagación e iniciación.^[2]

Por otra parte para ambos casos la concentración de especies radicales en cualquier instante del proceso es similar aunque sus orígenes son diferentes; para la polimerización viviente, dicho hecho se atribuye al balance continuo que se establece entre la iniciación con la terminación irreversible; mientras que en la ATRP se debe a la relación entre velocidades de activación y desactivación.^[2]

En relación a otros métodos de polimerización vía radical controlados, la ATRP presenta como ventaja la posibilidad de poder ajustar apropiadamente el equilibrio de reacción para un sistema dado, esto modificando principalmente la estructura del catalizador (ligando – metal), lo que repercute directamente en su actividad y por tanto en la velocidad del proceso.^[17]

En contraste a lo expuesto anteriormente, a través de la polimerización aniónica como técnica de polimerización viviente se pueden sintetizar polímeros bien estructurados logrando control sobre el peso molecular y la polidispersidad; sin embargo, dichos procedimientos poseen la desventaja de que se requiere de condiciones severas como lo son la ausencia total de aire, humedad impurezas además de ser sólo útil para una cantidad limitada de monómeros.^{[2] - [16]}

Resulta importante hacer la distinción entre el significado de polimerización viviente y polimerización controlada; de este modo el primero de los procedimientos fue definido por Szwarc como un proceso de crecimiento de cadenas que transcurre en ausencia de reacciones de transferencia y de terminación, dando como resultado polímeros con las características descritas en el párrafo anterior, pero no necesariamente tiene que ser de dicho modo, condiciones como que el iniciador sea consumido completamente en estados tempranos de la reacción además de que intercambios entre varios reactivos del medio deben suceder con menor velocidad que la propagación, deben ser cumplidos.^[2]

Por otra parte la expresión polimerización controlada por si sola no especifica cuales aspectos del proceso y del producto son controlados y cuales no; de modo que los términos viviente y controlada deben utilizarse en conjuntos para aquellas polimerizaciones que generan productos con pesos moleculares determinados y polidispersidades bajas a pesar que las terminaciones y transferencias de cadena sigan ocurriendo, tal como es el caso de la ATRP, sin embargo, muchos autores utilizan sin distinción ambas palabras.^[2]

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

- Sintetizar poliestireno y poli (metil metacrilato) empleando catalizadores del tipo α -diimina de cobre mediante la técnica de polimerización radical por transferencia atómica (ATRP).

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el ligando α -diimina: Diacetilbutil(2,4,6-trimetil-fenil)imina partiendo de la 2,3-butanodiona y la 2,4,6-trimetil-fenil amina.
- Sintetizar el complejo α -diimina de cobre haciendo uso del ligando Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil) y cloruro de cobre (I).
- Caracterización del ligando y complejo organometálico preparados, haciendo uso de técnicas como la espectroscopia de Infra Rojo con Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de carbono (^{13}C RMN).
- Sintetizar poliestireno y poli (metil metacrilato) variando las relaciones de catalizador, iniciador y temperatura.
- Caracterizar los polímeros obtenidos empleando técnicas de espectroscopia de Infra Rojo con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear de protones (^1H RMN) y carbono (^{13}C RMN), Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos y solventes empleados

Tabla 1. Reactivos y solventes empleados en los experimentos

Reactivo / Solvente	Fabricante	Pureza %
Acetonitrilo UV	Bundick and Jacson	99,9
Ácido fórmico	-----	-----
Argón U.A.P.	AGA	99,999
Benzofenona	Aldrich Chemical Co	-----
2,3-Butanodiona	Aldrich Chemical Co	97
Cloruro de bencenosulfonilo	Merck and Co	
Cloruro de cobre (I)	Chem Service Media P.A	90,0
Diclorometano	JSC khimprom Novocheboksarsk	Grado técnico
Hidruro de calcio	Aldrich Chemical Co	94
Metanol	Merck and Co	99,8
Metil metacrilato	-----	-----

Reactivo / Solvente	Fabricante	Pureza %
Nitrógeno U.A.P.	AGA	99,999
Sodio	-----	-----
Tetracloruro de carbono	Merck and Co	99,8
Tolueno	Aldrich Chemical Co	99,7
2,4,6-Trimetilnilina	Aldrich Chemical Co	97

5.2 Equipos empleados

Los diferentes análisis de espectroscopia de Infra Rojo con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear de protones (^1H RMN) y carbono (^{13}C RMN) que se plantean, se realizan con los equipos mostrados en las figuras 7, 8 y 9.



Figura 7: Equipo para análisis de IRFT: Nexus 470 Thermo Nicolet



Figura 8: Equipo para análisis de RMN ^1H y ^{13}C : JEOL superconducting magnet 270MHz.



Figura 9: Equipo para análisis de RMN ^1H y ^{13}C : BRUKER AVANCE 1000 MHz equipado con 5 mm triple - resonancia.

El análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial se efectúa con el equipo mostrado en la figura 10.



Figura 10: Equipo para análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial: Perkin Elmer DSC 7.

5.3 Purificación y secado de solventes y reactivos

Los solventes y reactivos señalados en la tabla 2 se secan y purifican bajo condiciones de atmósfera inerte de nitrógeno ó argón, empleando pequeñas cantidades de agente desecante y utilizando para ello un montaje experimental como el que se presenta en la figura 11, el cual debe ser purgado previamente aplicando vacío y llenando con gas en un mínimo de tres veces. Posteriormente se introducen los reactivos y se deja hacer reflujo durante una hora para seguidamente destilar.^[19]

Tabla 2. Solventes / reactivos purificados y agentes desecantes

<i>Solvente / Reactivo</i>	<i>Agente desecante</i>
Acetonitrilo	Hidruro de calcio
Diclorometano	Hidruro de calcio
Metil metacrilato	Hidruro de calcio
Tolueno	Sodio metálico / benzofenona



Figura 11: Montaje experimental para secado y destilación de solventes.

Para el caso del metil metacrilato, se mantiene la temperatura en 60 °C y se destila aplicando vacío por asistencia de una bomba mecánica.

5.4 Preparación del ligando α -diimina: Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina

Para la preparación del ligando α -diimina se sigue como referencia el método planteado por Brookhart ^[18]; según el cual se colocan en una fiola 3,5 mmol de 2,3-butanodiona junto con 5,0 ml de metanol; seguidamente se agregan 7,1 mmol de

2,4,6-trimetil-fenilamina y una gota de ácido fórmico manteniendo el sistema bajo agitación constante a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas; la reacción se muestra en el esquema 10.



Esquema 10. Reacción de formación de la Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina

Una vez que se completa el tiempo mencionado, la mezcla se filtra por succión con la finalidad de aislar el sólido formado; el mismo se lava con porciones de metanol frío; luego se recristaliza en metanol, se filtra y se lava con solvente frío dejando secar a temperatura de laboratorio.

Para caracterizar el producto se toma un espectro de IRTF disponiendo la muestra en forma de película sobre una placa de KBr, la cual se prepara sembrando gotas de solución de la muestra en diclorometano y dejando evaporar la misma completamente.

Adicionalmente se realiza un espectro de ¹³C RMN, para ello se disuelve una pequeña fracción de muestra en cloroformo deuterado y se dispone en celdas de cuarzo adecuadas.

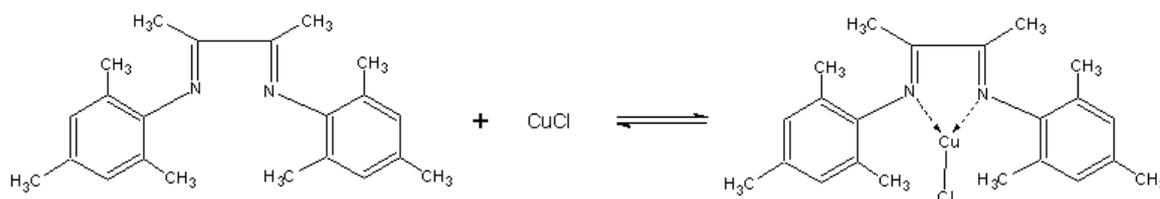
5.5 Preparación del complejo α -diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I)

Se efectúa la síntesis del complejo α -diimina de cobre: Clorodiacetilbutil (2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I), a diferentes tiempos de reacción (12, 18 y 24) horas, para ello se realiza una suspensión de 1,8 mmol de ligando en 5,0 ml de acetonitrilo y una solución de 1,6 mmol de cloruro de cobre (I) en el mismo volumen y solvente; cada una se deja bajo agitación constante por espacio de 30 minutos, al cabo de los cuales se colocan en contacto ambos sistemas (solución y suspensión) para proseguir con un reflujo en los correspondientes tiempos mencionados.

Seguidamente se filtra la mezcla empleando una adaptación de inyectoras de distintos diámetros de forma que una funciona como embolo de la otra; disponiendo en la de mayor tamaño un papel de filtro.

Se seca a vacío el solvente y, al sólido remanente se le agrega una generosa porción de diclorometano para nuevamente proseguir a filtrar y secar. Una vez seco el producto, se transfiere a una ampolla que se sella adecuadamente.

La formación del complejo α - diimina se representa en el esquema 11.



Esquema 11. Reacción de formación del complejo Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I)

Todo el procedimiento experimental descrito se efectúa bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

Finalmente, se registra el peso del sólido formado y se caracteriza por IRTF.

5.6 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando como catalizador el complejo α -diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I) previamente sintetizado.

Cada una de las reacciones de polimerización planteadas a continuación se efectúan bajo condiciones de atmósfera inerte purgado cada sistema aplicando vacío y llenando con gas argón en un promedio de tres veces. Adicionalmente se contrastan frente a blancos apropiados.

5.6.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando soluciones de catalizador en tolueno.

Para este conjunto de experiencias se emplean blancos de 46,7 mmol de MMA a temperatura ambiente, a 60 y 80 °C; se prepara uno adicional utilizando la misma cantidad de monómero y 0,0005 mmol de catalizador a temperatura de laboratorio.

5.6.1.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las cantidades de catalizador.

Se disponen en diferentes Schlenks 46,7 mmol de MMA junto con (0,0005 ; 0,0023 ; 0,009 ; 0,018 ; 0,03 ; 0,06 ; 0,20) mmol de solución de catalizador respectivamente, agitando por espacio de 30 minutos; después de los que se agregan 0,34 mmol de cloruro de bencenosulfonilo, dejando cada sistema bajo

agitación constante por 24 horas, al cabo de las cuales se adiciona una generosa porción de metanol y se filtra en sólido formado.

La purificación de cada producto se efectúa mediante la técnica de coprecipitación empleando para ello una mezcla de tetracloruro de carbono – metanol; los mismos se pesan una vez secos.

La caracterización de los polímeros se consuma por técnicas de IRTF, ^1H RMN , ^{13}C RMN y DSC.

5.6.1.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las cantidades de iniciador.

Se disponen en diferentes Schlenks 46,7 mmol de MMA junto con 0,0005 mmol de solución de catalizador respectivamente, agitando por espacio de 30 minutos; después de los que se agregan (0,0047 ; 0,12 ; 3,4 ; 4,5) mmol de cloruro de bencenosulfonilo; también se prueban los siguientes pares catalizador – iniciador ((0,004 – 0,00070), (0,014 – 23,4), (0,05 – 39,1), (0,1620 – 0,0047) y (0,1620 – 0,12)) mmol y se sigue el mismo procedimiento experimental descrito en el punto anterior.

5.6.1.3 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las temperaturas de reacción.

Se colocan distintos baños de parafina termostatizados a temperaturas de (40 , 60 y 80) °C, dentro de los cuales se disponen diferentes Schlenks, a los que se añaden 46,7 mmol de MMA y 0,0005 mmol de solución de catalizador correspondientemente, agitando por 30 minutos; después de los que se agregan

0,34 mmol de cloruro de bencenosulfonilo, dejando cada sistema bajo agitación constante por 24 horas; se sigue la misma metodología planteada anteriormente.

5.6.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) partiendo de una solución de catalizador en acetonitrilo.

Se añade en un Schlenk 46,7 mmol de MMA junto con 0,15 mmol de solución de catalizador respectivamente, agitando durante 30 minutos; después de los que se agregan 0,34 mmol de cloruro de bencenosulfonilo, dejando seguir la reacción por 24 horas, al final de las cuales se adiciona una generosa porción de metanol y se filtra el sólido formado.

La purificación del producto se realiza por co-precipitación empleando una mezcla de tetracloruro de carbono – metanol y, la caracterización a través de la técnica de IRTF.

5.7 Síntesis de poli (metil metacrilato) generando “in situ” el catalizador α -diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I); partiendo de la correspondiente sal de cobre y ligando.

Se preparan por separado una solución del ligando diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina y una suspensión de cloruro de cobre (I) en tolueno.

Se colocan distintos baños de parafina termostatizados a temperaturas de (60 y 80) °C, dentro de los que se disponen dos Schlenks; simultáneamente se mantiene otro Schlenk a temperatura ambiente; a cada uno se le añaden 46,7 mmol de MMA, 0,0005 mmol de solución de ligando y la misma cantidad de suspensión de sal de cobre, dejando agitar por 30 minutos; después de los que se agregan 0,34 mmol de cloruro de bencenosulfonilo y se agita por 24 horas; al final de las cuales se

adiciona una generosa porción de metanol y se filtra en sólido formado, se seca y se pesa.

Se realizan blancos empleando las mismas cantidades de sal de cobre y ligando, sin iniciador a temperatura ambiente y a 60 °C

La caracterización de los polímeros se realiza por técnicas de IRTF, ^1H RMN, ^{13}C RMN y DSC.

5.8 Síntesis de poli (metil metacrilato) generando “in situ” el catalizador CloroN,N,N',N'-tetrametiletilendiaminacobre (I); partiendo de la correspondiente sal de cobre y ligando.

Se preparan por separado una solución del ligando N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina y una suspensión de cloruro de cobre (I) en tolueno.

Se colocan distintos baños de parafina termostatizados a temperaturas de (60 y 80) °C, dentro de los que se disponen dos schlenks; similarmente se mantiene otro schlenk a temperatura ambiente; a cada uno se le añaden 46,7 mmol de MMA, 0,0005 mmol de solución de ligando y la misma cantidad de suspensión de sal de cobre, dejando agitar por 30 minutos; al final de los que se agregan 0,34 mmol de cloruro de bencenosulfonilo y se agita por 24 horas; una vez que culmina dicho tiempo se añade metanol, se filtra el sólido formado dejándolo secar para ser pesado.

Los blancos se preparan empleando las mismas cantidades de sal de cobre y ligando, sin iniciador a temperatura de laboratorio y a 60 °C. La caracterización de los polímeros se realiza por técnicas de IRTF, ^1H RMN, ^{13}C RMN y DSC.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Preparación del ligando α -diimina: Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina

El producto que se obtiene en esta síntesis posee forma de finas agujas de color amarillo brillante (ver figura 12); el mismo se genera con un rendimiento de $(67 \pm 3)\%$, valor que se encuentra reportado en la tabla 3.

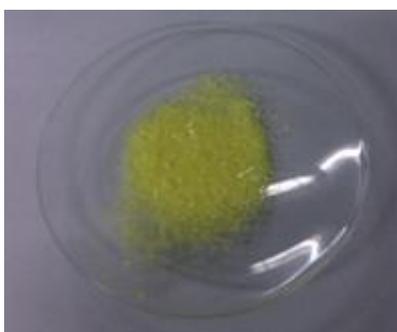


Figura 12: Complejo Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina.

Tabla 3: Valores de pesos de ligando sintetizados y porcentajes de rendimiento

Número de síntesis	Peso de producto recristalizado $(P \pm 0,0001)g$	Cantidad de dicetona añadida $(D \pm 0,1)mmol$	Cantidad de amina añadida $(A \pm 0,07)mmol$	Rendimiento $(R \pm 2)\%$
1	0,8158	3,5	7,10	73
2	0,7052	3,5	7,10	63
3	0,7336	3,5	7,10	66
Promedio ($P' \pm 3$)%				67

La reacción para la obtención del ligando fue monitoreada a través de espectroscopia de infrarrojo, comparando los espectros de los sustratos de partida y el producto, se observa en este último la ausencia del pico característico a la vibración de alargamiento del enlace C=O que aparece en $1713,81\text{ cm}^{-1}$, así como las bandas de vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace N-H de la amina primaria en la zona comprendida entre $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ y la señal de flexión entre $1650 - 1580\text{ cm}^{-1}$, por otra parte (ver tabla 4) se destaca la aparición de un pico agudo en $1636,01\text{ cm}^{-1}$ que se atribuye a la frecuencia de alargamiento del enlace C=N característico de las iminas, también se observa una banda amplia comprendida entre $2846,10 - 2975,75\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones de los enlaces C-H de los grupos metilos en los anillos aromáticos.

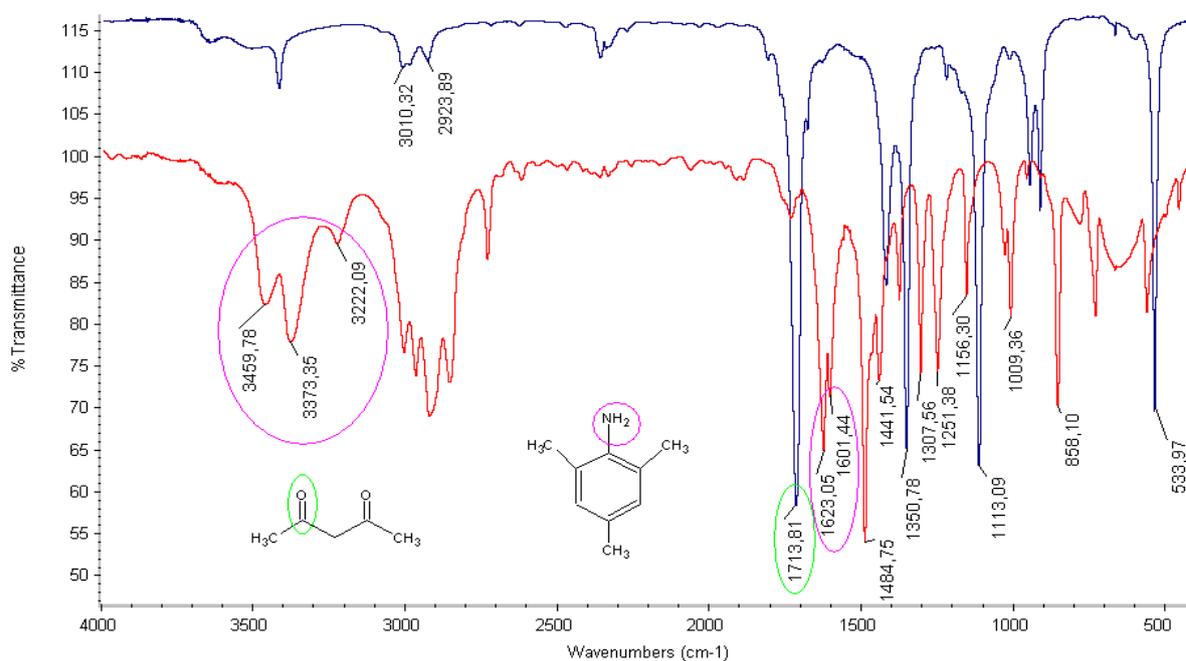


Figura 13: Espectros de IRFT de la 2,3–butanodiona y la 2,4,6–trimetilánilina

Tabla 4. Frecuencias vibracionales observadas en el espectro de IRFT de la α – diimina

Especie absorbente	Frecuencias (cm^{-1})	
	Reportadas ^[20] - ^[21]	Observadas
Alargamiento C=N	1689 - 1471	1636,01
Alargamiento simétrico CH ₃	2820 – 2760	2846,10
Flexión simétrica CH ₃	1440 – 1390	1428,57
(Aromático) – CH ₃	2930 – 2920	2936,85 - 2915,25
	2870 – 2860	2846,10
Flexión fuera del plano C - H	900 – 675	931,57 - 633,37
Flexión en el plano C - H	1300 – 1000	1355,10 - 1013,69

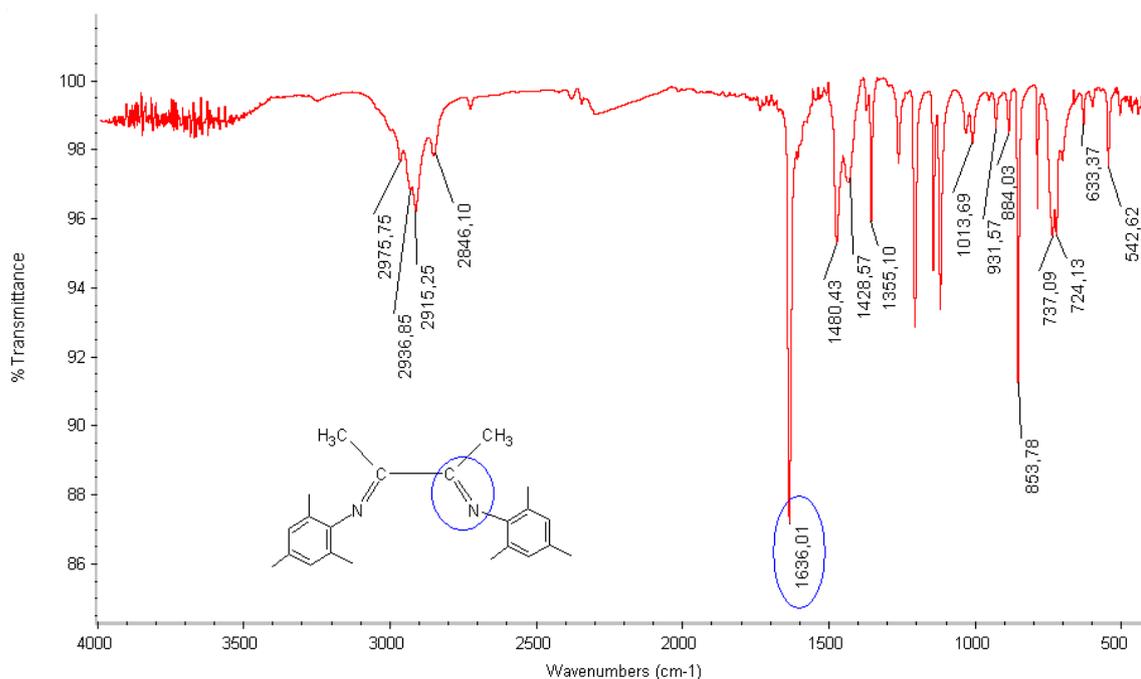


Figura 14: Espectro IRFT ligando α -diimina

El análisis del espectro de RMN ¹³C que se muestra en la figura 15 (figuras 25, 26, 27, 28 en el apéndice) junto con los valores de desplazamiento de las correspondientes señales presentados en la tabla 5, se observa una señal en 168,372 ppm atribuida al carbono enlazado al nitrógeno en la función imina C=N, adicionalmente se distinguen entre 124,560 y 146,038 ppm el conjunto de señales asignada a los carbonos de los anillos aromáticos, de forma similar entre 15,767 y 20,701 ppm se presentan los picos correspondientes a los grupos metilos.

Tabla 5. Valores de desplazamientos observados y reportados para RMN ^{13}C del ligando α - diimina

Especie de ^{13}C absorbente	Desplazamientos δ (ppm)	
	Reportados ^[21]	Observados
h , h´	154 - 163	168,372
a , a´	\approx 128	146,038
b, b´	\approx 128	132,405
c, c´	\approx 128	128,629
d, d´	\approx 128	124,560
g, g´	\approx 21	20,701
f, f´	\approx 21	17,675
e, e´	\approx 21	15,767

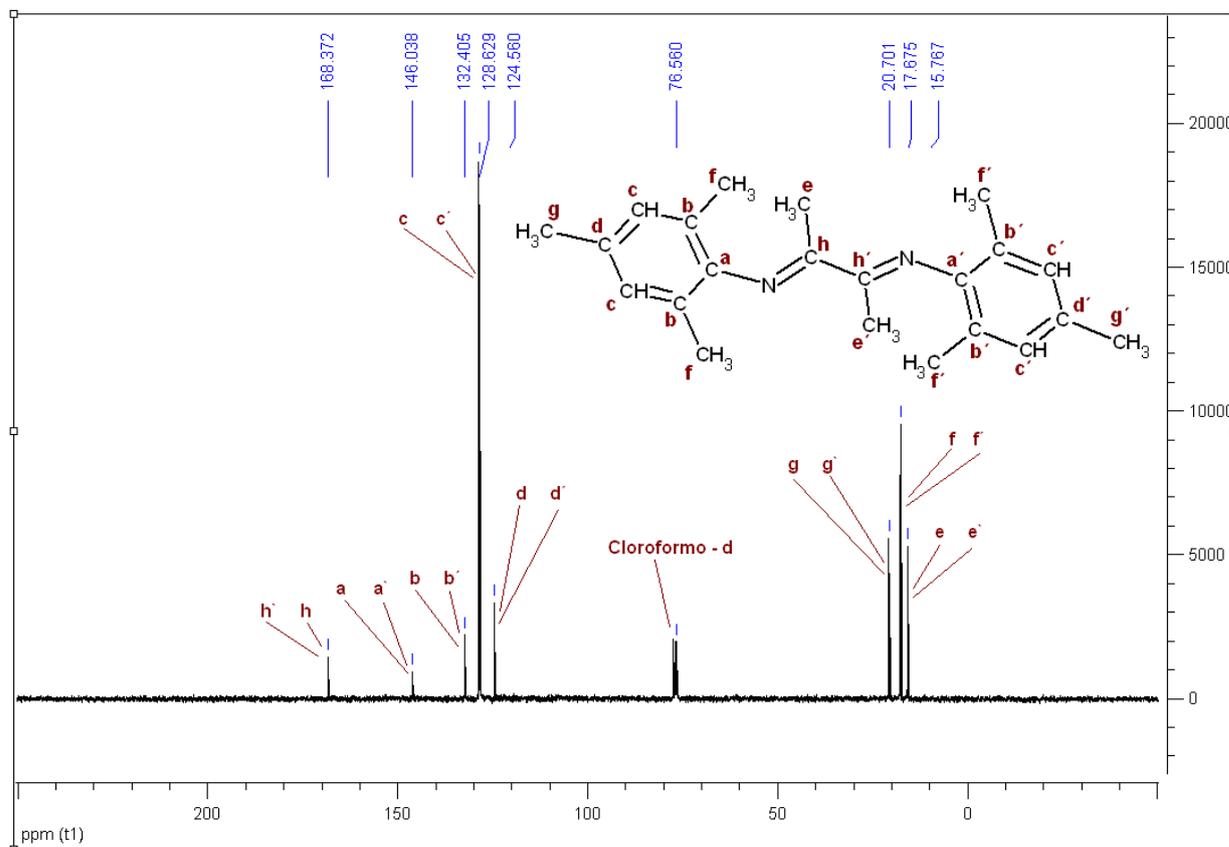


Figura 15: Espectro RMN ^{13}C del ligando α - diimina

6.2 Preparación del complejo α – diimina de cobre: Clordiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I)

El sólido que se obtiene en esta síntesis está conformado por pequeños cristales de color negro (ver figura 16); según se observa en los resultados reportados en la tabla 6 y en la figura 17, no se encuentra una correlación lineal entre la cantidad de producto sintetizado y el incremento en el tiempo de reacción; se registra un aumento en el rendimiento para la síntesis realizada en 18 horas; sin

embargo, siguiendo la metodología experimental descrita se debe considerar que pueden existir pérdidas variables y no cuantificables de producto durante los procesos de filtrado a las que están sujetos los correspondientes rendimientos por lo que las diferencias entre valores no se consideran relevantes de manera que se puede estimar un periodo de 12 horas como el tiempo apropiado para completar la reacción. En general el rendimiento de la síntesis es alto ($71,36 \pm 0,08$)%.



Figura 16 Complejo Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I)

Tabla 6. Valores de rendimiento y cantidad de complejo sintetizado.

Número de síntesis	Tiempo de reacción	Cantidad de CuCl añadido (Cu \pm 0,001) mmol	Cantidad de ligando añadido (L \pm 0,0003) mmol	Peso producto obtenido (P \pm 0,0001) g	Rendimiento (R \pm ΔR) %
1	12	1,647	1,8878	0,4450	64,41 \pm 0,04
2	18	1,779	1,8866	0,5943	79,63 \pm 0,04
3	24	1,498	1,5595	0,4402	70,05 \pm 0,05
Promedio (P' \pm 0,08)%					71,36

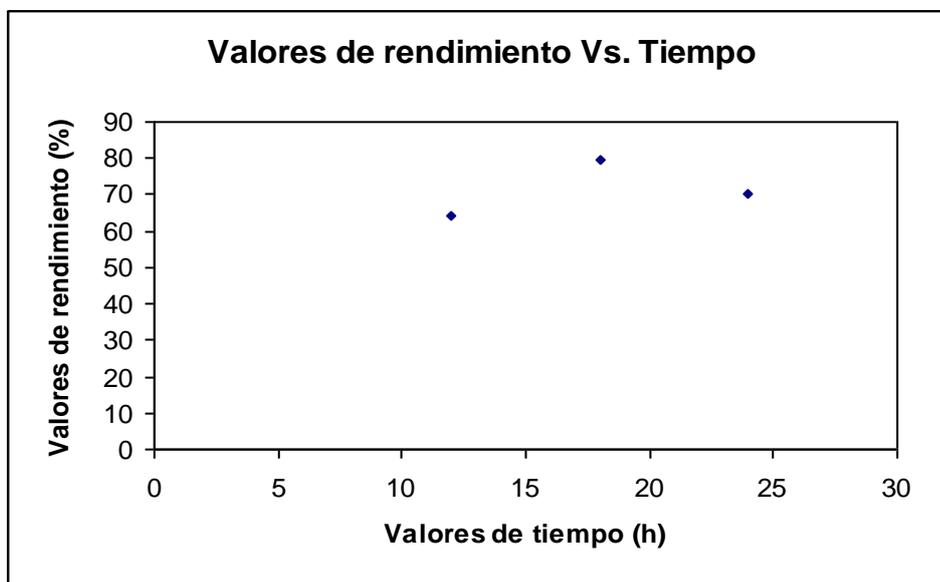
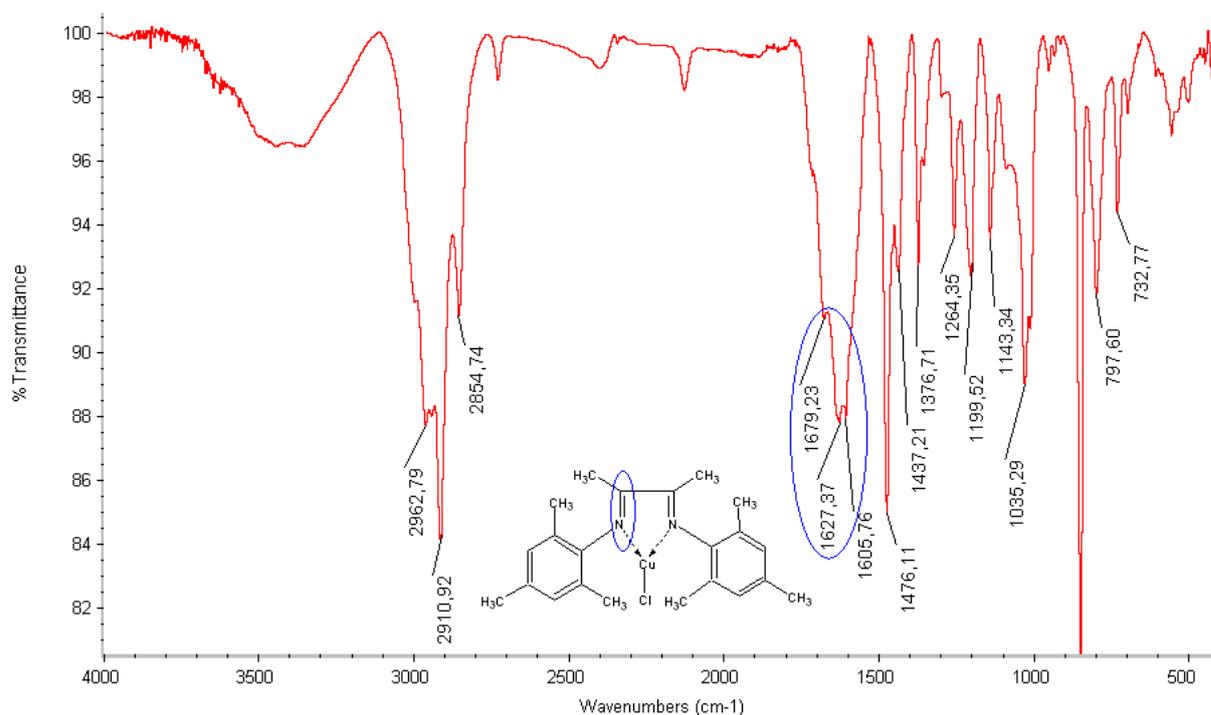


Figura 17: Gráfico de correlación entre los valores de rendimiento de síntesis de complejo α – diimina y tiempos de reacción

El espectro de IRFT que se presenta en la figura 18 y cuyos valores de vibraciones de los enlaces característicos se muestran en la tabla 7, confirman la formación del complejo α -diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I); se observa un banda amplia entre 1560,00 – 1700,00 que corresponden a la frecuencia de alargamiento del enlace C=N en lugar de un pico definido como el que se visualiza para el ligando α – diimina (ver figura 15), el ensanchamiento en la señal es producto del acoplamiento de los nitrógenos al centro metálico; de manera análoga a la síntesis de la α – diimina se perciben las bandas características de las vibraciones de los enlaces C-H y CH₃ en los anillos aromáticos.

Tabla 7. Frecuencias vibracionales observadas en el espectro de IRFT del complejo
 α – diimina

Especie absorbente	Frecuencias (cm^{-1})	
	Reportadas ^{[20] - [21]}	Observadas
Alargamiento C=N	1689 - 1471	1560,00 – 1700,00
Alargamiento simétrico CH ₃	2820 – 2760	2854,74
Flexión simétrica CH ₃	1440 – 1390	1437,21
(Aromático) – CH ₃	2930 – 2920	2910,92
	2870 – 2860	-----
Flexión fuera del plano C - H	900 – 675	850,00 – 700,00
Flexión en el plano C - H	1300 – 1000	1264,35 – 1143,34



Figuras 18: Espectros de IRFT del complejo α – diimina de cobre

6.3 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando como catalizador el complejo α – diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I) previamente sintetizado.

6.3.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando soluciones de catalizador en tolueno.

6.3.1.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las cantidades de catalizador.

Para esta sección experimental se prueban diferentes concentraciones de catalizador con la finalidad de encontrar la que permita obtener la mayor cantidad de producto, dejando fijos el monómero ($46,7 \pm 0,1$) mmol e iniciador ($0,34 \pm 0,06$) mmol.

Tabla 8. Valores de cantidades de catalizador, PMMA sintetizados y las correspondientes relaciones molares junto con actividades

Moles de catalizador (C ± ΔC) mmol	Peso de PMMA (M ± 0,0001) g	Relación molar Catalizador / Iniciador (R ± ΔR)	Actividad g/mol.h
0,0005 ± 0,0001	0,0074	0,0015 ± 0,0004	616,67
0,0023 ± 0,0003	0,0066	0,007 ± 0,001	119,57
0,009 ± 0,002	0,0061	0,026 ± 0,008	28,24
0,018 ± 0,002	0,0062	0,05 ± 0,01	14,35
0,03 ± 0,01	0,0067	0,09 ± 0,03	9,31
0,06 ± 0,01	0,0069	0,18 ± 0,04	4,79
0,20 ± 0,01	0,0085	0,6 ± 0,2	1,77

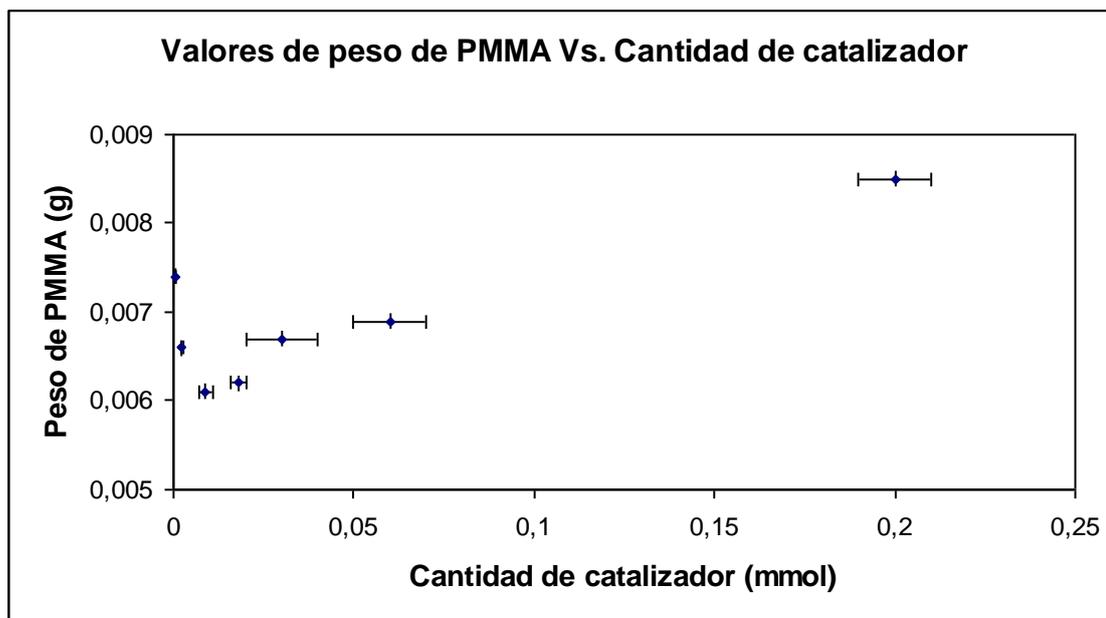


Figura 19: Grafico de correlación de PMMA sintetizado en función de cantidad de catalizador.

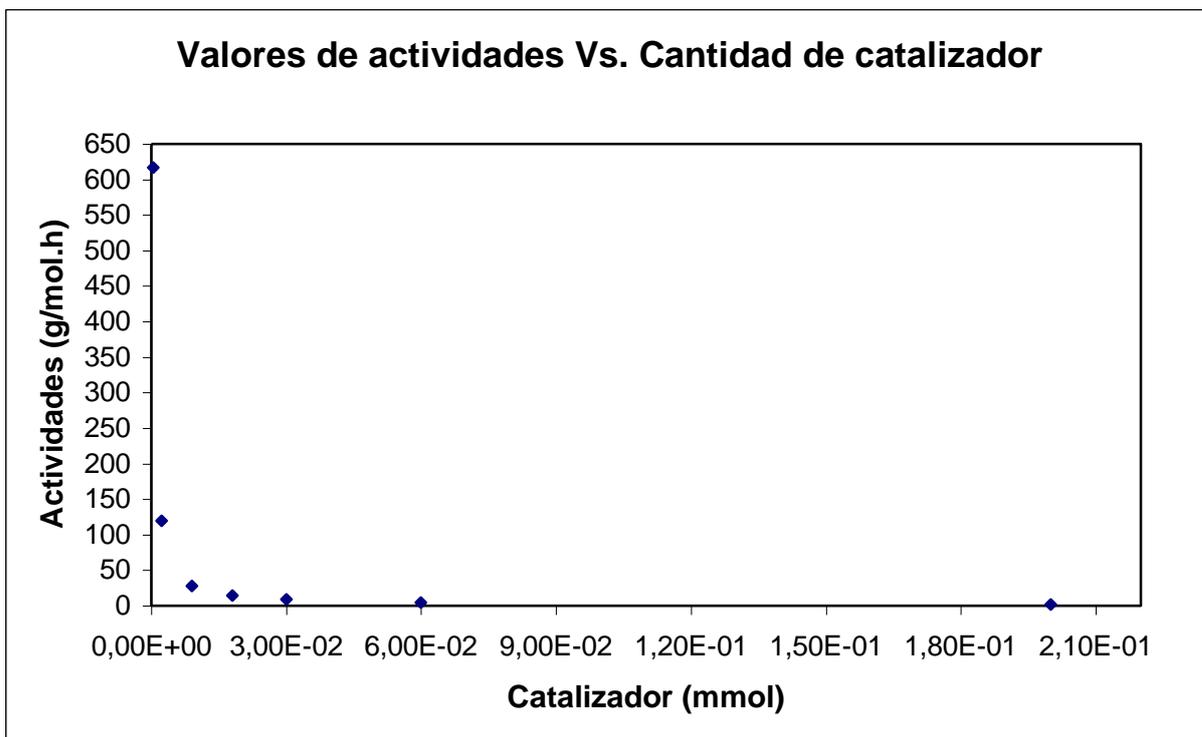


Figura 20: Grafico de correlación de actividades catalíticas en función de cantidad de catalizador.

Según el grafico de la figura 21 y los valores mostrados en la tabla 8, se observa que las mayores cantidades de PMMA se obtienen cuando se emplean la máxima ($0,20 \pm 0,01$) mmol y la mínima ($0,0005 \pm 0,0001$) mmol proporción de catalizador posible; tomando como referencia esta última se observa que a medida que se incrementa la cantidad de catalizador disminuye la de polímero sintetizado, reportando un mínimo en ($0,009 \pm 0,002$) mmol y ($0,018 \pm 0,002$) mmol de catalizador, luego ocurre un incremento gradual hasta alcanzar la máxima cantidad referida. Este comportamiento se puede atribuir a la gran diversidad y complejidad de especies de Cu (I) y Cu (II) que pueden coexistir en equilibrio en el medio de reacción derivando en uno o varios complejos activos, esto porque el ligando suele ser bastante lábil en solución.

Resulta bastante probable que a bajas concentraciones de catalizador una vez formadas completamente las cadenas de polímeros (u oligómeros) crecientes se establezca una rápida competencia por desactivarse al abstraer el halógeno del complejo oxidado, asimismo la cantidad de procesos de terminación y de transferencia de cadena deben ser considerables al inicio de la polimerización; por otra parte a grandes concentraciones de catalizador las cadenas crecientes son capaces de desactivarse rápidamente apenas son formadas.

La obtención de PMMA confirma que el catalizador α – diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I) posee el potencial redox adecuado para la transferencia atómica bajo las condiciones de polimerización planteadas.

Al analizar los mejores rendimientos de polímero obtenidos ($0,0085 \pm 0,0001$) g y ($0,0074 \pm 0,0001$) g, se aprecia que no existen diferencias significativas entre ambos valores más que las que se pueden atribuir a la experimentación.

Adicionalmente se visualiza en la tabla 8 y figura 20 que la máxima actividad catalítica (616,67 g/mol.h) se alcanza cuando se utilizan ($0,0005 \pm 0,0001$) mmol de catalizador; de manera que de las observaciones anteriores se desprende que dicha cantidad es la más eficiente para efectuar la polimerización.

Para evaluar la influencia del tiempo en la productividad de la polimerización se repiten dos de las reacciones planteadas en la tabla 8 pero a un tiempo de 72 horas, los resultados se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Valores de cantidades de catalizador, relaciones molares, actividades y PMMA sintetizados para un tiempo de 72 h.

Moles de catalizador (C ± ΔC) mmol	Peso de PMMA (M ± 0,0001) g	Relación molar Catalizador / Iniciador (R ± ΔR)	Actividad g/mol.h
0,009 ± 0,002	0,0084	0,026 ± 0,008	12,96
0,20 ± 0,01	0,0098	0,6 ± 0,2	0,69

Como se observa, al aumentar el tiempo de la reacción se genera mayor cantidad de producto para cada una de las condiciones planteadas, esto porque se incrementa la conversión del monómero garantizando la culminación de la polimerización.

Por otra parte, se aprecia una notable disminución en los valores de actividades producto de que las mismas provienen de un cociente entre la cantidad de PMMA y el tiempo de reacción, en donde la primera variable aumenta poco en relación a la última referida, sin embargo, se sigue observando la tendencia a la disminución de dichos valores con el aumento de la cantidad de catalizador.

Para los blancos efectuados sólo con monómero y catalizador con monómero a temperatura de laboratorio, no se obtuvo polímero ni siquiera a nivel de trazas, lo que indudablemente demuestra que la formación del PMMA en las reacciones se debe al sistema catalítico bajo cuestión.

Como parte de la caracterización de los polímeros sintetizados se realiza un espectro de IRFT que se muestra en la figura 21 junto con los valores de las frecuencias vibracionales más importantes en la tabla 10.

Tabla 10. Frecuencias vibracionales observadas en el espectro de IRFT del PMMA

<i>Especie absorbente</i>	<i>Frecuencias (cm⁻¹)</i>	
	<i>Reportadas</i> ^{[20] - [21]}	<i>Observadas</i>
Alargamiento C=O	1750 - 1735	1735,41
Alargamiento C -O	1330 – 1050	1272,98 – 1061,22
Flexión simétrica CH ₃	1360	1385,35
CH ₃ – O –CO-R		
Flexión asimétrica CH ₃	1440	1484,75
CH ₃ – O –CO-R		

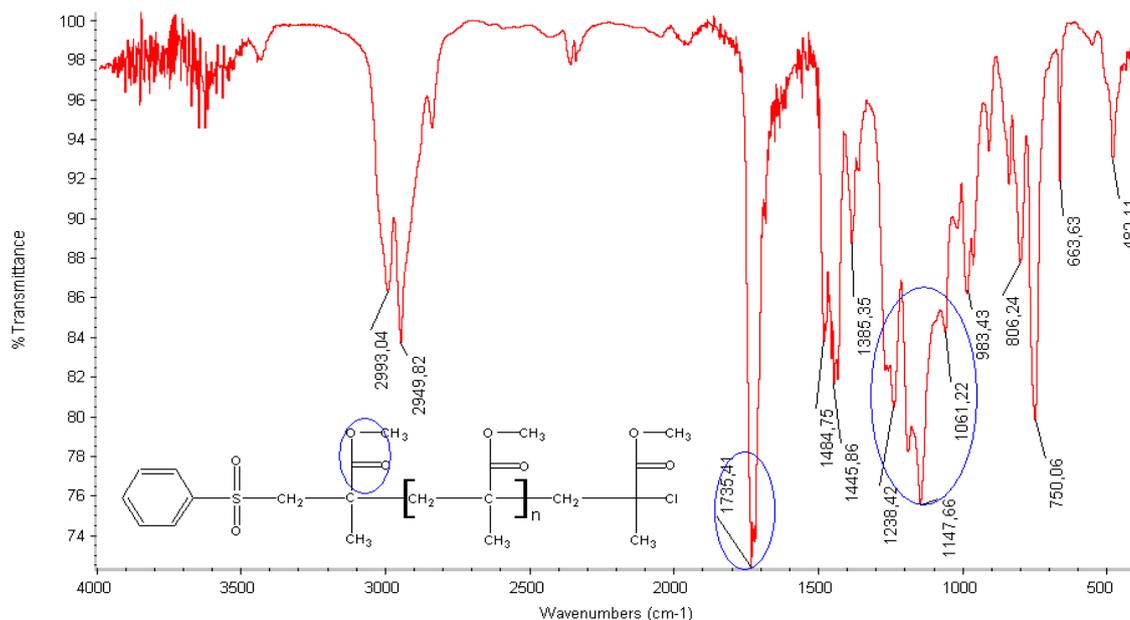


Figura 21: Espectros de IRFT de los PMMA sintetizados

La presencia de la vibración característica de alargamiento del grupo C=O en los $1735,41\text{ cm}^{-1}$, junto con las vibraciones de alargamiento del enlace C-O entre $(1272,98 - 1061,22)\text{ cm}^{-1}$, las vibraciones de flexión simétricas y asimétricas del fragmento $\text{CH}_3\text{-O-CO-R}$ que aparece en los $1385,35$ y $1484,75\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, indican que en efecto el producto obtenido es PMMA.

En el análisis derivado de la técnica de RMN ^{13}C para el PMMA obtenido a partir de $(0,0005 \pm 0,0001)$ mmol de catalizador, cuyo espectro se presenta en la figura 22 (Ver figuras 29, 30, 31 en la sección de apéndice) junto con los valores de desplazamientos expuestos en la tabla 11 muestran las señales características del PMMA.

En la zona de los 177 ppm se observa un conjunto de picos atribuidos al enlace C=O, cada uno de ellos depende de la ubicación de dicho grupo funcional en la cadena polimérica, de manera que el más intenso ($177,80\text{ ppm}$) corresponde a los carbonilos ubicado en el intermedio de las mismas y los de menor intensidad a los que están localizados en los extremos.

En los $51,81\text{ ppm}$ aparece un pico de gran intensidad relacionado con el carbono del grupo $-\text{OCH}_3$; el conjunto de señales que aparece entre los 53 ppm pertenece a la disposición de los grupos $-\text{CH}_2-$ a lo largo de la cadena; alrededor de los 45 ppm se distinguen los picos debido a los carbonos cuaternarios, este grupo de señales proporcionan indicios de la microestructura del polímero, para este caso el pico de mayor intensidad que aparece en $44,52\text{ ppm}$ corresponde a la configuración (rr), el de mediana intensidad $44,86\text{ ppm}$ a la configuración (mr) y el de menor intensidad a la configuración (mm); los desplazamientos observados para el carbono del grupo $-\text{CH}_3$ respaldan las observaciones anteriores, se observan tres picos en donde el más intenso $16,44\text{ ppm}$ representa la configuración (rr), el de intensidad media $18,34\text{ ppm}$ pertenece a la configuración (mr) y el más pequeño a la configuración (mm).

Lo anterior confirma que el PMMA sintetizado se compone mayoritariamente de fragmentos sindiótacticos (rr); se obtiene la misma tacticidad que para PMMA obtenido vía radical libre convencional.^[22]

Resulta importante destacar la presencia de señales aunque de baja intensidad en la región de los 128 ppm derivadas de los carbonos del anillo aromático en el grupo bencenosulfónico que se encuentra presente en uno de los extremos de la gran molécula de PMMA; ya que los mismos evidencian que el proceso de iniciación ocurre por la ruptura homolítica del enlace cloro – azufre en el cloruro de bencenosulfonilo generando el radical cloruro que debe ser transferido rápidamente al catalizador y el radical bencenosulfónico que reacciona con el monómero metil metacrilato, promoviendo su consiguiente propagación y desactivación por parte del catalizador oxidado; es decir, que en efecto el mecanismo bajo el que ocurre la polimerización debe ser ATRP, el mismo se bosqueja en esquema 12.

Tabla 11. Valores de desplazamientos observados y reportados para RMN ¹³C del PMMA

Especie de ¹³C absorbente	Desplazamientos δ (ppm)	
	Reportados ^{[21]-[22]}	Observados
e, f, g	≈ 178,9	178,10 ; 177,80 ; 177,13 ; 176,98
a, b, c, d, c', b'	≈ 128,5	129,25 ; 128,02 ; 125,49
k, l, m	≈ 54,0	54,39 ; 54,18 ; 53,38 ; 52,67
h, i, j	≈ 52	51,81
n, ñ, r	≈ 46	45,49 ; 44,86 ; 44,52
o, p, s	≈ 18	18,69 ; 18,34 ; 16,44

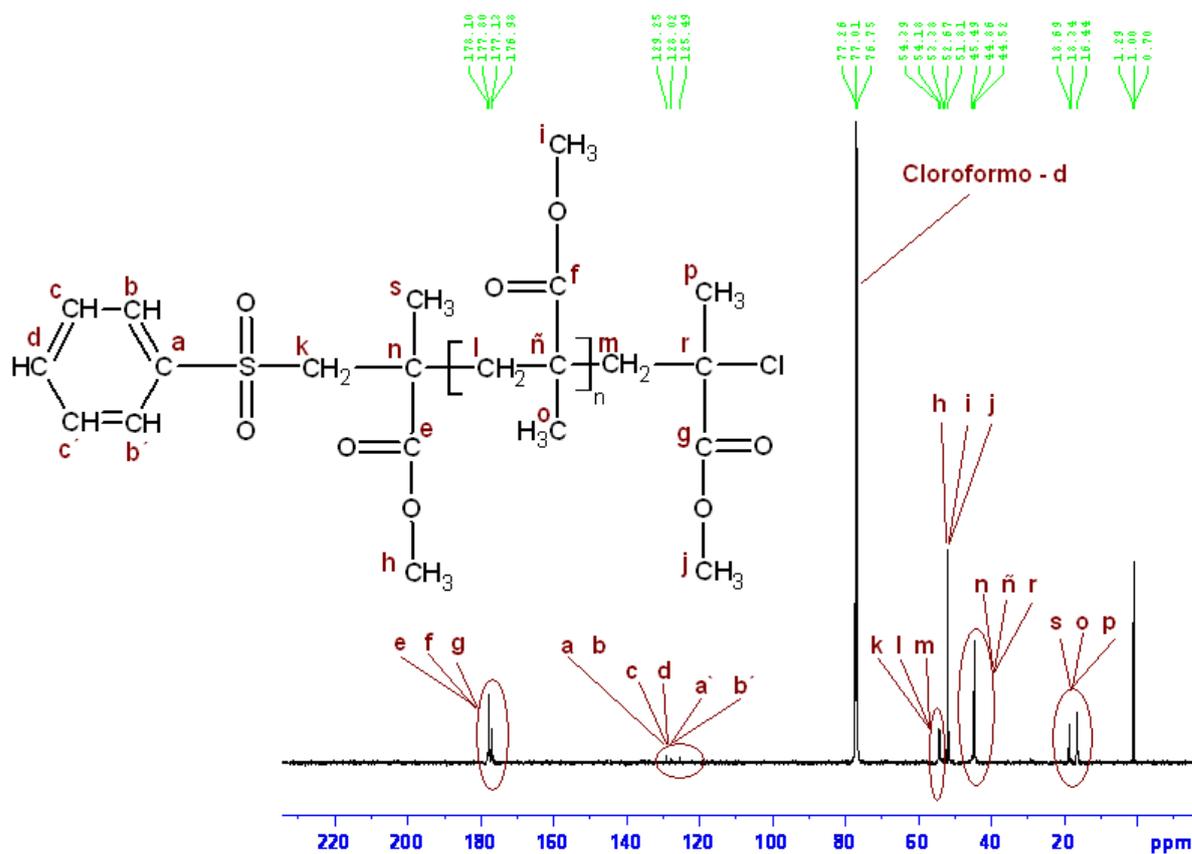
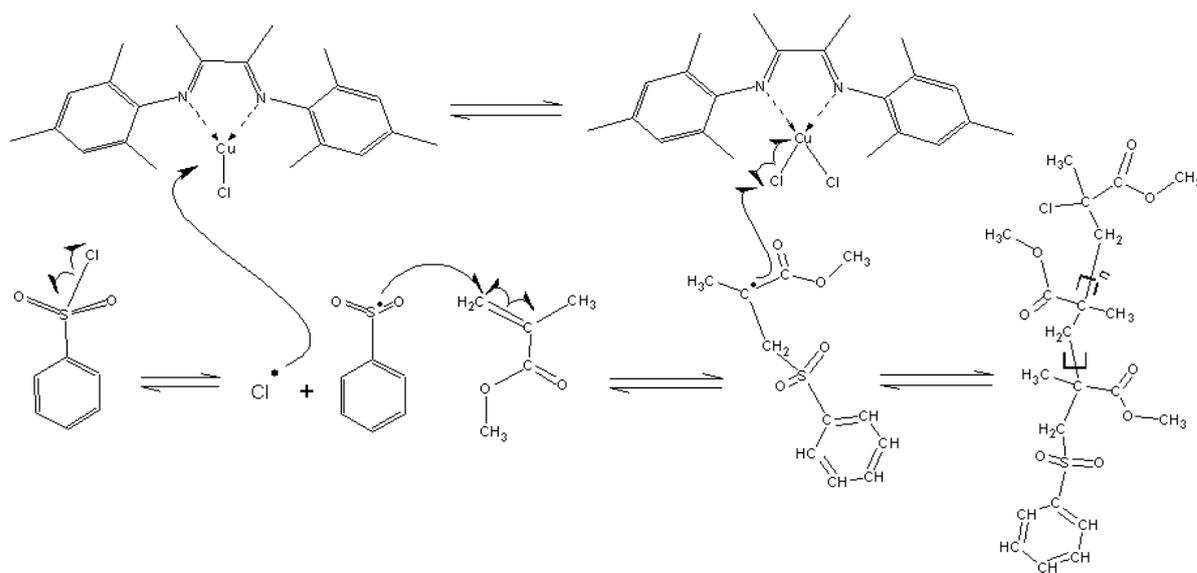


Figura 22: Espectro RMN ^{13}C de PMMA



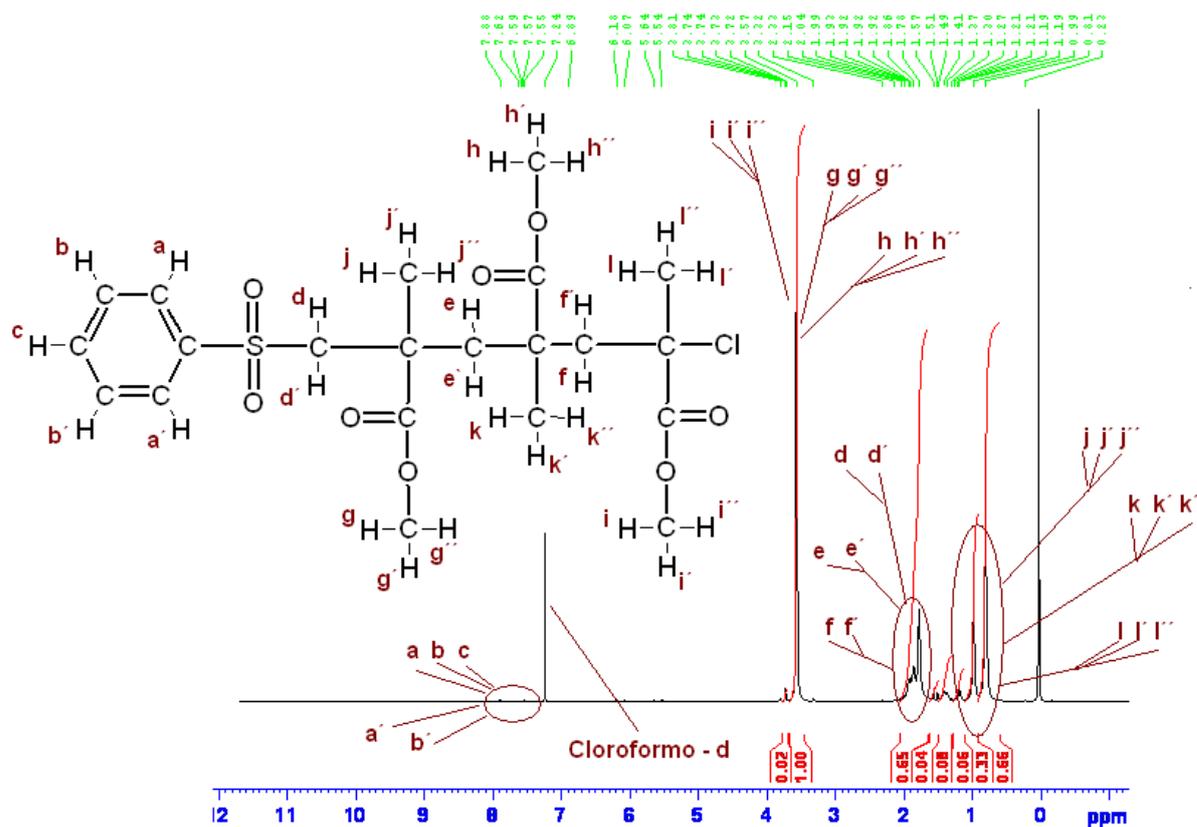
Esquema 12. Mecanismo propuesto de ATRP para la síntesis de PMMA

El estudio del espectro de RMN ^1H proveniente de la muestra en cuestión que se visualiza en la figura 23, y los valores de los desplazamientos presentados en la tabla 12, confirman los resultados expresado para el análisis plasmado en los párrafos previos.

Se distingue un pico de gran intensidad en 3,57 ppm atribuido a los protones que se encuentran en la función $-\text{COO}-\text{CH}_3$ característica del PMMA, adicionalmente en la región de los 2 ppm se observan las señales correspondientes a los diversos acoplamientos de los protones presentes en el grupo CH_2 , por último se distinguen los desplazamientos de los hidrógenos presentes en la función $-\text{CH}_3$ alrededor de los 0,9 ppm, estos últimos también indican la tacticidad predominante en la molécula; de manera que el pico de mayor intensidad presente en 0,811 ppm corresponde en un 66,67 % a la configuración (rr), el de mediana intensidad 0,99 ppm representa en 20,00 % a la configuración (mr) y la menos intensa 1,19 ppm constituye en un 13,33% la forma (mm); por lo que se cataloga el polímero como atáctico.

Tabla 12. Valores de desplazamientos observados y reportados para RMN ^1H del PMMA

Especie de ^1H absorbente	Desplazamientos δ (ppm)		Multiplicidad
	Reportados ^[21]	Observados	
a, b, c, a', b'	7,26	7,55; 7,57; 7,59; 7,62; 7,88	m
g, h, i, g', h', i', g'', h'', i''	3,63	3,57	s
d, e, f, d', e', f'	1,9	1,93 ; 1,92 ; 1,86 ; 1,78	m
j, k, l, j', k', l', j'', k'', l''	$\approx 0,9$	1,19; 0,99 ; 0,81	m



Figuras 23: Espectro RMN ^1H de PMMA

6.3.1.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las cantidades de iniciador.

En esta sección se pretende hallar la mejor correlación experimental de iniciador que genere la mayor cantidad de polímero posible dejando fijas las cantidades de catalizador ($0,0005 \pm 0,0001$) mmol y monómero ($46,7 \pm 0,1$) mmol.

Tabla 13. Valores de cantidades de iniciador, PMMA sintetizados y las correspondientes relaciones molares junto con actividades

Moles de iniciador ($I \pm \Delta I$) mmol	Peso de PMMA ($M \pm 0,0001$) g	Relación molar Catalizador / Iniciador ($R \pm \Delta R$)	Actividad g/mol.h
0,0047 \pm 0,0009	Trazas	0,11 \pm 0,03	-----
0,12 \pm 0,01	Trazas	0,0042 \pm 0,0009	-----
0,34 \pm 0,06	0,0074	0,0015 \pm 0,0004	616,67
3,4 \pm 0,6	Trazas	0,00015 \pm 0,00004	-----
4,5 \pm 0,6	Trazas	0,00011 \pm 0,00003	-----

Los resultados reseñados en la tabla anterior muestran que no ocurre polimerización de MMA para cantidades de iniciador superiores o inferiores a los (0,34 \pm 0,06) mmol.

Adicionalmente se prueban otras concentraciones de catalizador - iniciador con la finalidad de cubrir un rango mucho más amplio de relaciones molares; sin embargo, los resultados generados que se presentan en la tabla 14 son análogos a los antes explicados, es decir, no se forma PMMA mas que a nivel de trazas para cada una de las combinaciones.

Tabla 14. Valores de cantidades de catalizador, iniciador, PMMA sintetizados y las correspondientes relaciones molares junto con actividades

Moles de catalizador (C ± ΔC) mmol	Moles de iniciador (I ± ΔI) mmol	Peso de PMMA (M ± 0,0001) g	Relación molar Catalizador / Iniciador (R ± ΔR)	Actividad g/mol.h
0,004 ± 0,001	0,00070 ± 0,00009	Trazas	6 ± 2	-----
0,014 ± 0,002	23,4 ± 0,2	Trazas	0,00060 ± 0,00009	-----
0,05 ± 0,01	39,1 ± 0,3	Trazas	0,0013 ± 0,0003	-----
0,1620 ± 0,0006	0,0047 ± 0,0009	Trazas	34 ± 7	-----
0,1620 ± 0,0006	0,12 ± 0,01	Trazas	1,4 ± 0,1	-----

Asimismo se ensaya la relación molar (0,0015 ± 0,0004) que es donde se obtiene mayor cantidad de producto, pero colocando amplio exceso de catalizador (0,05 ± 0,01) mmol e iniciador (39,1 ± 0,3) mmol, en este caso también se reporta PMMA como trazas.

Siendo el cloruro de bencenosulfonilo un iniciador capaz de generar rápidamente una gran cantidad de radicales libres, puesto que su constante de iniciación suele ser mayor a la de propagación, a altas concentraciones del mismo los radicales formados tienden a terminarse de manera irreversible entre ellos, además de los procesos de terminación y de transferencia de cadena que ocurren entre los polímeros (u oligómeros) crecientes en estados tempranos de ATRP; a bajas concentraciones de iniciador se forman pocos radicales crecientes que

rápidamente pueden terminar por los mecanismos antes mencionados; todo esto conlleva a una baja eficiencia de iniciación y en consecuencia la del proceso de ATRP, razón que se puede atribuir a la obtención de trazas para las reacciones planteadas en esta sección experimental.

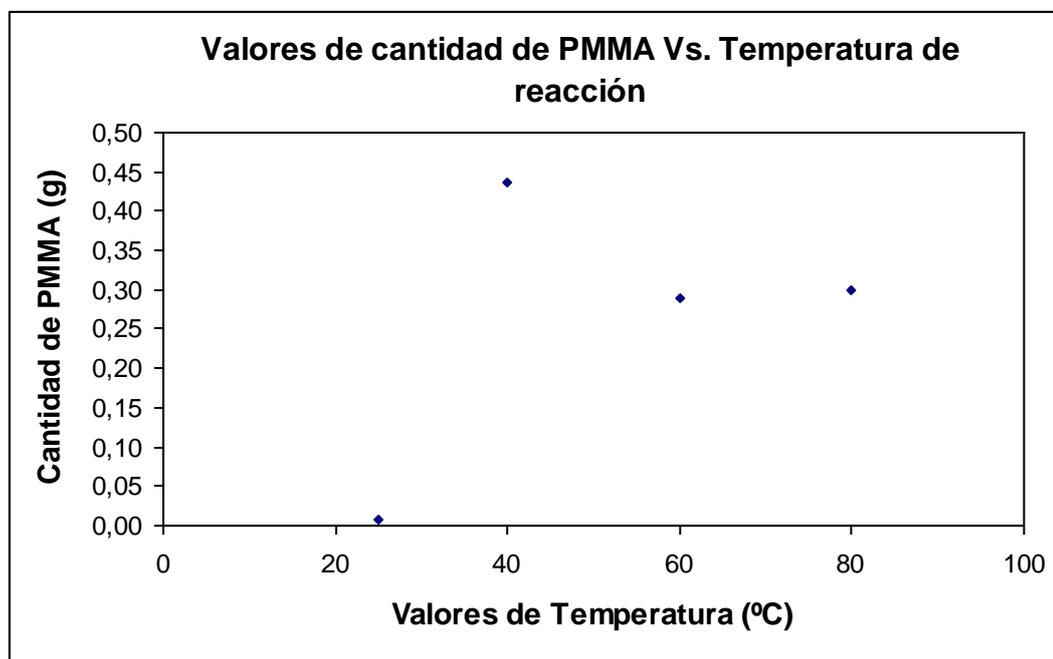
De esta manera, se selecciona como la mejor cantidad de iniciador ($0,34 \pm 0,06$) mmol de cloruro de bencenosulfonilo.

6.3.1.3 Síntesis de poli (metil metacrilato) variando las temperaturas de reacción.

En este apartado experimental se persigue estudiar el efecto que ejerce la temperatura sobre la mejor condición de polimerización derivada de los análisis efectuados en los puntos anteriores, ($0,0005 \pm 0,0001$) mmol de catalizador, ($0,34 \pm 0,06$) mmol de iniciador y ($46,7 \pm 0,1$) mmol de monómero.

Tabla 15. Valores de temperatura, cantidad de PMMA obtenido y actividad

Temperatura ($T \pm 1$) °C	Peso de PMMA ($M \pm 0,0001$) g	Actividad g/mol.h
25	0,0074	616,67
40	0,4361	36341,67
60	0,2890	24083,33
80	0,2996	24966,67



Figuras 24: Gráfico de correlación de cantidad de PMMA obtenido en función de las temperaturas de reacción

Al visualizar los datos reseñados en la tabla 15 y la figura 24, resulta evidente que en general la temperatura ejerce una marcada influencia en la reacción de polimerización; alrededor de los 40 °C se destaca el máximo de actividad catalítica (36341,67 g/mol.h) y asimismo de cantidad de polímero (0,4361 ± 0,0001) g, para valores más altos como 60 y 80 °C va mermando la eficiencia del proceso, sin embargo, esta sigue siendo mayor que a 25 °C.

El aumento de la temperatura incrementa la cantidad de PMMA sintetizado; es probable que a valores cercanos a los 40 °C se favorezca el proceso de propagación de las cadenas poliméricas producto de que dicha variable aumenta la correspondiente constantes de propagación y la del equilibrio de transferencia atómica; sin embargo a 60 y 80 °C se forma menor cantidad de PMMA a causa de

que también se promueven las reacciones de transferencia de cadena, de terminación entre otras colaterales.

No se obtuvo producto para el blanco efectuado sólo con monómero a 60 °C, mientras que al repetirlo a 80 °C se genera un sólido transparente y compacto en gran proporción ($4,3470 \pm 0,0001$) g, de aspecto diferente al polímero sintetizado a la misma temperatura con el catalizador α -diimina; es decir, que bajo esa condición se promueve la formación de radicales vía térmica, dando origen a la polimerización vía radical libre convencional, la cual se inhibe en presencia de un sistema catalítico del tipo α -diimina.

La caracterización de los productos por espectroscopía de IRFT arroja los mismos resultados presentados en la tabla 10 y en la figura 22, de la misma manera los análisis de RMN ^{13}C y ^1H se visualizan en las tablas 11, 12 y los espectros en las figuras 23 y 24 cuyas interpretaciones han sido plasmadas en la sección 5.3.1.1

Los análisis de calorimetría de barrido diferencial realizado para los polímeros obtenidos a 25 y 40 °C, reportan temperaturas de transición vítrea (T_g) de 111 °C y 96 °C respectivamente (ver figura , en la sección de apéndice) las cuales coinciden con las reportadas para PMMA estadístico (≈ 105 °C) ^[24], la diferencia entre los valores de T_g señalan que las composiciones de las fracciones rr, rm y mm para cada muestra son diferentes; es probable que el incremento en la temperatura de síntesis disminuya la cantidad de porciones sindiotácticas y por lo tanto la T_g . ^[24]

6.3.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) partiendo de una solución de catalizador en acetonitrilo.

Se colocaron a reaccionar ($0,15 \pm 0,01$) mmol de catalizador en solución de acetonitrilo junto con ($0,34 \pm 0,06$) mmol de cloruro de bencenosulfonilo y ($46,7 \pm 0,1$) mmol de monómero con la finalidad de evaluar sutilmente el efecto que

ejerce solvente en el proceso de ATRP, siendo el mismo del tipo polar aprótico cuya constante dieléctrica es 36, en contraposición al tolueno cuya constante es 2,4.^[23]

En esta síntesis se obtuvieron $(0,0055 \pm 0,0001)$ g de PMMA, cantidad que es inferior a cualquiera de los rendimientos reportados en la tabla 7 donde se emplea como solvente tolueno; por otra parte la actividad catalítica es 1,27 g/mol.h como cabe esperar dicho valor es menor al registrado para 0,20 mmol de catalizador que es la cantidad que mejor se puede equiparar a los $(0,15 \pm 0,01)$ mmol empleados.

La diferencia entre los rendimientos de los productos cuando se emplea uno u otro solvente se puede atribuir a que las especies catalíticas activas en el medio de reacción están estrechamente ligadas a la polaridad del mismo, la estructura de estas dependerá del medio.

El espectro IRFT del polímero muestra los mismos resultados presentados en la tabla 10 y en la figura 22, su correspondiente análisis ha sido reseñado en la sección 5.3.1.1

6.4 Síntesis de poli (metil metacrilato) generando “in situ” el catalizador α -diimina de cobre: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I); partiendo de la correspondiente sal de cobre y ligando.

Con el propósito de establecer una comparación efectiva entre las reacciones de polimerización en las que el catalizador se sintetiza aparte y aquellas en las que el mismo se genera “in situ” por adición directa de ligando y sal metálica al sistema, se plantean polimerizaciones a diferentes temperaturas empleando $(0,0005 \pm 0,0001)$ mmol de sal de cobre y $(0,00048 \pm 0,00008)$ mmol de ligando α – diimina.

Tabla 16. Valores de temperaturas de reacción y cantidad de polímero obtenido

Temperatura ($T \pm 1$) °C	Peso de PMMA ($M \pm 0,0001$) g
25	Trazas
60	0,0407
80	0,0322

Partiendo de los valores mostrados en la tabla anterior, se advierte claramente que para cada uno de los casos la cantidad de PMMA obtenido es mucho menor que las reportadas cuando el catalizador se adiciona directamente al sistema; es decir, aunque en la práctica es más sencillo el ensamble de las reacciones “in situ”, estas no son tan eficaces como las primeras.

Al agregar “in situ” el ligando y la sal de cobre, es difícil conocer en el tiempo la cantidad exacta de catalizador generada en el medio y que por tanto interviene en la reacción, además tampoco se puede garantizar la formación completa del complejo metálico, es posible que queden remanentes de algunos de los reactivos en exceso que podrían influir en la polimerización anexando una nueva variable difícil de identificar y controlar. La adición del complejo previamente sintetizado elimina todo este tipo de obstáculos permitiendo mejor control.

Por otra parte se aprecia que la temperatura ejerce un efecto similar sobre este tipo de polimerización que aquellas donde el sistema catalítico se forma aparte; se registra mayor cantidad de PMMA a 60 °C que a 80 °C debido a las razones argumentadas anteriormente.

No se obtiene polímero para el blanco efectuado con las mismas cantidades de sal de cobre y ligando a temperatura de laboratorio y a 60 °C.

La caracterización de los productos por espectroscopía de IRFT arroja los mismos resultados presentados en la tabla 10 y en la figura 22, similarmente los análisis de RMN ^{13}C y ^1H se visualizan en las tablas 11, 12 y los espectros en las figuras 23 y 24 cuyas interpretaciones han sido plasmadas en la sección 5.3.1.1

La temperatura de transición vítrea (T_g) para la muestra sintetizada a $60\text{ }^\circ\text{C}$, determinada por calorimetría de barrido diferencial es de $91,7\text{ }^\circ\text{C}$; lo cual indica que el polímero en cuestión se compone de una mezcla de porciones atácticas, sindiotácticas e isotácticas.

6.6 Síntesis de poli (metil metacrilato) generando “in situ” el catalizador CloroN,N,N',N'-tetrametiletilendiaminacobre (I); partiendo de la correspondiente sal de cobre y ligando.

Se plantean reacciones a diferentes temperaturas empleando $(0,0005 \pm 0,0001)$ mmol de cloruro cuproso y $(0,0005 \pm 0,0002)$ mmol de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, ya que este es uno de los ligandos más estudiados y cuya efectividad ha sido ampliamente demostrada para ATRP ^{[25] - [26] - [27]}. El propósito fundamental de este apartado experimental es la de contrastar los resultados generados con los reportados para el catalizador α -diimina en las secciones anteriores.

Tabla 17. Valores de temperaturas de reacción y cantidad de polímero obtenido

Temperatura ($T \pm 1$) $^\circ\text{C}$	Peso de PMMA ($M \pm 0,0001$) g
25	Trazas
60	Trazas
80	Trazas

A través de los datos reportados en la tabla 17, se percibe que no ocurre polimerización al utilizar las mismas cantidades en mmol de reactivos que habían sido efectivas para las reacciones “in situ” con el ligando α – diimina; lo que refuta la concepción previa de esperar mayor rendimiento en este caso, ya que las aminas alifáticas multidentadas tienden a generar sistemas catalíticos mucho más activos para ATRP que las iminas.

Resulta importante destacar la peculiaridad que presentan las aminas de formar diversos derivados azufrados ^[11] por reacción directa con el cloruro de bencenosulfonilo; este hecho puede ser el responsable de la inhibición de la polimerización y constituye una explicación probable para los resultados obtenidos.

No se percibe generación de ningún sólido para los blancos preparados partiendo de ligando y sal de cobre a temperatura ambiente y 60 °C.

7. CONCLUSIONES

- La metodología experimental seguida para la síntesis del ligando α -diimina permite obtener producto con un buen rendimiento ($67 \pm 3\%$), así como pureza, esta última se demuestra mediante análisis de espectroscopia de IRFT y RMN ^{13}C .
- Se estima un tiempo de 12 h como el más apropiado para la síntesis del complejo α -diimina; reportando un ($71,36 \pm 0,08\%$) de rendimiento.
- Los análisis de RMN ^{13}C y ^1H confirman que el mecanismo de polimerización del MMA es ATRP.
- Siendo la ATRP un proceso que depende de reacciones en equilibrio, se determina que la mejor combinación experimental de catalizador - iniciador para obtener PMMA es ($0,0005 \pm 0,0001$) mmol y ($0,34 \pm 0,06$) mmol respectivamente.
- En relación a la tacticidad, los estudios espectroscópicos de RMN ^{13}C y ^1H indican que los fragmentos sindiotacticos son mayoritarios en las macromoléculas de PMMA.
- Los análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) reportan que el PMMA obtenido mediante ATRP es estadístico; las temperaturas de transición vítreas dependen de los porcentajes de contribución de cada una de las fracciones al material.
- Se encuentra que la temperatura donde se reporta mayor cantidad de PMMA sintetizado mediante ATRP es $40\text{ }^\circ\text{C}$, a valores mayores o menores la eficiencia del mismo decrece.

- Para las reacciones donde se induce la formación del catalizador α -diimina “in situ” la productividad de PMMA es menor a los casos donde se sintetiza catalizador previamente; sin embargo, el efecto que ejerce la temperatura es similar, el aumento de la misma genera mayor cantidad de producto.
- Bajo la mejor condición experimental planteada para el catalizador α -diimina, la amina multidentada N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina no genera sistemas catalíticos activos hacia ATRP.

8. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios de difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica (XPS) para el catalizador α -diimina con la finalidad de obtener mayor información del entorno que rodea al centro metálico.
- Efectuar estudios de voltametría cíclica (CV) con la finalidad de conocer los potenciales redox así como las energías de activación del catalizador α -diimina bajo las condiciones experimentales planteadas.
- Aplicar la técnica de resonancia paramagnética de electrones (EPR) bajo propósito de hacer seguimiento a las especies radicales que se forman en el medio de polimerización.
- Realizar diferentes polimerizaciones variando las polaridades de los solventes empleados en la reacción, con la finalidad de obtener una amplia data que permita evaluar con detalle dicho parámetro en ATRP.
- Agregar otro monómero polimerizable vía radical libre al medio de reacción (luego de transcurrido cierto tiempo) para la generación de co-polímeros en bloque.
- Determinar los pesos moleculares de los polímeros, así como las polidispersidades empleando la técnica de cromatografía de permeación en gel.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://apramat.iespana.es/QuimicaOrganica/LOS%20RADICALES%20LIBRES.pdf>
Revista Creces Ciencia y Tecnología. Publicado en 1998. Descargado en mayo, **2007**.
- [2] Matyjaszewski K., Davis T. *Handbook of Radical Polymerization*. Primera edición. **2002**; Editorial Wiley Interscience.
- [3] Matyjaszewski K, Xia J. *Journal of the American Chemical Society*, Chem- Rev. **2001** ; Vol 101: 2921 - 2990.
- [4] Sawamoto M., Kamigaito M., Tsuyoshi A. *Journal of the American Chemical Society*, Chem – Rev. **2001**; Vol 101: 3689 -3745.
- [5] Boutevin B. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2000** ; Vol 38: 3235 – 3243.
- [6] Fischer H. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999** ; Vol 37: 1885 – 1901.
- [7] Fischer H. *Journal of the American Chemical Society*, Chem – Rev. **2001**; Vol 101: 3581 -3610.
- [8] <http://www.chem.cmu.edu/groups/maty/about/research/03.html> Matyjaszewski group. (a) Development of controlled/living radical polymerization. (b) Fundamentals of an ATRP Reaction. (c) Mechanism and Catalyst Development. (d) Procedures for Initiation of an ATRP Reaction. (e) Catalyst Development. Descargado en octubre, 2007.
- [9] Matyjaszewski K, Wang J. Controlled. *Journal of the American Chemical Society*, **1995** ; Vol 117: 5614 - 5615.
- [10] Sawamoto M., Kamigaito M., Kato M., Higashimura T. *Macromolecules*. **1995**; Vol 28: 1721 – 1723.
- [11] Gurr P. A., Mills M. F., Qiao G. G., Solomon D. H. *Polymer*, **2005**; Vol 46: 2097 – 2104.
- [12] Gibson V. C., Pintauer T., Matyjaszewski K. *New Journal Chemistry*, **2002**; Vol 26: 462 – 468.

- [13] Shaver M. P., Allan L. E. N., Gibson V. C. *Organometallics*, **2007**; Vol 26: 4725 – 4730.
- [14] Kickelbick G., O'Reilly R. K., Wass D. F., White A. J. P., Williams D. J. *Macromolecules*, **2003**; Vol 36: 2591 – 2593.
- [15] Tang W., Matyjaszewski K. *Macromolecules*, **2007**; Vol 240: 1858 – 1863.
- [16] <http://sciencewatch.com/inter/aut/2008/08-feb/08febSWMaty/> Science Watch.com Tracking Trends y Performance in Basic Researchs. Publicado en febrero 2008. Descargado en Abril 2008.
- [17] Braunecker W. A., Tsarevsky N. V., Gennaro A., Matyjaszewski K. *Macromolecules*, **2009**.
- [18] Melania K., Trabajo Especial de Grado: Diseño de método para la modificación de arcillas con sales de amina cuaternarias y estudio de su posible aplicación como soporte de catalizadores en la reacción de polimerización de estireno. Universidad Central de Venezuela, **2007**.
- [19] Furniss S. B., Hannaford A. J., Smith P. W. G., Tatchell A. R. *Volquell's textbook of practical organic chemistry*. Quinta edición. **2002**. Editorial Longman Scientific and Technical.
- [20] Silverstein R. M., Clayton B. G., Morill T. C. *Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos*. Primera edición. **1980**. Editorial Diana.
- [21] Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. Primera edición. **1980**. Editorial Alhambra S. A.
- [22] Randall James C. *Polymer sequence determination Carbon – 13 NMR method*. Primera edición. **1977**. Academic Press, Inc.
- [23] http://es.wikipedia.org/wiki/Polaridad_de_un_disolvente Polaridad de un disolvente. Publicado en junio 2008. Descargado en octubre **2009**.
- [24] Teng H., Koike K., Zhou D., Satoh Z., Koike Y., Okamoto Y. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2008** ; Vol 47: 315 – 317.
- [25] Xia J., Matyjaszewski K. *Macromolecules*, **1997**; Vol 30: 7697 – 7700.
- [26] Tang W., Matyjaszewski K. *Macromolecules*, **2006**; Vol 39: 4953 – 4959.

[27] Pintauer T., Matyjaszewski K., *Coordination Chemistry Reviews*, **2005** Vol 249: 1155 - 1184.

10. APENDICE

10.1 Espectros de RMN ^{13}C para el ligando α -diimina:Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina

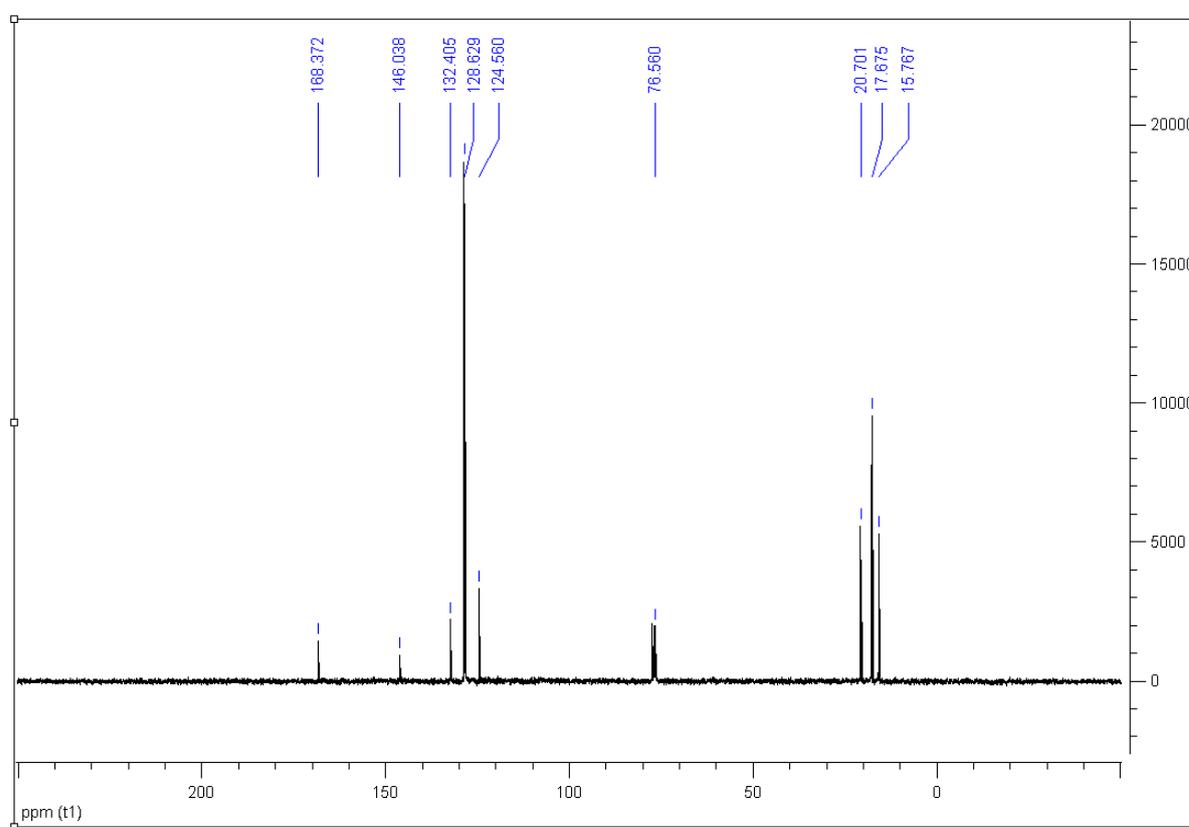


Figura 25. Espectro RMN ^{13}C para el ligando α -diimina:Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina

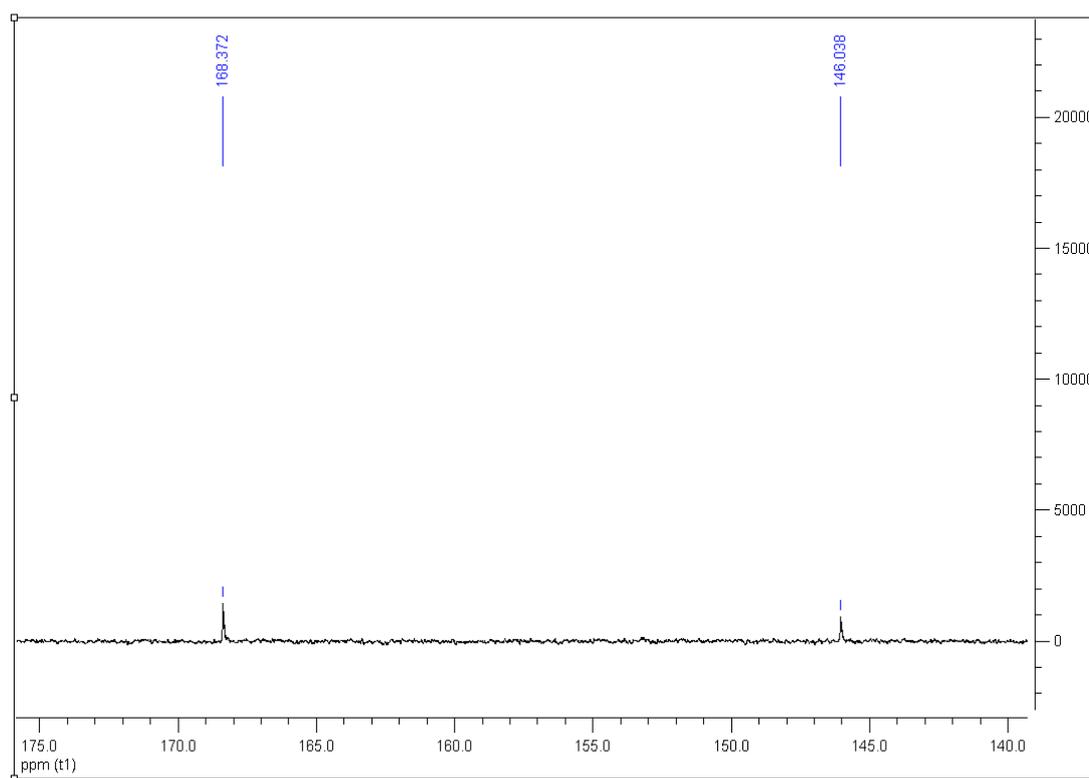


Figura 26. Espectro RMN ^{13}C para el ligando α -diimina:Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina (Ampliación de zona espectral 170 – 145 ppm)

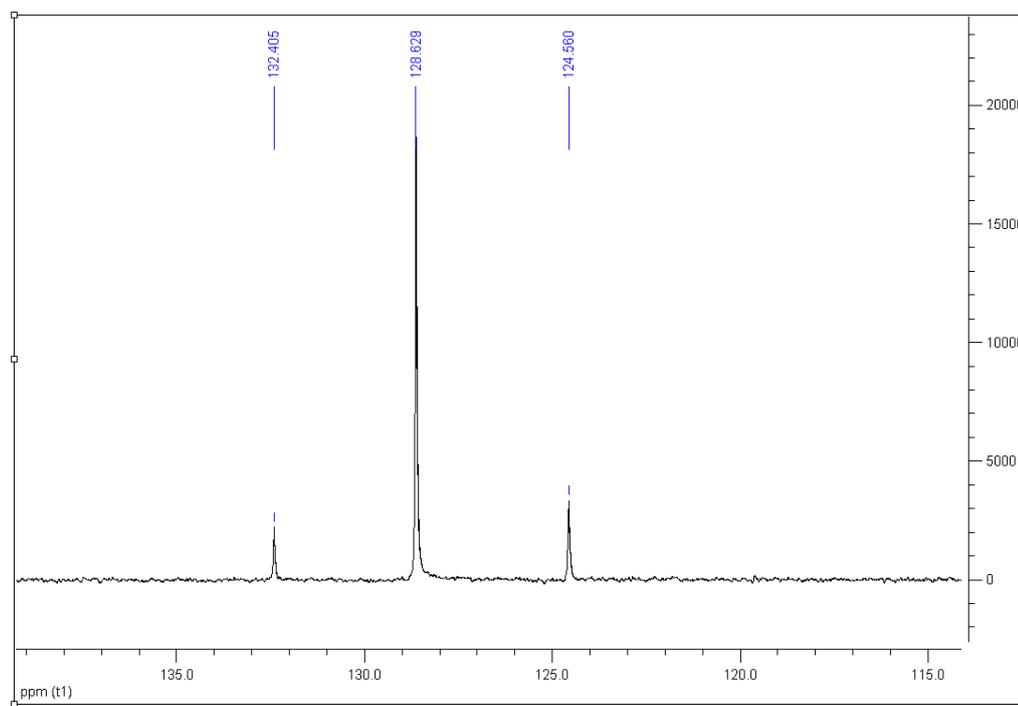


Figura 27. Espectro RMN ^{13}C para el ligando α -diimina:Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina (Ampliación de zona espectral 135 – 120 ppm)

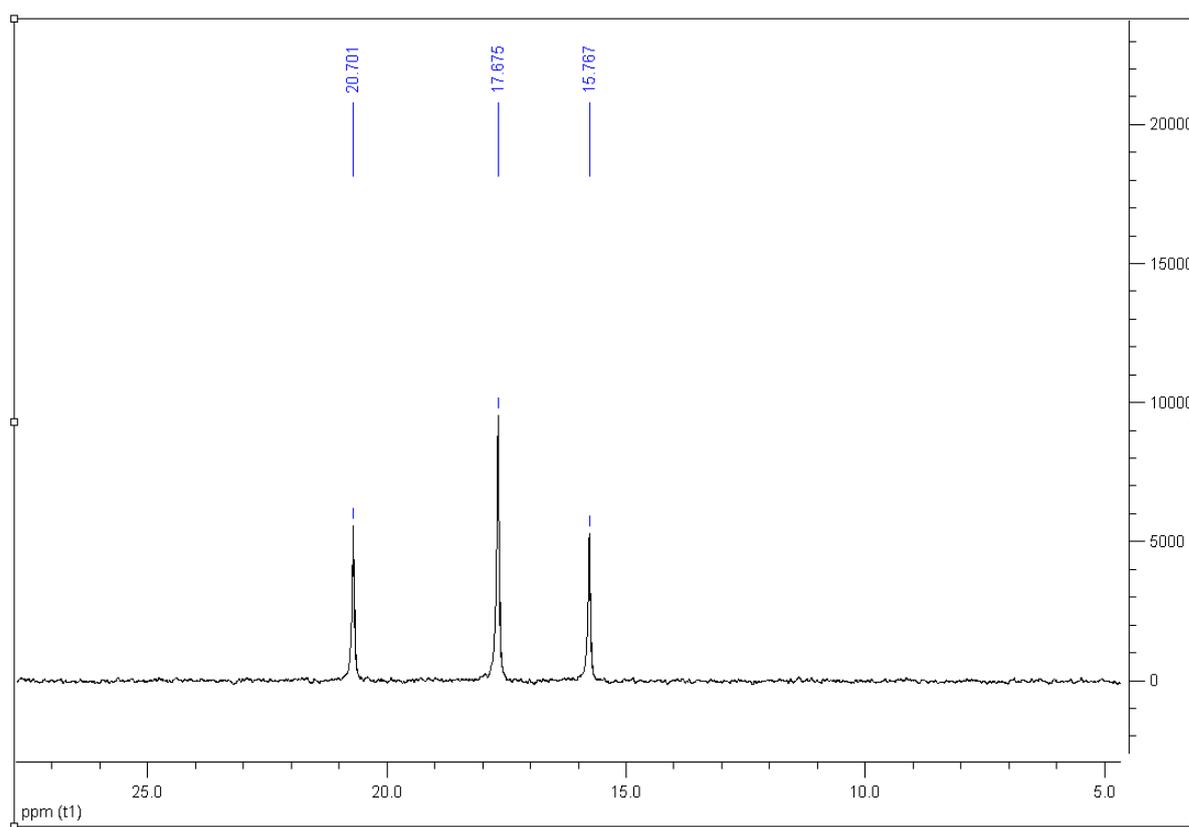


Figura 28. Espectro RMN ^{13}C para el ligando α -diimina:Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina (Ampliación de zona espectral 25 – 15 ppm)

10.2 Espectros de RMN ^{13}C para el PMMA preparado a partir de $(0,0005 \pm 0,0001)$ mmol de catalizador y $(0,34 \pm 0,06)$ mmol de iniciador

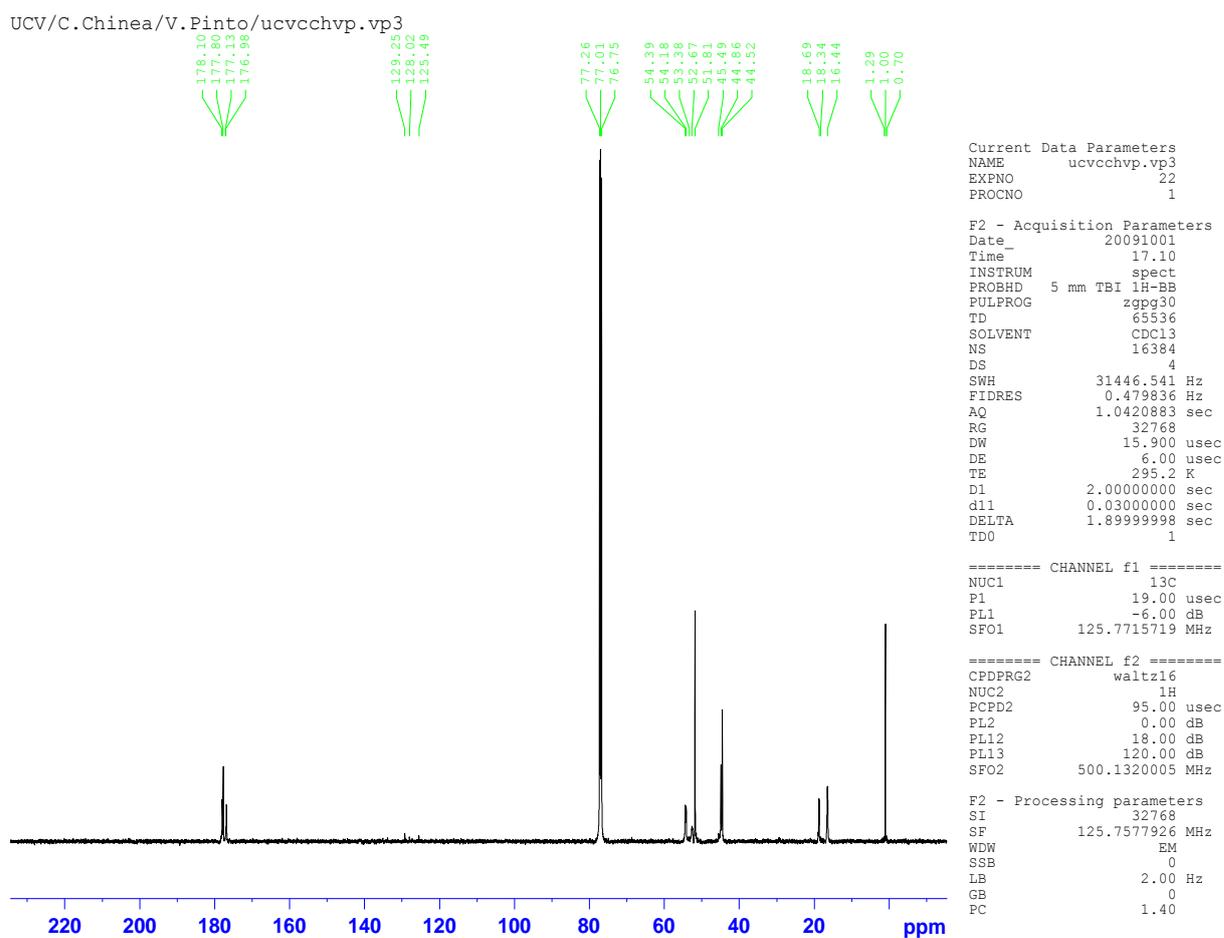


Figura 29. Espectro RMN ^{13}C para el PMMA

UCV/C.Chinea/V.Pinto/ucvchvp.vp3

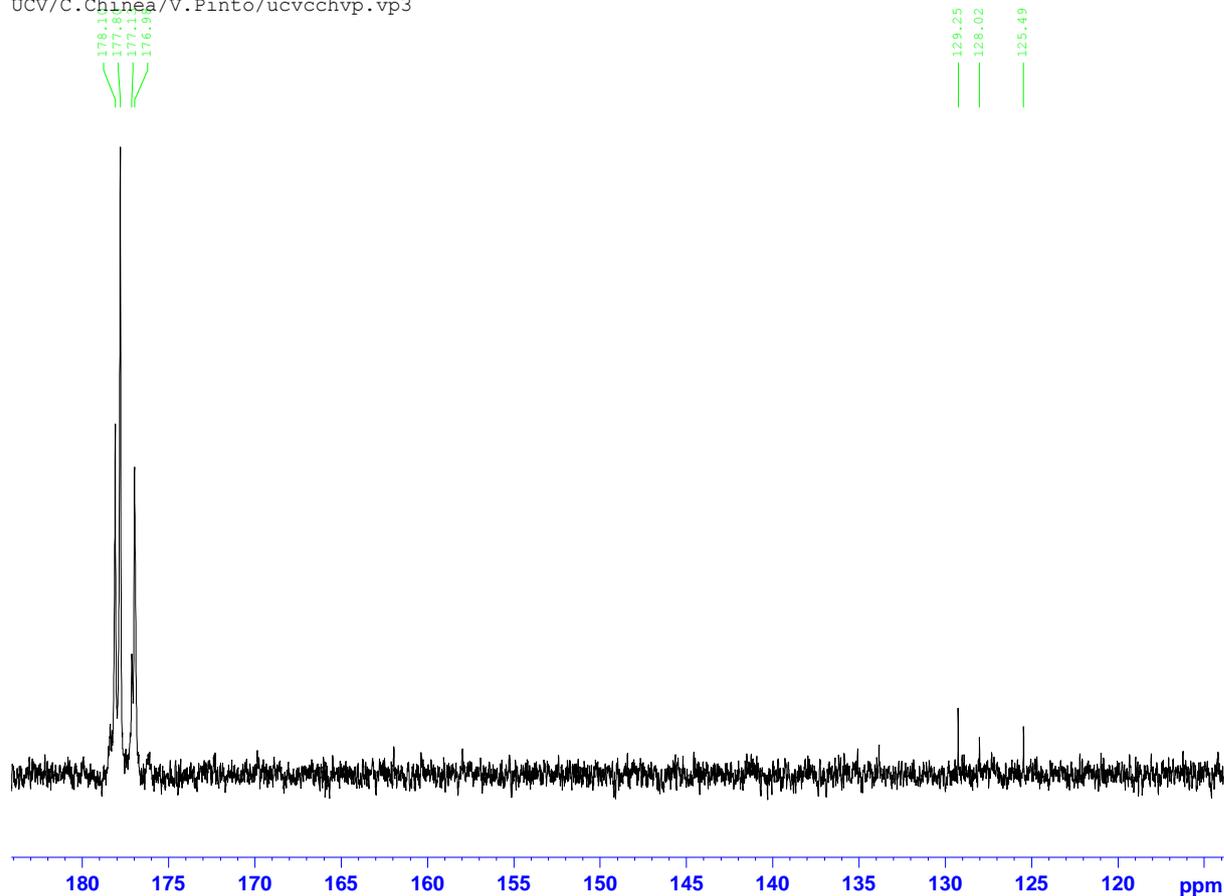
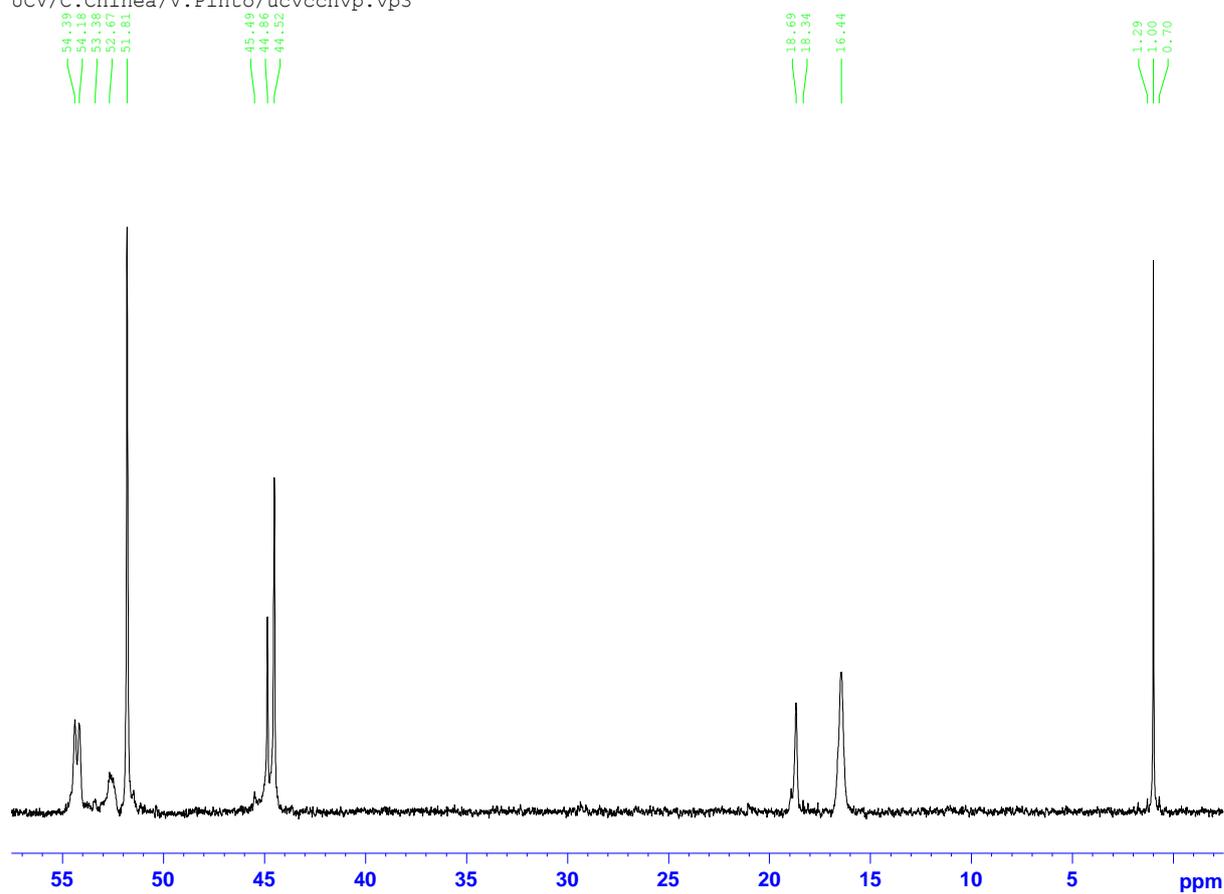


Figura 30. Espectro RMN ^{13}C para el PMMA (ampliación zona espectral 180 – 120 ppm)

UCV/C.Chinea/V.Pinto/ucvcchvp.vp3

Figura 31. Espectro RMN ^{13}C para el PMMA (ampliación zona espectral 55 – 5 ppm)

UCV/C.chinea/V.pinto/UCVCCHVP.VP3 en cdcl3 30/09/09..

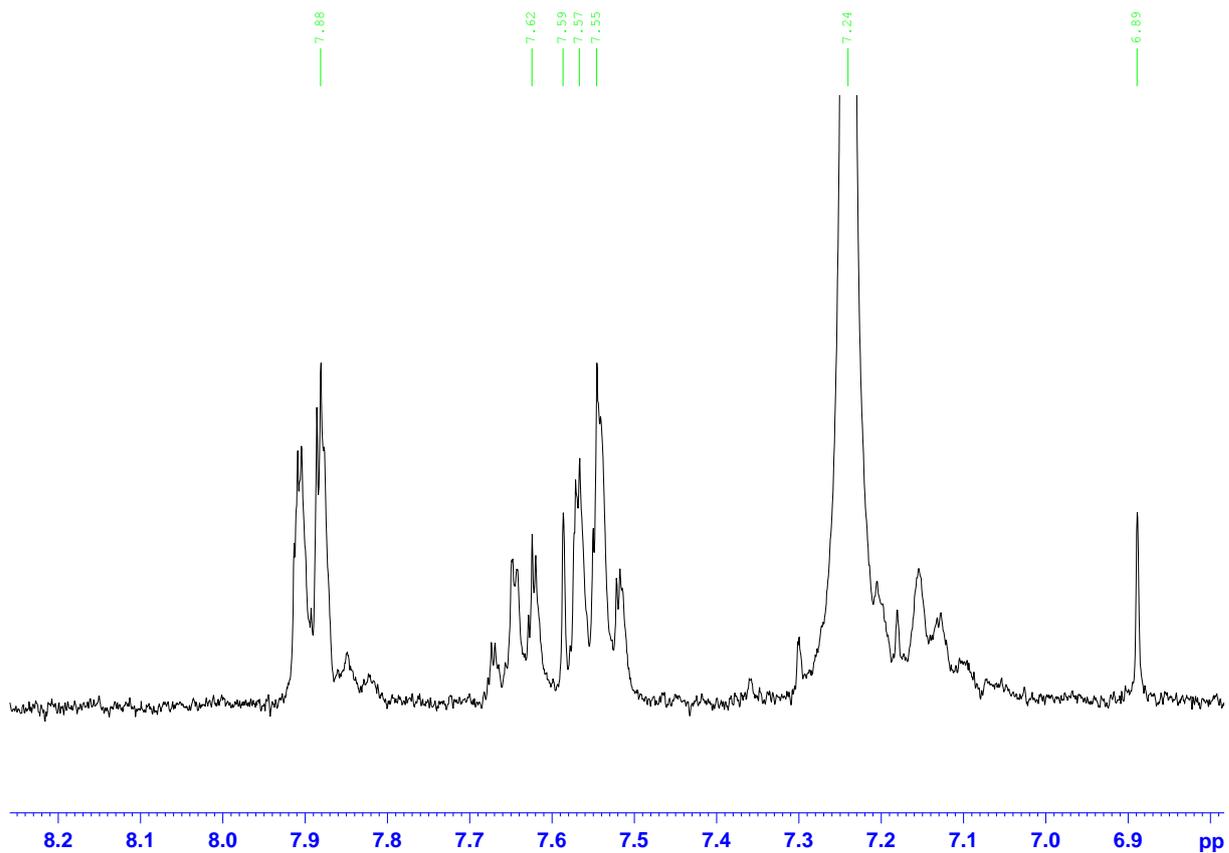


Figura 33. Espectro RMN ^1H para el PMMA (ampliación de la zona espectral 8 – 7 ppm)

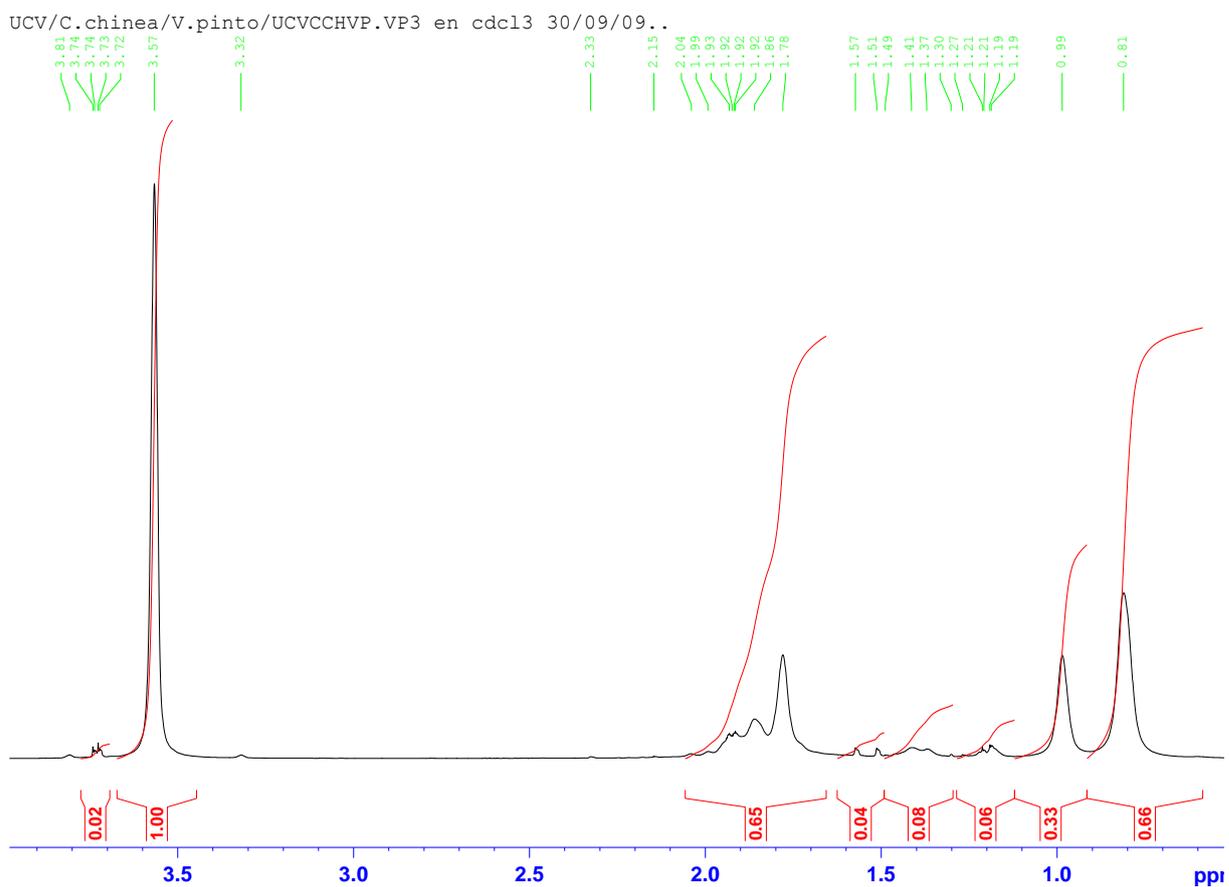


Figura 34. Espectro RMN ^1H para el PMMA (ampliación de la zona espectral 4 – 0,5 ppm)

10.3 Ejemplos de Cálculos

10.3.1 Rendimiento de preparación del ligando α -diimina: Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina

- *Cantidad teórica de ligando:*

Volumen de 2,3-butanodiona empleados: $(0,30 \pm 0,01)$ ml

Densidad de 2,3-butanodiona: $(0,985 \pm 0,001)$ g/ml

Peso molecular 2,3-butanodiona: $(86,09 \pm 0,01)$ g/mol

Cantidad en gramos de 2,3-butanodiona = Densidad x Volumen

Cantidad en gramos de 2,3-butanodiona: $0,985 \text{ g/ml} \times 0,30 \text{ ml} = 0,2955 \text{ g}$

Error: Gramos x $((\text{Error volumen} / \text{volumen})^2 + (\text{Error densidad} / \text{densidad})^2)^{1/2}$

Error: $0,2955 \times ((0,01 / 0,30)^2 + (0,001 / 0,985)^2)^{1/2} = 0,00985 \approx 0,01$

Cantidad en gramos de 2,3-butanodiona: $(0,30 \pm 0,01)$ g

Cantidad en moles de 2,3-butanodiona = Gramos / Peso molecular

Cantidad en moles de 2,3-butanodiona: $(0,30 \text{ g}) / (86,09 \text{ g/mol}) = 0,0034847$

Error= Moles x $((\text{Error gramos} / \text{gramos})^2 + (\text{Error p. molecular} / \text{p. molecular})^2)^{1/2}$

$$\text{Error: } 3,4847 \times 10^{-3} \times \left((0,01 / 0,30)^2 + (0,001 / 0,985)^2 \right)^{1/2} = 0,000116$$

Cantidad en moles de 2,3-butanodiona: $(0,0035 \pm 0,0001)$ mol

El cálculo de la cantidad de moles de la 2,4,6-trimetilfenilaminina se realiza de la misma forma mostrada previamente.

Cantidad en moles de 2,4,6-trimetilfenilaminina: $(0,00710 \pm 0,00007)$ mol

Determinación del reactivo límite:

Compuesto	Moles disponibles	Moles necesarios
2,4,6-trimetilfenilaminina	0,00710	0,0035
2,3-butanodiona	0,0035	0,007

Reactivo límite: 2,3-butanodiona

Relación molar:

moles 2,3-butanodiona : moles Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina = 1:1

Moles de Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina a obtener : $(0,0035 \pm 0,0001)$ mol

Peso molecular Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina: $(320,47906 \pm 0,00001)$ g/mol

Gramos Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina = Gramos x Peso molecular

$$\text{Gramos Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina : } 0,0035 \text{ mol} \times 320,47906 \text{ g/mol} = 1,12167671 \text{ g}$$

$$\text{Error: Gramos} \times \left(\left(\frac{\text{Error moles}}{\text{moles}} \right)^2 + \left(\frac{\text{Error p. molecular}}{\text{p. molecular}} \right)^2 \right)^{1/2}$$

$$\text{Error: } 1,12167671 \times \left(\left(\frac{0,0001}{0,0035} \right)^2 + \left(\frac{0,00001}{320,47906} \right)^2 \right)^{1/2} = 0,032$$

Gramos Diacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)imina "teórico" : (1,12 ± 0,03) g

- *Calculo de rendimiento de síntesis del ligando:*

$$\text{Rendimiento} = \left(\frac{\text{g obtenidos}}{\text{g teóricos}} \right) \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = \left(\frac{0,7052 \text{ g}}{1,12 \text{ g}} \right) \times 100 = 62,96428571 \%$$

$$\text{Error: Porcentaje} \times \left(\left(\frac{\text{Error gramos}}{\text{gramos}} \right)^2 + \left(\frac{\text{Error gramos}}{\text{gramos}} \right)^2 \right)^{1/2}$$

$$\text{Error: } 75,73214286 \times \left(\left(\frac{0,0001}{0,7052} \right)^2 + \left(\frac{0,03}{1,12} \right)^2 \right)^{1/2} = 1,68$$

Rendimiento de síntesis de ligando: (63 ± 2) %

10.3.2 Rendimiento de preparación del complejo α -diimina: Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I) previamente sintetizado.

- *Cantidad teórica de complejo:*

Cantidad de ligando ($C_{22}H_{28}N_2$) empleada : $(0,6050 \pm 0,0001)$ g

Peso molecular $C_{22}H_{28}N_2$: $(320,47906 \pm 0,00001)$ g/mol

Cantidad en moles $C_{22}H_{28}N_2$: Gramos $C_{22}H_{28}N_2$ / Peso molecular $C_{22}H_{28}N_2$

Cantidad en moles $C_{22}H_{28}N_2$: $(0,6050 \text{ g}) / (320,47906 \text{ g/mol}) = 1,887798847 \times 10^{-3}$ mol

Error: Moles $\times ((\text{Error gramos} / \text{gramos})^2 + (\text{Error p. molecular} / \text{p. molecular})^2)^{1/2}$

Error: $1,887798847 \times 10^{-3} \times ((0,0001 / 0,6050)^2 + (0,00001 / 320,47906)^2)^{1/2} =$

$3,12 \times 10^{-7}$

Cantidad en moles $C_{22}H_{28}N_2$: $(0,0018878 \pm 0,0000003)$ mol

La cantidad en moles para CuCl se calcula de la misma manera planteada anteriormente

Cantidad en moles de CuCl: $(0,001647 \pm 0,000001)$ mol

Determinación del reactivo límite:

Compuesto	Moles disponibles	Moles necesarios
CuCl	0,001647	0,0018878
Ligando $C_{22}H_{28}N_2$	0,0018878	0,001647

Reactivo límite: CuCl

Reacción:



Relación molar:

$$\text{Moles CuCl} : \text{Moles CuC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2 = 1:1$$

Moles de catalizador $\text{CuC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$ a obtener: $(0,001647 \pm 0,000001)$ mol

Peso molecular $\text{CuC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$: $(419,48856 \pm 0,00001)$ g/mol

Gramos de $\text{CuC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$ a obtener: Moles de $\text{CuC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$ / Peso molecular $\text{CuC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$

Gramos de $\text{CuC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$ a obtener: $(0,001647 \text{ mol}) / (419,48856 \text{ g/mol}) =$

0,690897658 g

Error: Gramos x $((\text{Error moles} / \text{moles})^2 + (\text{Error p. molecular} / \text{p. molecular})^2)^{1/2}$

Error: $0,690897658 \times ((0,000001 / 0,001647)^2 + (0,00001 / 419,48856)^2)^{1/2} =$

0,000419

Gramos Clorodiacetilbutil-(2,4,6-trimetil-fenil)iminacobre (I) "teórico":

$(0,6909 \pm 0,0004)$ g

- *Calculo de rendimiento de síntesis del complejo:*

$$\text{Rendimiento} = (\text{g obtenidos} / \text{g teóricos}) \times 100$$

$$\text{Rendimiento} = (0,4450 \text{ g} / 0,6909 \text{ g}) \times 100 = 64,40874222 \%$$

$$\text{Error: Porcentaje} \times ((\text{Error gramos} / \text{gramos})^2 + (\text{Error gramos} / \text{gramos})^2)^{1/2}$$

$$\text{Error: } 64,40874222 \times ((0,0004 / 0,6909)^2 + (0,0001 / 0,4450)^2)^{1/2} = 0,04$$

Rendimiento de síntesis de ligando: (64,41 ± 0,04) %

10.3.3 Calculo de la cantidad en mmoles de MMA agregados a las reacciones.

$$\text{Volumen de MMA agregado: } (5,00 \pm 0,01) \text{ ml}$$

$$\text{Densidad MMA: } (0,936 \pm 0,001) \text{ g/ml}$$

$$\text{Masa MMA: Densidad} \times \text{Volumen}$$

$$\text{Masa MMA: } (0,936 \text{ g/ml}) \times (5,00 \text{ ml}) = 4,68 \text{ g}$$

$$\text{Error: Gramos} \times ((\text{Error volumen} / \text{volumen})^2 + (\text{Error densidad} / \text{densidad})^2)^{1/2}$$

$$\text{Error: } 4,68 \times ((0,01 / 5,00)^2 + (0,001 / 0,936)^2)^{1/2} = 0,0106$$

$$\text{Masa MMA : } (4,68 \pm 0,01) \text{ g}$$

Peso molecular MMA: $(100,12 \pm 0,01)$ g/mol

Cantidad en moles de MMA: Gramos MMA / peso molecular MMA

Cantidad en moles de MMA: $(4,68 \text{ g}) / (100,12 \text{ g/mol}) = 0,046743907 \text{ mol}$

Error: Moles $\times ((\text{Error gramos} / \text{gramos})^2 + (\text{Error p. molecular} / \text{p. molecular})^2)^{1/2}$

Error: $0,046743907 \times ((0,01 / 4,68)^2 + (0,01 / 100,12)^2)^{1/2} = 9,99 \times 10^{-5} \approx 0,0001$

Cantidad en mmoles de MMA: $(46,7 \pm 0,1)$ mmol

10.3.4 Calculo de la cantidad en mmoles cloruro de bencenosulfonilo agregados a las reacciones.

Volumen de cloruro de bencenosulfonilo: $(0,34 \pm 0,01)$ ml

Densidad del cloruro de bencenosulfonilo: $(1,38 \pm 0,01)$ g/ml

Masa de cloruro de bencenosulfonilo: Densidad \times Volumen

Masa de cloruro de bencenosulfonilo: $(1,38 \text{ g/ml}) \times (0,34 \text{ ml}) = 0,0552 \text{ g}$

Error: Gramos $\times ((\text{Error volumen} / \text{volumen})^2 + (\text{Error densidad} / \text{densidad})^2)^{1/2}$

Error: $0,0552 \times ((0,01 / 0,34)^2 + (0,01 / 1,38)^2)^{1/2} = 0,013805795$

Masa MMA : $(0,06 \pm 0,01)$ g

Moles de cloruro de bencenosulfonilo: Gramos / Peso molecular

Moles de cloruro de bencenosulfonilo: $(0,06 \text{ g}) / (176,62 \text{ g/mol}) = 3,397123769 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Error: Moles $\times ((\text{Error gramos} / \text{gramos})^2 + (\text{Error p. molecular} / \text{p. molecular})^2)^{1/2}$

Error: $3,397123769 \times 10^{-4} \times ((0,01 / 0,06)^2 + (0,01 / 176,62)^2)^{1/2} = 5,6618732 \times 10^{-5}$

Cantidad en mmoles de cloruro de bencenosulfonilo : $(0,34 \pm 0,06) \text{ mmol}$

10.3.5 Calculo de la cantidad en mmoles de catalizador α - diimina agregados a las reacciones.

- Calculo de la concentración molar de la solución:

Cantidad en moles de catalizador α – diimina: Gramos / Peso molecular

Peso molecular $\text{CuC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$: $(419,48856 \pm 0,00001) \text{ g/mol}$

Cantidad en gramos de $\text{CuC}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$: $(0,4402 \text{ g}) / (419,48856 \text{ g/mol}) =$

$1,049373075 \times 10^{-3}$

Error: Moles $\times ((\text{Error gramos} / \text{gramos})^2 + (\text{Error p. molecular} / \text{p. molecular})^2)^{1/2}$

$$\text{Error: } 1,049373075 \times 10^{-3} \times \left((0,0001 / 0,4402)^2 + (0,00001 / 419,48856)^2 \right)^{1/2} = 2,38 \times 10^{-7}$$

Cantidad en moles de catalizador α – diimina: (0,0010494 \pm 0,0000002) mol

Concentración molar de catalizador: Moles de catalizador / Volumen de solución

Concentración molar de catalizador: 0,0010494 mol / 10×10^{-3} L = 0,10494 M

Error: Molaridad x ((Error moles / moles)² + (Error volumen / volumen)²)^{1/2}

$$\text{Error: } 0,10494 \times \left((0,0000002 / 0,0010494)^2 + (0,02 \times 10^{-3} / 10 \times 10^{-3})^2 \right)^{1/2} = 2,1 \times 10^{-4}$$

Concentración molar de catalizador: (0,1049 \pm 0,0002) M

- Calculo de la cantidad en mmol de catalizador agregada a la polimerización:

Volumen de solución de catalizador: (0,5 \pm 0,1) ml

Cantidad en moles de solución de catalizador: Volumen x Molaridad = Moles

Cantidad en moles de solución de catalizador: (0,5 $\times 10^{-3}$ L) x (0,1049 M) = 5,245 $\times 10^{-5}$

Error: Moles x ((Error molaridad / molaridad)² + (Error volumen / volumen)²)^{1/2}

$$\text{Error: } 5,245 \times 10^{-5} \times \left((0,0002 / 0,1049)^2 + (0,1 \times 10^{-3} / 0,5 \times 10^{-3})^2 \right)^{1/2} = 1,04 \times 10^{-5}$$

Cantidad en mmoles de solución de catalizador: (0,00005 \pm 0,00001) mmol

10.3.6 Calculo de la cantidad en mmoles de solución de ligando α - diimina y suspensión de cloruro cuproso agregados a las reacciones de polimerización “in situ”.

- Calculo de la molaridad de la solución de ligando:

Gramos de ligando $C_{22}H_{28}N_2$: $(0,0254 \pm 0,0001)$ g

Peso molecular $C_{22}H_{28}N_2$: $(320,47906 \pm 0,00001)$ g/mol

Cantidad en moles de catalizador α – diimina: Gramos / Peso molecular

Cantidad en moles de catalizador α – diimina:

$$(0,0254 \text{ g}) / (320,47906 \text{ g/mol}) = 7,925634829 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Error: Moles} \times \left((\text{Error gramos} / \text{gramos})^2 + (\text{Error p. molecular} / \text{p. molecular})^2 \right)^{1/2}$$

$$\text{Error: } 7,925634829 \times 10^{-5} \times \left((0,0001 / 0,0254)^2 + (0,00001 / 320,47906)^2 \right)^{1/2} = 3,1 \times 10^{-7}$$

Moles $C_{22}H_{28}N_2$: $(0,0000793 \pm 0,0000003)$ g/mol

Concentración molar de ligando: Moles de ligando / Volumen de solución

Concentración molar de ligando: $0,0000793 \text{ mol} / 10 \times 10^{-3} \text{ L} = 7,93 \times 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{Error: Molaridad} \times \left((\text{Error moles} / \text{moles})^2 + (\text{Error volumen} / \text{volumen})^2 \right)^{1/2}$$

$$\text{Error: } 7,93 \times 10^{-3} \times \left((0,0000003 / 0,0000793)^2 + (0,02 \times 10^{-3} / 10 \times 10^{-3})^2 \right)^{1/2} = 3,39 \times 10^{-5}$$

<i>Concentración molar $C_{22}H_{28}N_2$: (0,00793 ± 0,00003) M</i>
--

De forma similar se realizan los cálculos para la suspensión de sal de cloruro de cobre (I)

<i>Concentración molar CuCl: (0,01015 ± 0,00005) M</i>
--

- Calculo en mmol de la cantidad de suspensión de cloruro cuproso agregada al medio de reacción:

Volumen de solución de catalizador: (0,05 ± 0,01) ml

Cantidad en moles de suspensión de CuCl: Volumen x Molaridad = Moles

Cantidad en moles de suspensión: (0,05 × 10⁻³ L) x (0,01015 M) = 5,075 × 10⁻⁷

Error: Moles x ((Error molaridad / molaridad)² + (Error volumen / volumen)²)^{1/2}

Error: 5,075 × 10⁻⁷ x ((0,00005/ 0,01015)² + (0,03 × 10⁻³ / 20 × 10⁻³)²)^{1/2} = 1,015 × 10⁻⁴

<i>Cantidad en mmol de CuCl: (0,0005 ± 0,0001) mmol</i>

De igual manera se efectúan los correspondientes cálculos para el ligando α – diimina y N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina.

10.3.7 Calculo de actividades catalíticas.

Actividad: (g de polímero) / (Moles de catalizador x Tiempo de reacción)

Cantidad de PMMA: (0,0074 ± 0,0001) g

mmoles de catalizador: (0,0005 ± 0,0002)

Actividad: (0,0074 g) / (0,0005 × 10⁻³ mmol x 24 horas) = 616,6666667

10.3.8 Calculo de los porcentajes de contribución de las diferentes microtacticidades del PMMA

Área del pico del espectro: (base x altura) / 2

Calculo para la fracción sindiótactica:

Base: 2 mm Altura: 2,5 mm

Área de fracción r,r: (2 x 2,5)mm / 2 = 2,5 mm

Área de fracción m,r: 0,75 mm

Área de fracción m,m: 0,5 mm

Porcentaje de fracción r,r: (Área r,r) / (Área r,r + Área m,r + Área m,m) x 100

Porcentaje de fracción r,r: ((2,5 mm) / (2,5 + 0,75 + 0,5) mm) x 100 = 66,67%

Porcentaje de fracción m,r: 20,00%

Porcentaje de fracción m,m: 13,33%