



**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“Mecanismo de Iniciación de Polimerización de Monómeros  
Vinílicos causado por Compuestos Ciclometalados de Ru<sup>II</sup>”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**I.Q. MARIA ORTENCIA GONZALEZ DIAZ**

**DIRECTOR:**

**DRA. LARISSA ALEXANDROVA**

**CODIRECTOR:**

**DR. RONAN MARIE LE LAGADEC**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por abrigarme como uno más de sus hijos.

Al Instituto de Investigaciones en materiales y a todo el personal que allí labora.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante estos dos años.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca complementaria otorgada durante dos años.

A la Dra. Larissa Alexandrova por haberme permitido colaborar en su proyecto y por dirigir esta tesis.

Al Dr. Ronan Le Lagadec por tenerme paciencia y asesorarme durante el desarrollo de esta tesis, sin su ayuda no hubiera sido posible la realización de este proyecto. Gracias Ronan me llevo grandes enseñanzas de ti.

A Hebert Estevez por apoyarme en la síntesis y caracterización de los catalizadores y por enseñarme a usar el equipo de RMN.

A Ricardo Ceron por enseñarme a utilizar el equipo de IR.

A Salvador Morales por apoyarme con la caracterización de los polímeros a través de GPC.

Un agradecimiento especial al Sr. Rafael Zepeda y a la Sra. Martha Lorena Hernández por darme alojamiento durante el tiempo que duro la maestría.

## **DEDICATORIA**

### ***A Dios***

Por dirigir mi vida en todo momento y por su gran amor por mi.

### ***A mis padres:***

Por que a pesar de su sencillez me han dado las herramientas para construir y navegar mi propio barco. Gracias por tenerme siempre presente en sus oraciones.

### ***A mi hermano Sergio:***

Su ejemplo y fortaleza me inspiraron cada día a no darme por vencida ante cualquier adversidad. Te amo Sergio.

### ***A mis hermanas:***

En especial a Aby por estar siempre a mi lado apoyándome y no dejarme desviar del camino correcto, gracias mamá Pery. A Mary y Elva por que se que comparten este logro conmigo.

### ***A mis amigas y amigos:***

Cecy, Vanesa, Gloríen, Erika, Pako, Abdellah, Willis, Hebert, Ricardo, Benjamín, Laura y Gustavo Cota a todos ellos gracias por hacer menos tediosos los momentos difíciles y darle ese sentido tan ameno a los días.

Y a todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron a la realización de esta tesis.

## CONTENIDO

|   |            |
|---|------------|
| <b>ÍNDICE.....</b>  | <b>i</b>   |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>   | <b>iii</b> |
| <b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>  | <b>v</b>   |
| <b>RESUMEN.....</b>   | <b>vi</b>  |
| <b>INTRODUCCIÓN .....</b>   | <b>1</b>   |
| <b>OBJETIVOS.....</b>   | <b>5</b>   |
| <b>ANTECEDENTES.....</b>  | <b>6</b>   |
| 1.1 Polimerización vía radicales libres .....                                     | 6          |
| 1.1.1 Iniciación .....  | 6          |
| 1.1.2 Propagación .....   | 8          |
| 1.1.3 Terminación .....   | 8          |
| 1.1.4 Transferencia de cadena .....   | 9          |
| 1.1.5 Ventajas y desventajas .....  | 11         |
| 1.2 Polimerización iónica .....   | 12         |
| 1.2.1 Ventajas y desventajas .....  | 13         |
| 1.3 Polimerización radicalica controlada .....                                    | 14         |
| 1.3.1 Transferencia de cadena por fragmentación-adición reversible .....          | 16         |
| 1.3.2 Polimerización mediada por nitróxidos .....                                 | 20         |
| 1.3.3 Polimerización radicalica por transferencia de átomos .....                 | 22         |
| 1.3.3.1 Proceso ATRP mediado por complejo de cobre .....                          | 26         |
| 1.3.3.2 Sistemas ATRP causado por complejos de rutenio(II) .....                  | 27         |
| 1.4 Diferencias estructurales y propiedades electrónicas de cobre y rutenio ..... | 30         |
| 1.4.1 Generalidades del rutenio .....   | 31         |
| 1.4.2 Generalidades del cobre .....   | 31         |
| 1.4.3 Diferencias en propiedades electrónicas.....                                | 32         |
| <b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>   | <b>33</b>  |
| 2.1 Reactivos y disolventes .....   | 33         |
| 2.2 Caracterización espectroscópica .....   | 34         |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.3 Síntesis de [(Phpy)Ru(NCMe) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub> .....  | 35        |
| 2.4 Síntesis de [(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Ru(NCMe)(dmba)]PF <sub>6</sub> .....  | 36        |
| 2.5 Síntesis del complejo (η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )RuCl(dmba) .....   | 37        |
| 2.6 Síntesis del rutenaciclo [(phpy)Ru(bpy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....  | 38        |
| 2.7 Síntesis del complejo [(phpy) <sub>2</sub> Ru(bpy)]PF <sub>6</sub> .....   | 39        |
| 2.8 Interacción de complejos de rutenio con iniciador, Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> y monómeros ..   | 40        |
| 2.9 Estudio de la interacción de complejos de rutenio con iniciador, Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> y<br>monómeros. Caracterización por GC-MS .....  | 41        |
| 2.10 Reacciones seguidas por RMN .....   | 41        |
| 2.11 Polimerización de estireno .....  | 43        |
| 2.12 Polimerización de metacrilato de metilo .....   | 44        |
| <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>   | <b>45</b> |
| 3.1 Experimento I: Estudio de la interacción de complejos de rutenio con inicia-<br>dor, Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> y monómeros .....  | 47        |
| 3.2 Experimento II: Estudio de la interacción de complejos de rutenio con inicia-<br>res y análisis por medio de GC-MS .....   | 54        |
| 3.3 Experimento III: Polimerización de monómeros vinílicos partiendo de un<br>complejo de rutenio(III), un complejo con enlace Ru-Cl y un complejo<br>[Ru(phpy)(bpy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ..... | 55        |
| 3.4 Reacciones seguidas por RMN .....  | 67        |
| <b>CONCLUSIONES .....</b>  | <b>68</b> |
| <b>REFERENCIAS .....</b>   | <b>71</b> |

## INDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 Mecanismo de polimerización aniónica de estireno iniciada por BuLi .....                             | 13 |
| Figura 1.2 Equilibrio entre especies durmientes y activas .....   | 16 |
| Figura 1.3 Estructura general de agentes de transferencia de cadena.....  | 16 |
| Figura 1.4 Mecanismo del proceso AFCT y estructura final del polímero.....                                      | 17 |
| Figura 1.5 Ejemplos de las diferentes clases de agentes RAFT.....   | 18 |
| Figura 1.6 Mecanismo de polimerización RAFT con compuestos azufrados tipo [S=C(Z)SR].....                       | 19 |
| Figura 1.7 Mecanismo de polimerización de estireno mediado por TEMPO...   | 21 |
| Figura 1.8 Estructuras de nitróxidos empleados en NMP.....  | 22 |
| Figura 1.9 ATRA ( Atom transfer radical addition).....  | 23 |
| Figura 1.10 Mecanismo propuesto para ATRP causado por complejos de metal de transición .....                    | 24 |
| Figura 1.11 Complejos de cobre usados como catalizadores en procesos ATRP .....                                 | 27 |
| Figura 1.12 Mecanismo propuesto para ATRP de metacrilato de metilo causado por complejos de rutenio(II).....    | 28 |
| Figura 1.13 Complejos de rutenio usados como catalizadores en procesos ATRP .....                               | 29 |
| Figura 1.14 Complejos ciclometalados de rutenio(II) usados como catalizadores en ATRP .....                     | 30 |
| Figura 2.1 Obtención del dímero de rutenio(II).....   | 34 |
| Figura 2.2 Síntesis del metalociclo [(C $\cap$ N)Ru(NCMe) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub> .....                   | 36 |
| Figura 2.3 Síntesis de [(\eta <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Ru(NCMe)(dmba)]PF <sub>6</sub> ..... | 37 |
| Figura 2.4 Obtención del rutenaciclo (\eta <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )RuCl(dmba).....         | 37 |
| Figura 2.5 Obtención complejo ciclometalado [(phpy)Ru(bpy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....                  | 38 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.6 Síntesis del rutenaciclo $[(\text{phpy})_2\text{Ru}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ .....   | 39 |
| Figura 3.1 Etapa de iniciación en procesos ATRP.....  | 45 |
| Figura 3.2 Estructuras propuestas para especies de Cu(I) y Cu(II) usando bpy como ligantes..... | 46 |



## INDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1.1 Propiedades electrónicas del rutenio y del cobre.....   | 32 |
| Tabla 2.1 Concentración de reactivos empleada en polimerización de estireno.....  | 43 |
| Tabla 2.2 Concentración de reactivos empleada en polimerización de metacrilato de metilo .....  | 44 |
| Tabla 3.1 Reacciones realizadas a temperatura ambiente .....  | 52 |
| Tabla 3.2 Reacciones realizadas a 80° C .....   | 53 |
| Tabla 3.3 Resultados de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{Al(OiPr)}_3 + \text{R-X} + \text{St}$ .....   | 56 |
| Tabla 3.4 Resultados de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{Al(OiPr)}_3 + \text{R-X} + \text{St}$ .....   | 56 |
| Tabla 3.5 Datos de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{R-X} + \text{St}$ .....  | 57 |
| Tabla 3.6 Datos de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{Al(OiPr)}_3 + \text{St}$ .....   | 57 |
| Tabla 3.7 Resultados de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{St}$ .....  | 58 |
| Tabla 3.8 Datos cinéticos: $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{Al(OiPr)}_3 + \text{R-X} + \text{St}$ .....  | 59 |
| Tabla 3.9 Datos de cinética: $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{RBr} + \text{St}$ .....  | 60 |
| Tabla 3.10 Datos de cinética: $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{Al(OiPr)}_3 + \text{St}$ .....  | 61 |
| Tabla 3.11 Datos cinéticos: $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{St}$ .....  | 62 |
| Tabla 3.12 Datos de cinética: $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{Al(OiPr)}_3 + \text{RBr} + \text{St}$ ....  | 63 |
| Tabla 3.13 Datos de cinética: $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl(dmba)} + \text{St}$ .....  | 63 |
| Tabla 3.14 Potenciales redox medidos en $\text{CH}_3\text{CN}$ con $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ como electrólito soporte y $\text{Ag/AgCl}$ como electrodo de referencia a una velocidad de barrido de $0.10 \text{ V s}^{-1}$ ..... | 64 |
| Tabla 3.15 Datos de $[(\text{phpy})_2\text{Ru(bpy)}]\text{PF}_6 + \text{R-X} + \text{Al(OiPr)}_3 + \text{St}$ .....   | 66 |
| Tabla 3.16. Datos de polimerización de estireno catalizados por diversos complejos de rutenio(II) después de 6 horas de reacción.....   | 66 |

## RESUMEN

El método de polimerización radicalica por transferencia de átomo (*atom transfer radical polymerization*, ATRP) permite obtener polímeros y copolímeros de baja polidispersidad y con estructuras bien definidas para una gran variedad de monómeros vinílicos.

Existen varios complejos de metales que funcionan efectivamente en la polimerización por radicales controlada. El mayor éxito se logró con compuestos de cobre y rutenio. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado rutas sintéticas para la preparación de nuevos complejos ciclometalados de rutenio(II) los cuales han sido aplicados con éxito en polimerización radicalica controlada/viviente. Estos catalizadores son muy eficientes en procesos ATRP, pero para desarrollar un sistema de iniciación de alta efectividad en base a ellos, es necesario entender el mecanismo de actuación.

Hasta el momento el mecanismo de iniciación en ATRP ha sido estudiado para complejos de cobre. Para la investigación y desarrollo de nuevos sistemas catalíticos basados en derivados de rutenio(II) es necesario crear un sistema catalítico de alta actividad y estudiar el mecanismo de iniciación.

Para esto, se realizaron estudios de interacción de compuestos de rutenio(II) con iniciadores, monómeros (estireno y metacrilato de metilo) y aditivos a diferentes condiciones de reacción. Los productos obtenidos se analizaron por métodos convencionales de caracterización (RMN, IR, M/S).

## INTRODUCCIÓN

Una de las tareas más importantes de la investigación en la química de los polímeros es el estudio de los mecanismos de síntesis de polímeros con composiciones, arquitecturas y funcionalidades bien definidas que permita obtener nuevos materiales, así como mejorar las características físico-mecánicas de los polímeros obtenidos con base en monómeros tradicionales.

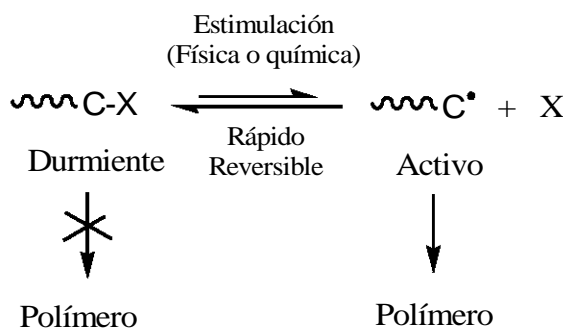
Por varias décadas, la polimerización por medio de un mecanismo de radicales libres ha sido el método más empleado en la industria para producir materiales poliméricos, ya que aplica a una gran cantidad de monómeros vinílicos. Las razones fundamentales de este hecho radican en la versatilidad de este tipo de reacciones, en la posibilidad de realizarlas en un amplio intervalo de temperatura (entre ambiente y 100 °C) y a los menores requerimientos de pureza necesarios, tanto en lo referente a monómeros como a iniciadores. Sin embargo, la principal limitación de este método es el pobre control sobre algunos de los elementos claves de las estructuras macromoleculares tales como el peso molecular del polímero, la polidispersidad, arquitectura y composición.

La polimerización iónica “viviente” (catiónica o aniónica, bajo ciertas condiciones de reacción) es una alternativa para solucionar el problema del mecanismo de polimerización por radicales libres. Este proceso provee una metodología para la síntesis de polímeros bien definidos con parámetros estructurales controlados debido a la ausencia de reacciones de terminación y transferencia de cadena. Sin embargo, la polimerización iónica viviente también presenta limitaciones, requiere condiciones de alta pureza, bajas temperaturas y solo se puede usar con un número limitado de monómeros.

A partir de 1995 surgió una nueva técnica diferente de los procesos ya existentes, que combina las ventajas de la polimerización por radicales libres y

las ventajas de la polimerización iónica viviente, sin las desventajas que presenta cada una de ellas. Este método de polimerización se conoce como polimerización radicalica controlada o “viviente” y es un método novedoso, el cual permite obtener polímeros y copolímeros en bloque de baja polidispersidad y con estructuras bien definidas.

Principalmente existen tres métodos para alcanzar condiciones “vivas” en polimerización radicalica: RAFT (*reversible addition fragmentation chain transfer*), ATRP (*atom transfer radical polymerization*) y NMP (*nitroxide mediated polymerization*). La estrategia es común para los tres métodos y se basa en el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una diminuta cantidad de radicales libres en crecimiento y una gran cantidad de especies durmientes.



Equilibrio entre especies durmientes y activas

Los átomos que pueden ser utilizados como especies durmientes son aquellos que presentan enlaces covalentes (C-X) tipo C-C, C-S, C-O, C-halógeno y C-metal. De esta manera se pueden polimerizar controladamente una gran variedad de familias de monómeros vinílicos, incluyendo estireno y sus derivados, metacrilatos, acrilatos, dienos, etc.

El método ATRP es uno de los más prometedores y se aplica a un gran número de monómeros vinílicos. Varios complejos de metales de transición funcionan

efectivamente como catalizadores en este proceso de polimerización, entre ellos complejos de rutenio, cobre, hierro, molibdeno, cobalto y níquel.

Hasta el momento el mayor éxito se ha logrado con compuestos de cobre y rutenio. Los desarrollos tecnológicos reportados en literatura sobre el mecanismo de iniciación en procesos ATRP esta bien entendido para complejos de cobre, no así para complejos de rutenio. Los sistemas catalíticos de ATRP son muy particulares, cada sistema requiere sus propios componentes, por eso, las reglas creadas para los complejos de cobre no necesariamente funcionan para procesos ATRP catalizados por complejos de rutenio.

Recientemente en el Instituto de Química en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales se desarrolló un nuevo método de síntesis de complejos ciclometalados de rutenio(II). Resultados preliminares de polimerización de estireno y metacrilato de metilo usando estos catalizadores en presencia de compuestos de aluminio como el  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  confirmaron su eficiencia. Sin embargo, para desarrollar un sistema de iniciación de alta efectividad en base a ellos es necesario entender su mecanismo de actuación.

Para la investigación y desarrollo de nuevos sistemas catalíticos basados en derivados de rutenio(II) es necesario desarrollar un sistema catalítico de alta actividad y estudiar el mecanismo de iniciación. Entender el mecanismo de estos catalizadores nos permitirá mejorar el desarrollo de procesos ATRP con nuevos complejos de rutenio(II).

En el primer capítulo de esta tesis se presenta una breve descripción de las diferentes técnicas empleadas para la síntesis de polímeros, así como sus ventajas y desventajas, enfocándonos principalmente a la técnica ATRP.

En el capítulo dos se explica la metodología para llevar a cabo el estudio y análisis del mecanismo de iniciación de polimerización de monómeros vinílicos (estireno y metacrilato de metilo) catalizados por complejos de rutenio(II).

El capítulo tres presenta la discusión de los resultados obtenidos al estudiar el mecanismo causado por los compuestos ciclometalados de rutenio(II) y por último se presentan las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos.

## OBJETIVOS

1. Estudiar el mecanismo de iniciación de la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) de los monómeros vinílicos: estireno y metacrilato de metilo causado por complejos ciclotmetalados de rutenio(II).
2. Comprobar el papel del  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  en la activación de reacciones ATRP.

## ANTECEDENTES

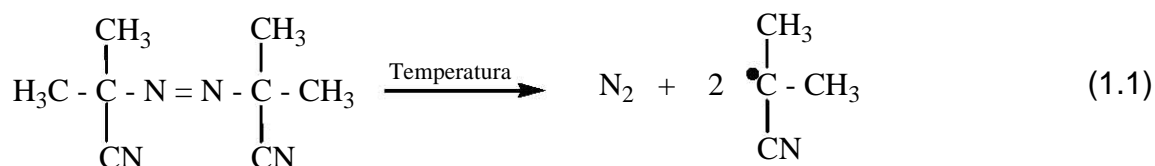
### 1.1. Polimerización vía radicales libres

La polimerización por medio de un mecanismo de radicales libres es el método más usado en la industria para producir materiales poliméricos, puesto que por este procedimiento se produce más del 50% de los mismos a escala mundial, ya que aplica para casi toda la familia de monómeros vinílicos.

La polimerización por radicales libres procede vía un mecanismo en cadena, el cual básicamente consiste de cuatro etapas<sup>1</sup>: (1) formación del centro activo (iniciación), (2) crecimiento de la cadena polimérica (propagación), (3) transferencia del centro activo de una cadena en crecimiento a otra molécula (monómero, disolvente, aditivo) creando un nuevo centro activo capaz de propagarse (transferencia de cadena) y (4) reacciones de recombinación radical-radical y reacciones de desproporción (terminación).

#### 1.1.1. Iniciación

Se considera que esta etapa involucra dos pasos, el primero es la producción del centro activo por disociación homolítica térmica de un iniciador en uno o más radicales activos primarios (Ecuación 1.1).



2,2'-Azobis(isobutironitrilo)



Esta disociación del iniciador (R-R) para formar los radicales activos ( $R^\bullet$ ) puede ser representada como se muestra en la Ecuación 1.2.



$k_d$  es la constante de velocidad de disociación. Esta constante mantiene una dependencia con la temperatura y esta dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k_d = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (1.3)$$

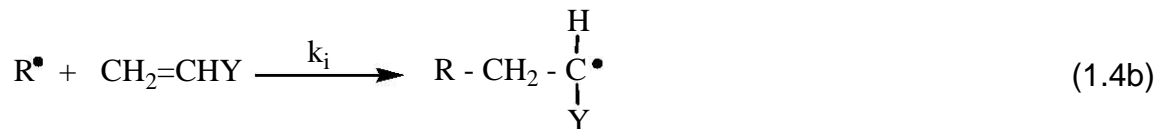
Donde  $E_a$  es la energía de activación para la disociación. Además de una dependencia fuerte con la temperatura, la constante de disociación para diferentes iniciadores varía con la naturaleza del disolvente usado en polimerización en disolución.<sup>2</sup>

Los iniciadores usados en polimerización por radicales libres incluyen un compuesto orgánico con un grupo lábil como compuestos azo (-N=N-) o con un enlace débil como los peróxidos (-O-O-). El enlace puede ser roto por calor o irradiación (por ejemplo irradiación ultravioleta o gamma).

La segunda parte de la etapa de iniciación consiste en la adición de este radical a la primera molécula de monómero para producir el radical propagante  $M_1^\bullet$ .



Donde M representa una molécula de monómero y  $k_i$  representa la constante de velocidad de iniciación (Ecuación 1.4a). Para la polimerización de derivados vinílicos ( $CH_2=CHY$ ), la Ecuación 1.4a toma la forma de:



Desde el punto de vista cinético, las dos reacciones que componen la iniciación presentan características muy diferentes. La formación de los radicales primarios

es un proceso lento mientras que la reacción de adición entre un radical, especie muy reactiva, y un doble enlace, con la consiguiente formación de un enlace  $\sigma$ , es una reacción exotérmica mucho más rápida. Esto supone que la etapa determinante de la velocidad global de iniciación sea de disociación del iniciador.

### 1.1.2. Propagación

La propagación consiste en el crecimiento de la cadena a partir del radical propagante  $M_1^\bullet$ , por la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero. Al adicionarse la molécula de monómero al radical, esta nueva molécula no pierde su identidad de radical, en términos generales se puede representar de la siguiente forma:

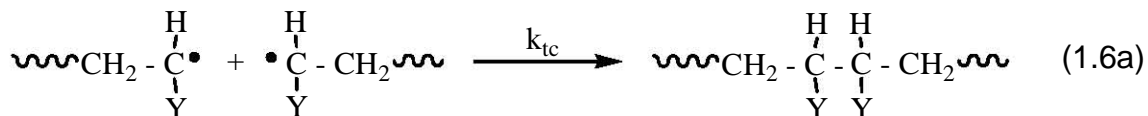


La constante  $k_p$  es de segundo orden y presenta por lo general un valor muy alto ( $10^2$ - $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), debido a la gran rapidez con que se genera el crecimiento de la cadena. Existen evidencias experimentales que indican que aunque la reactividad del radical depende del tamaño molecular, el efecto es prácticamente despreciable una vez que la cadena está constituida por cuatro o más unidades de monómero. Esta simplificación permite introducir una única constante de velocidad de propagación  $k_p$  con independencia del tamaño del radical en crecimiento.

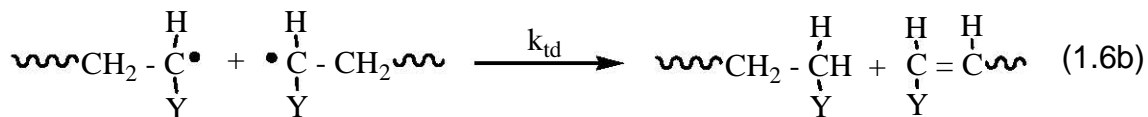
### 1.1.3. Terminación

La última etapa que se tiene es la terminación que tiene lugar con la extinción de los radicales. Esta se puede dar por dos vías: acoplamiento y desproporción.

La combinación se da cuando dos radicales reaccionan entre si por acoplamiento.



La desproporción se debe a que un hidrógeno es transferido de una cadena radical a otra, dando como resultado dos moléculas de polímero, una saturada y otra no saturada.



El mecanismo de terminación se puede expresar de la siguiente forma general:



Donde  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  son las constantes de terminación por acoplamiento y desproporción, respectivamente y se consideran de segundo orden.

#### 1.1.4. Transferencia de cadena

La otra forma de terminar con la actividad de una cadena en crecimiento es la llamada transferencia de cadena, en la que la especie propagante  $M_n^\bullet$  reacciona con una molécula AX (monómero, iniciador, polímero, disolvente, impurezas u otros agentes) existente en el medio para formar una molécula de polímero  $P_n$  y un nuevo radical  $A^\bullet$ .



Dos efectos importantes se desprenden de estos procesos. Por un lado, afectan al peso molecular y la distribución de pesos moleculares. El segundo efecto tiene

que ver con el hecho de que la velocidad de polimerización puede verse afectada de varias maneras, dependiendo de la reactividad del nuevo radical formado.

El paso importante del proceso de polimerización se da en la propagación.<sup>3</sup> Para obtener una ecuación cinética que represente el proceso es necesario realizar algunas simplificaciones.

Primero, se asume que  $k_p$  y  $k_t$  son independientes del tamaño del radical. Conociendo que la velocidad con que el monómero desaparece es la misma en magnitud que la velocidad de polimerización, tenemos por lo tanto:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (1.9)$$

Al considerar que la cantidad de monómero consumido en la propagación es mucho mayor a la cantidad de monómero consumido en la iniciación, la ecuación se simplifica a:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad (1.10)$$

La velocidad de propagación y por lo tanto la velocidad de polimerización es la suma de muchos pasos de propagación individuales. Ya que la constante de velocidad para todas las etapas de propagación es la misma, se puede expresar la velocidad de polimerización por:

$$R_p = k_p [M^*][M] \quad (1.11)$$

Donde  $[M]$  es la concentración del monómero y  $[M^*]$  es la concentración total de todas las cadenas radicales desde  $M_1^*$  hasta la cadena más grande.

La Ecuación 1.11 no se puede usar directamente ya que contiene un término para la concentración de radicales y éste término es difícil de medir cuantitativamente, por lo que se asume que dicha concentración aumenta en un

inicio, pero inmediatamente tiende a ser constante y mantenerse en un equilibrio entre aparición y desaparición de radicales. Esto es equivalente a decir que la velocidad de iniciación  $R_i$  y la de terminación de radicales  $R_t$  son iguales.

$$R_i = R_t = 2k_t[M^*]^2 \quad (1.12)$$

Despejando  $[M^*]$  y sustituyendo en la Ecuación 1.11, quitamos el término de concentración de radicales.

$$R_p = k_p [M] \frac{R_i^{1/2}}{2k_t} \quad (1.13)$$

Con la Ecuación 1.13 podemos concluir que la relación entre la velocidad de iniciación y la velocidad de polimerización no es lineal y la relación con la concentración de monómero es directa. Este comportamiento es una consecuencia de las reacciones de terminación bimolecular entre radicales.

### 1.1.5. Ventajas y desventajas

Las ventajas de este método son las siguientes: es barato, versátil y puede ser empleado para la polimerización de casi toda la familia de monómeros vinílicos bajo condiciones de reacción suaves, requiere la ausencia de oxígeno pero es tolerante al agua lo cual permite el desarrollo de técnicas de emulsión y suspensión en un amplio intervalo de temperatura (entre temperatura ambiente y 100° C) y a los menores requerimientos de pureza necesarios, tanto en lo referente a monómeros como iniciadores. Además, muchos monómeros pueden fácilmente copolimerizar vía este proceso radical.

La principal limitación de este método es el pobre control sobre algunos de los elementos claves de las estructuras macromoleculares tales como el peso molecular del polímero, la polidispersidad, arquitectura y composición,<sup>4</sup> además los copolímeros se forman al azar y no es posible obtenerlos con estructuras bien definidas, es decir en bloque. Esto se debe a que la velocidad de iniciación

es mucho más lenta que la propagación y a las reacciones de transferencia y terminación de cadena, las cuales siempre se presentan en el proceso.

## 1.2. Polimerización iónica

La polimerización iónica sigue los mismos pasos básicos de crecimiento de cadena que la polimerización por radicales libres (iniciación, propagación y terminación). Sin embargo, hay algunas importantes diferencias.

Cuando se habla de una polimerización iónica se hace referencia a aquellas en las que la parte encargada del crecimiento de la cadena polimérica está formada por grupos orgánicos iónicos, en el caso de la polimerización aniónica los centros de propagación son carbaniones y en la catiónica son carbocationes.

A diferencia de la polimerización vía radicales libres, en la etapa de terminación de una polimerización iónica no es posible la terminación por acoplamiento debido a sus cargas. Lo que se presenta regularmente es la reacción unimolecular de una cadena con su contracción, o una reacción de transferencia generando especies poco reactivas para continuar propagándose, o bien la terminación de las cadenas es el resultado de reacciones con impurezas.

Puesto que la energía de activación para la polimerización iónica es relativamente baja y positiva, estas reacciones deben tener lugar a temperaturas muy bajas.<sup>5</sup> La energía de activación varía bastante dependiendo del disolvente empleado en la polimerización, como en el caso de la polimerización aniónica. Así, la energía de activación en el sistema estireno-naftaleno de sodio es 37.6 kJ/mol en dioxano y 4.2 en tetrahidrofurano.<sup>3</sup>

La polimerización aniónica de estireno iniciada por compuestos de alquil-litio es una metodología muy versátil para la preparación de macromoléculas con estructuras bien definidas (Figura 1.1).<sup>6</sup>

La iniciación procede por adición del alquil litio al monómero.

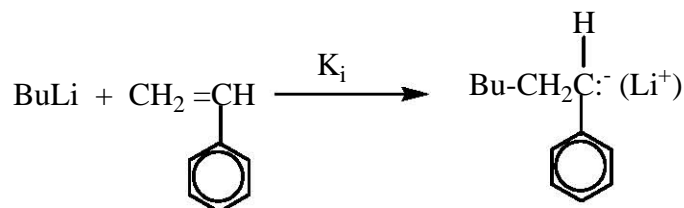
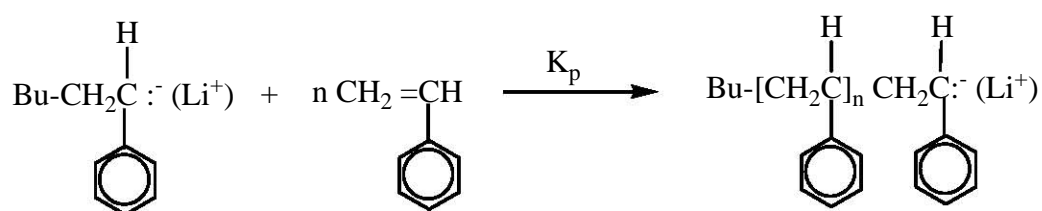
**Iniciación****Propagación**

Figura 1.1. Mecanismo de polimerización aniónica de estireno iniciada por BuLi.

Con esta técnica es posible sintetizar compuestos macromoleculares con control de un amplio rango de parámetros estructurales incluyendo el peso molecular, distribución de peso molecular, composición y microestructura.

**1.2.1. Ventajas y desventajas**

A diferencia de la polimerización vía radicales libres la polimerización iónica "viviente" no contiene reacciones de terminación y transferencia de cadena. Tal polimerización provee metodologías versátiles para la preparación de polímeros con el control de las principales variables estructurales que afectan las propiedades del polímero.

Cuando la velocidad de iniciación es más rápida o al menos comparable a la velocidad de propagación, todas las cadenas inician su crecimiento simultáneamente y el peso molecular del polímero incrementa linealmente con la conversión. Los polímeros obtenidos se caracterizan por distribuciones de pesos

moleculares muy angostas, alrededor de 1.1. Debido a que los centros activos permanecen “vivos” y en el mismo lugar durante todo el proceso, permite sintetizar copolímeros en bloque por el cambio de monómero.<sup>7</sup>

Sin embargo, la polimerización iónica presenta varios inconvenientes, como: (a) requieren rigurosas condiciones de reacción, la total exclusión de agua, oxígeno e incluyendo el uso de reactivos ultrapuros debido a que este tipo de polimerización es tan susceptible a impurezas que pueden llegar a neutralizar al catalizador, (b) la polimerización iónica presenta velocidades de reacción extremadamente altas y la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas (cerca de 0° C o bajo cero) y finalmente, (c) solo un número limitado de monómeros puede ser polimerizado por esta técnica.<sup>4</sup>

### 1.3. Polimerización radicalica controlada

La polimerización controlada o “viviente” vía radicales libres es un método novedoso que se ha desarrollado en los últimos años de manera intensiva.<sup>8,9</sup> El atractivo de su investigación y desarrollo radica en el control sobre algunos de los elementos claves de las estructuras macromoleculares tales como el peso molecular del polímero, la polidispersidad, arquitectura y composición de manera similar a la obtenida con las técnicas de polimerización llamadas vivientes (aniónica, catiónica, coordinación) y con la añadidura de tener sus propias ventajas en síntesis, lo cual tiene una fuerte repercusión económica en los procesos industriales.

Principalmente existen tres métodos para alcanzar condiciones “vivientes” en polimerización radicalica: RAFT (*reversible addition fragmentation chain transfer*), ATRP (*atom transfer radical polymerization*) y NMP (*nitroxide mediated polymerization*), pero todos se basan en el mismo principio.



Estos métodos están basados en el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una diminuta cantidad de radicales libres en crecimiento y una gran cantidad de especies durmientes.

Características típicas de una polimerización controlada o viviente.<sup>10</sup>

- 1) El intercambio entre especies activas y durmientes permite el bajo, pero simultáneo crecimiento de todas las cadenas mientras mantiene la concentración de radicales bastante baja, minimizando la etapa de terminación. Este intercambio también permite la iniciación cuantitativa necesaria para construir polímeros con arquitectura y funcionalidades especiales. También, el dinamismo y la rapidez del establecimiento del equilibrio permiten llevar a cabo la propagación por igual para todas las especies radicáticas, tanto durmientes como activas, esto tiene como consecuencia cadenas con una longitud casi uniforme.
- 2) La baja concentración de especies activas, o bien, el desplazamiento del equilibrio al estado durmiente disminuye significativamente la concentración de radicales libres y las reacciones de terminación bimolecular en el sistema, conduciendo a una polimerización radical que se comporta como un sistema viviente.

Las especies durmientes son radicales atrapados de manera reversible. Cuando los centros activos están durmiendo no participan en ninguna de las reacciones, incluido el crecimiento de la cadena; sin embargo, éstos pueden regresar fácilmente a su estado activo de radicales libres, rompiendo el enlace C-X por medio de la estimulación física (con calor) o química (con la formación de un complejo de metal como catalizador) como se muestra a continuación en la Figura 1.2.

Los átomos que pueden ser utilizados como especies durmientes son aquellos que presentan enlaces covalentes tipo C-C, C-S, C-O, C-halógeno y C-metal.

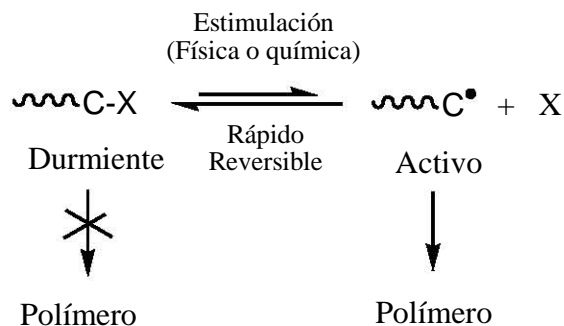


Figura 1.2. Equilibrio entre especies durmientes y activas.

De esta manera se puede polimerizar controladamente una gran variedad de familias de monómeros vinílicos, incluyendo estireno y sus derivados, metacrilatos, acrilatos, dienos, etc.

### 1.3.1. Transferencia de cadena por fragmentación-adición reversible.

#### *(Reversible addition fragmentation chain transfer, RAFT)*

El proceso de transferencia de cadena por adición-fragmentación (addition-fragmentation chain transfer, AFCT) en polimerización por radicales libres es eficaz para el control del peso molecular, estructura y funcionalidad de los polímeros. Este proceso es inducido por la adición de compuestos orgánicos simples llamados agentes de transferencia de cadena (Figura 1.3).

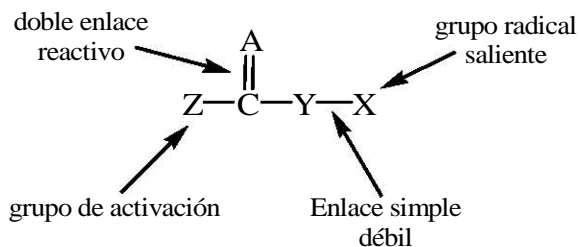


Figura 1.3. Estructura general de agentes de transferencia de cadena.

El mecanismo general del proceso AFCT mostrado en la figura 1.4 se considera una herramienta útil para la formación de enlaces carbono-carbono, en el cual el radical en propagación se adiciona al agente de transferencia (etapa de adición),

posteriormente se lleva a cabo la salida del grupo radical (fragmentación) y finalmente, el radical  $X^\bullet$  reinicia la propagación del radical por reacción con el monómero.

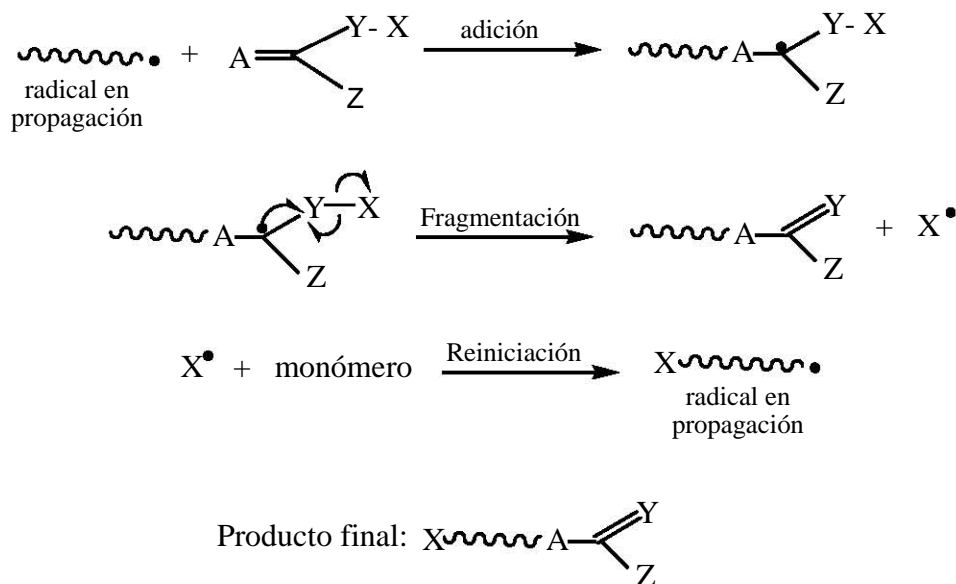


Figura 1.4. Mecanismo del proceso AFCT y estructura final del polímero.

Este concepto de formación de enlace carbono-carbono por adición-fragmentación radical tiene sus orígenes con el trabajo original de Lewis y colaboradores, quienes reportaron la alilación de aldehídos utilizando este proceso.<sup>11</sup> Estos conceptos básicos de adición-fragmentación radical, posteriormente fueron aplicados a polimerización por radicales libres.

Como una extensión del concepto adición-fragmentación, este mecanismo fue previsto para operar por adición-fragmentación reversible de transferencia de cadena, y representa un nuevo proceso para alcanzar una polimerización radicalica controlada.

Los compuestos orgánicos simples conteniendo el grupo tioéster ( $S=C-S$ ), son muy efectivos y versátiles como agentes reguladores (agentes RAFT) para alcanzar una polimerización viviente del tipo transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible.<sup>12,13</sup>

Ejemplos representativos de estos agentes son mostrados en la Figura 1.5.

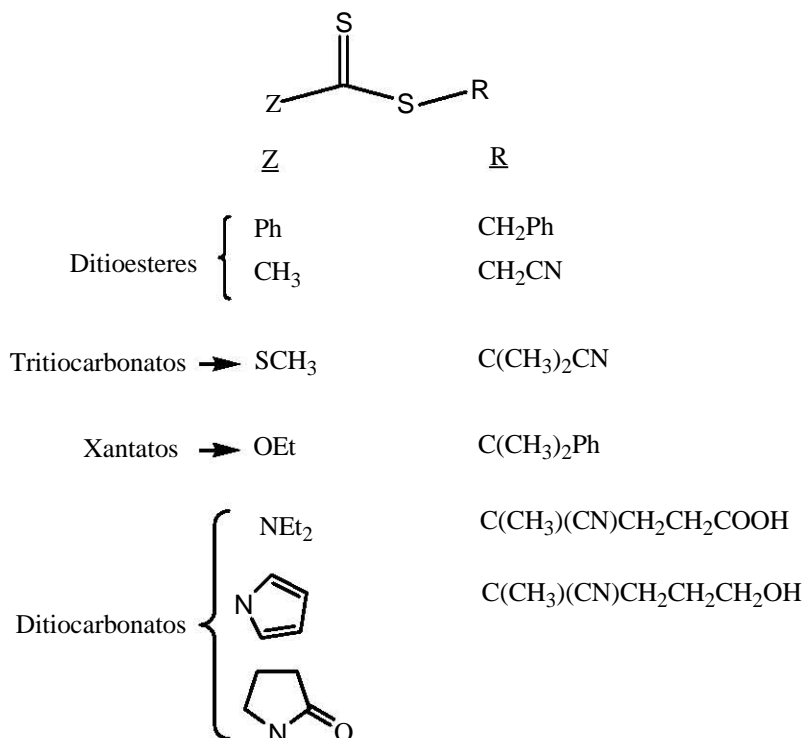


Figura 1.5. Ejemplos de las diferentes clases de agentes RAFT.

La polimerización es realizada añadiendo una cantidad adecuada de un agente RAFT apropiado a una mezcla de polimerización por radicales libres convencional y se obtiene polímeros de longitud de cadena predeterminada y estrecha polidispersidad. Los índices de polidispersidad que se obtienen son de aproximadamente 1.1, dependiendo de las condiciones bajo las que se lleva a cabo la reacción.

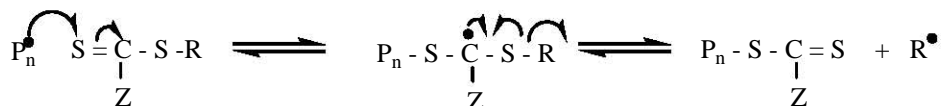
Este mecanismo de polimerización envuelve una serie de etapas de adición-fragmentación como se observa en la Figura 1.6. Similar a la polimerización por radicales libres, la iniciación por descomposición de un iniciador conduce a la formación de cadenas en propagación.

En la etapa de iniciación, se da la adición de un radical en propagación ( $P_n^\bullet$ ) a el agente RAFT [ $S=C(Z)SR$ ], seguida de la fragmentación del radical intermedio dando lugar a un agente RAFT polimérico y un nuevo radical ( $R^\bullet$ ).

*Iniciación y propagación*



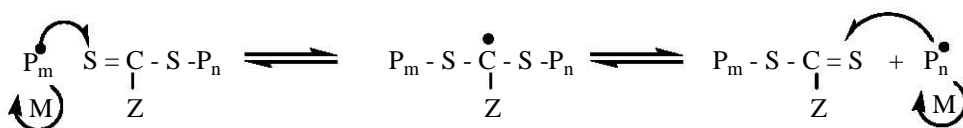
*Adición a agentes RAFT*



*Reiniciación*



*Equilibración de cadena por fragmentación-adición reversible*



*En general*

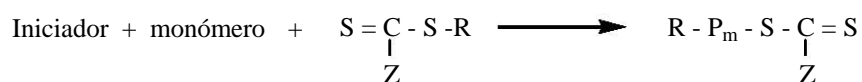


Figura 1.6. Mecanismo de polimerización RAFT con compuestos azufrados tipo [ $S=C(Z)SR$ ].

El radical ( $R^\bullet$ ) reinicia la polimerización por reacción con el monómero formando un nuevo radical en propagación ( $P_m^\bullet$ ). En presencia del monómero, el equilibrio entre la especie activa en propagación ( $P_n^\bullet$  y  $P_m^\bullet$ ) y el compuesto durmiente polimérico RAFT, proporciona una probabilidad de crecimiento igual para todas las cadenas en propagación. Esta característica de los procesos RAFT conduce a la producción de polímeros con estrechas polidispersidades.

Esta técnica ofrece la misma conveniencia y versatilidad que una polimerización por radicales libres ya que es aplicable a la misma gama de monómeros, disolventes, grupos funcionales y condiciones de reacción.<sup>4</sup>

### 1.3.2. Polimerización mediada por nitróxidos (*Nitroxide mediated polymerization, NMP*)

El desarrollo de esta técnica fue iniciada por M. Georges<sup>14</sup> en 1993 y surge de la idea principal de generar un mecanismo químico en la polimerización que asemeje a una polimerización viva. Esto se logra al introducir una especie química denominada nitróxido al mecanismo de polimerización de radicales libres convencional.<sup>15,16</sup>

El nitróxido es introducido junto con las otras especies químicas tales como monómeros, iniciadores, etc., en el medio de polimerización provocando una reacción con una terminación reversible. Este enlace reversible favorece en principio el que exista una baja concentración de cadenas con radicales libres en crecimiento evitando que se puedan generar los mecanismos de terminación por desproporción, combinación y transferencia de cadena.<sup>17,18</sup>

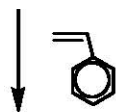
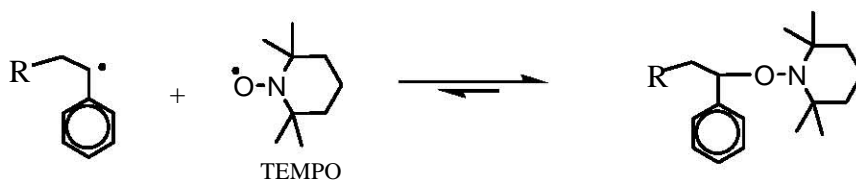
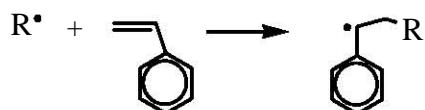
La técnica NMP utiliza iniciadores convencionales usados en polimerización por radicales libres para comenzar la polimerización pero contando con la presencia de radicales nitróxido, o también se puede comenzar por medio de iniciadores unimoleculares, las llamadas alcoxiaminas, las cuales se descomponen con un rompimiento homolítico en un radical estable nitróxido y un radical que permita la iniciación de la polimerización.

La terminación reversible de las cadenas poliméricas en crecimiento es la etapa clave para reducir la concentración total de las cadenas radicales en propagación. Cuando la concentración de estas cadenas terminales reactivas es extremadamente baja, las reacciones de terminación son minimizadas.

La Figura 1.7 ilustra el mecanismo de polimerización de estireno (St), usando una estructura de radical generalizada (R-R) y TEMPO (2,2,6,6-oxi tetrametilpiperidinil) como mediador. Cabe mencionar que TEMPO sólo puede ser usado para la polimerización de estireno a temperaturas relativamente altas

(>120° C), a temperaturas menores actúa como un inhibidor en la polimerización, previniendo el crecimiento de la cadena, ya que el enlace formado C-O es demasiado estable.<sup>19</sup>

### Iniciación



### Polimerización

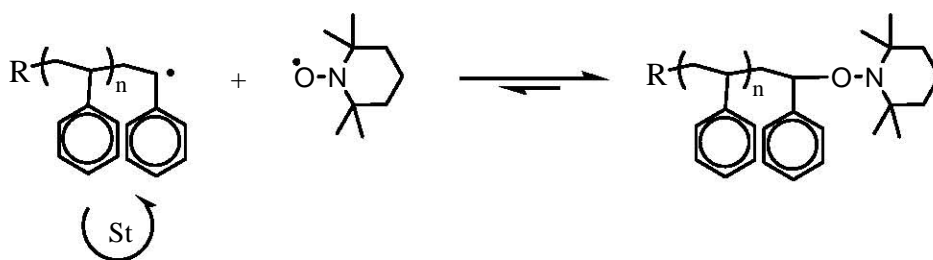


Figura 1.7. Mecanismo de polimerización de estireno mediado por TEMPO.

El descubrimiento de nitróxidos como mediadores en polimerización radical se origina de los trabajos pioneros de Solomon, Rizzardo y Moad.<sup>20</sup>

Recientemente, se ha estado trabajando en el desarrollo de radicales mediadores que presenten una velocidad de polimerización mayor; es decir, un equilibrio más rápido entre la especie activa y la especie durmiente (el radical acoplado al nitróxido).

A continuación en la Figura 1.8 se muestran algunos mediadores que han sido empleados en polimerización radical libre viviente.<sup>21-23</sup>

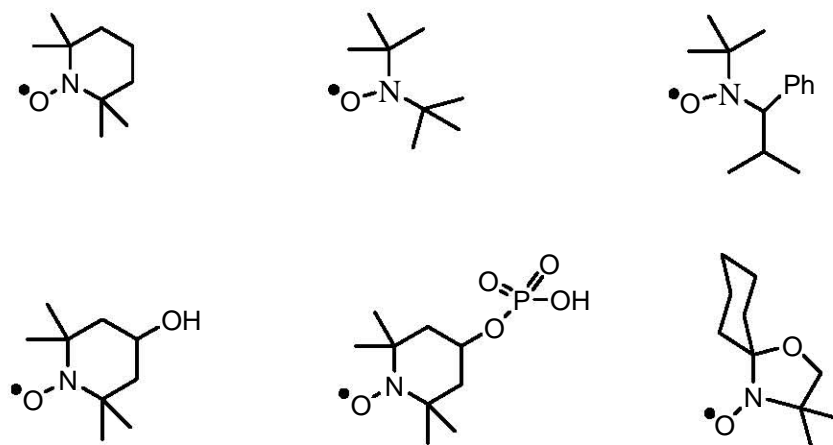


Figura 1.8. Estructuras de nitroxidos empleados en NMP.

### 1.3.3. Polimerización radicalica por transferencia de átomos (*Atom transfer radical polymerization, ATRP*)

Uno de los más exitosos sistemas de polimerización radicalica controlada/viviente, es la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP), reportada en 1995 por Sawamoto<sup>24</sup> y Matyjaszewski.<sup>25</sup> Desde entonces el método ATRP ha surgido como una poderosa herramienta que conduce a una polimerización radical controlada/viviente.<sup>26</sup>

El método ATRP se aplica a un gran número de monómeros vinílicos, es un método de polimerización radicalica controlada que permite la síntesis de polímeros con pesos moleculares predecibles, baja polidespersidad y con estructuras bien definidas, usando condiciones de polimerización por radicales libres.

La polimerización radicalica por transferencia de átomos, se origina de la etapa de transferencia de átomo, la cual es la clave elemental responsable de la reacción para el crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas. Esta técnica



tiene su fundamento en la adición radical por transferencia de átomo (ATRA, por sus siglas en inglés) el cual fija como objetivo la formación de aductos de halogenuros de alquilo y alquenos en una proporción 1:1, también catalizados por complejos de metal de transición. El proceso ATRA es una modificación de la reacción de adición Kharasch la cual usualmente ocurre en presencia de luz o iniciadores radicales convencionales.

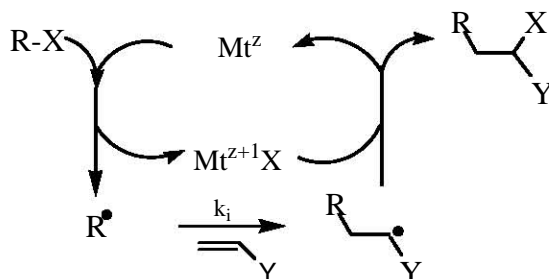


Figura 1.9. ATRA (Atom transfer radical addition).

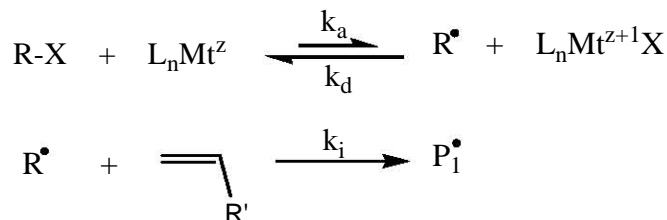
La técnica ATRA<sup>25</sup> se realiza de la siguiente manera: inicialmente, las especies del metal de transición,  $Mt^z$ , sustraen el átomo de halógeno X de un halogenuro orgánico,  $R-X$ , para formar las especies oxidadas  $Mt^{z+1}X$  y el radical  $R^\bullet$ . En el siguiente paso, el radical  $R^\bullet$  reacciona con un alqueno, al cual denominamos M, formando las especies radicales intermediarias  $R-M^\bullet$ . La reacción entre  $Mt^{z+1}X$  y  $R-M^\bullet$  da como resultado el producto  $R-M-X$ , y regenera las especies del metal de transición reducidas,  $Mt^z$ , las cuales reaccionan más adelante con  $R-X$  y promueven un nuevo ciclo redox (ver Figura 1.9).

Si los halogenuros poliméricos son lo suficientemente reactivos y el monómero está en exceso, es posible llevar a cabo una polimerización radical controlada/viviente.

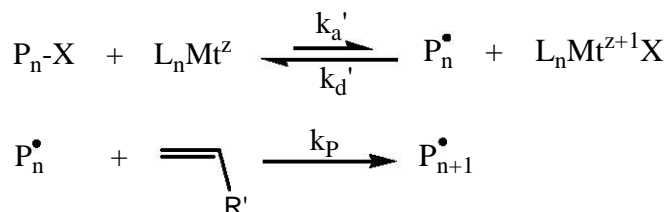
Los factores claves para estas reacciones son la baja concentración de las especies radicales intermediarias a un tiempo dado y su rápida pero reversible transformación a especies durmientes antes de sufrir la sucesiva adición a los monómeros.

El ciclo catalítico en ATRP<sup>27</sup> involucra un intercambio reversible entre dos estados de oxidación de un complejo de metal de transición, como se muestra en la Figura 1.10.

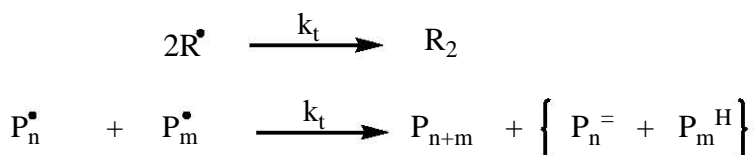
**Iniciación**



**Propagación**



**Terminación**




R-X = Iniciador; R<sup>•</sup> = Radical; P<sub>n</sub><sup>•</sup> = Radical en propagación  
 P<sub>n</sub>X = Cadena durmiente; L<sub>n</sub> = Ligante  
 Mt<sup>z</sup> = Metal en estado de oxidación z  
 R<sub>2</sub>, P<sub>n+m</sub> = Cadenas durmientes generadas por acoplamiento.  
 P<sub>n</sub><sup>=</sup> + P<sub>m</sub><sup>H</sup> = Cadenas durmientes generadas por desproporción.  
 = Monómero vinílico

Figura 1.10. Mecanismo propuesto para ATRP causado por complejos de metal de transición.

El proceso de iniciación comienza con la activación (rompimiento homolítico) del enlace carbono-halógeno del iniciador (R-X) por el complejo de metal de transición en el estado de oxidación bajo (L<sub>n</sub>Mt<sup>z</sup>) generando un radical alquilo (R<sup>•</sup>) y un compuesto metálico oxidado (L<sub>n</sub>Mt<sup>z+1</sup>X). Se propone que el centro metálico se somete a una reacción redox reversible vía interacción con los

halógenos terminales. Este proceso ocurre con una constante de velocidad de activación,  $k_{act}$  y desactivación  $k_{deact}$ .

Los radicales formados pueden iniciar la polimerización añadiéndose a través de la adición al doble enlace de un monómero vinílico ( $k_i$ ). Las cadenas poliméricas crecen por la adición de los radicales intermedios a los monómeros de una manera similar a la polimerización radical convencional, con la constante de propagación  $k_p$ .

Reacciones de terminación ( $k_t$ ) también ocurren en este proceso, principalmente a través de acoplamiento radical y desproporción; sin embargo, en un proceso ATRP bien controlado, no más que un pequeño porcentaje de las cadenas poliméricas experimenta terminación. Típicamente, no más del 5% del total de cadenas poliméricas en crecimiento terminan durante la etapa inicial, corta y no estacionaria de la polimerización. Este proceso genera complejos metálicos oxidados,  $L_nMt^{z+1}X$ , como radicales persistentes reduciendo la concentración estacionaria de radicales en crecimiento y de esta forma minimiza la contribución de terminación.

Una exitosa técnica tendría no solo una pequeña contribución de cadenas terminadas, también un uniforme crecimiento de todas las cadenas, el cual es logrado por medio de una rápida iniciación y rápida desactivación reversible.

El método ATRP fue desarrollada diseñando un catalizador apropiado (compuesto de metal de transición y ligantes), usando un iniciador con la estructura conveniente y ajustando las condiciones de polimerización de tal manera que los pesos moleculares incrementen linealmente con la conversión y las polidispersidades sean típicas de un proceso viviente. Esto nos conduce a un control impredente sobre la topología de la cadena (estrella, peine, ramificado, etc.), la composición (en bloque, gradiente, alternado, etc.) y la terminación funcional para un gran intervalo de monómeros polimerizables radicalmente.

Una variedad de complejos de metal de transición han sido estudiados como catalizadores, entre ellos complejos del grupo 6: molibdeno (Mo),<sup>28</sup> y cromo (Cr),<sup>29</sup> grupo 7: renio (Re),<sup>30</sup> grupo 8: rutenio (Ru),<sup>26,31,32</sup> y hierro (Fe),<sup>33</sup> grupo 9: rodio (Rh),<sup>34</sup> Grupo 10: níquel (Ni)<sup>35</sup> y del grupo 11: cobre (Cu).<sup>27</sup> Hasta el momento el mayor éxito se logró con complejos de cobre y rutenio.

### 1.3.3.1. Proceso ATRP mediado por complejos de cobre.

El componente más importante de ATRP es el catalizador. Es la clave de la polimerización ya que determina la posición del equilibrio de transferencia de átomo y la dinámica de intercambio entre la especie durmiente y la activa. Hay varios requisitos previos para un catalizador de metal de transición eficiente:

- 1.- El centro metálico debe tener al menos dos estados de oxidación fácilmente accesibles, por ejemplo para el caso de rutenio y cobre:  $Ru^{II}/Ru^{III}$  o bien  $Cu^I/Cu^{II}$ .
- 2.- El centro metálico debe tener una razonable afinidad hacia un halógeno.
- 3.- La esfera de coordinación alrededor del metal debe ser expandible sobre la oxidación para selectivamente acomodar un halógeno.
- 4.- El metal de transición oxidado debe rápidamente desactivar las cadenas poliméricas en propagación para formar las especies durmientes.

Uno de los sistemas ATRP ampliamente estudiado es el mediado por complejos de cobre, los cuales cumplen con los requisitos mencionados previamente. Los catalizadores de cobre son superiores en ATRP en términos de versatilidad y costos comparados con otros complejos de metal de transición. Según SciFinder Scholar más del 80% de publicaciones de ATRP emplean sistemas basados en cobre.

Una gran variedad de monómeros vinílicos han sido exitosamente polimerizados usando sistemas ATRP mediados por complejos de cobre.<sup>4</sup> Sin embargo, recientemente nuestro grupo de trabajo ha aplicado complejos ciclometalados de rutenio(II) en sistemas ATRP obteniendo excelentes resultados.

A continuación en la Figura 1.11 se muestran algunos de los complejos de cobre usados en la polimerización de monómeros vinílicos.

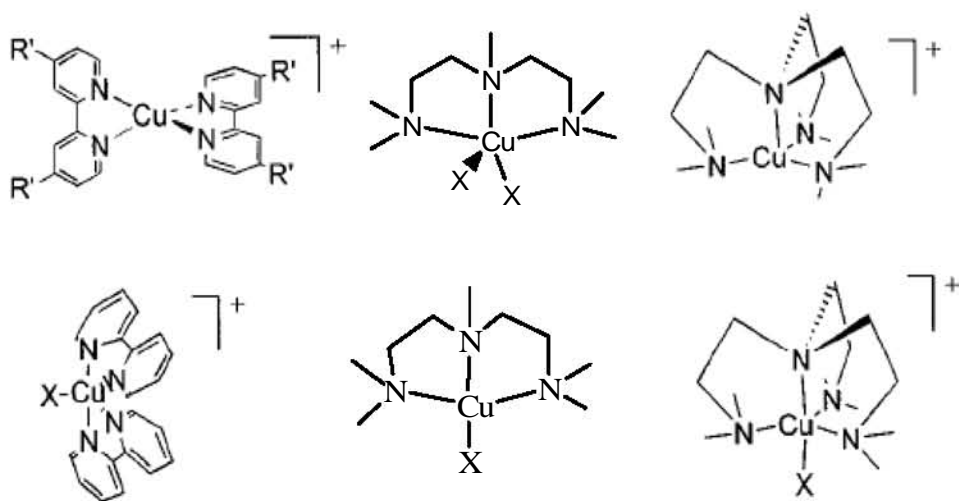


Figura 1.11. Complejos de cobre usados como catalizadores en procesos ATRP.

Actualmente el mecanismo de iniciación está entendido para procesos de ATRP causados por complejos de cobre, no así para derivados de rutenio, del cual aún no existen estudios sistemáticos bien definidos que nos indique que el mecanismo descrito aplique a compuestos de rutenio.

### 1.3.3.2. Sistemas ATRP causado por complejos de rutenio(II)

La polimerización del metacrilato de metilo catalizada por complejos de rutenio fue primeramente reportada por Sawamoto<sup>24</sup> y colaboradores en 1995.

Uno de los primeros complejos de rutenio que demostraron que conducían a una polimerización controlada fue el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . La polimerización fue llevada a cabo usando tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) como iniciador y adicionalmente fue utilizado un ácido de Lewis:  $[\text{MeAl}(\text{ODBP})_2]$  (ODBP: 2,6-di-*tert*-butilfenoxido) como activador. La reacción se realizó a  $60^\circ\text{C}$  usando tolueno como disolvente. En ausencia del ácido de Lewis no fue observada polimerización.

Con los datos de polimerización obtenidos se obtuvo una gráfica semilogarítmica lineal de conversión vs. tiempo, lo cual indica un número constante de cadenas en propagación. Los pesos moleculares incrementaron linealmente con la conversión del monómero inicialmente, pero posteriormente se desviaron del valor teórico a altas conversiones. Las polidispersidades fueron de aproximadamente 1.3.

Polimerizaciones más controladas fueron obtenidas usando  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]/\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  y  $\alpha$ -haloesteres (por ejemplo 2-bromo isobutirato de etilo) como iniciador. Este sistema catalítico dio muy estrechas polidispersidades ( $M_w/M_n < 1.1$ ) y pesos moleculares controlados con precisión.

En general, Sawamoto y colaboradores proponen que estos sistemas de polimerización radical viviente proceden vía el rompimiento homolítico y reversible del enlace carbono-halógeno (del iniciador), causado por los complejos de rutenio, el cual actúa como un portador del átomo de halógeno en un proceso redox reversible.<sup>31</sup> Esto se lleva a cabo en presencia de compuestos de aluminio como se observa en la Figura 1.12.

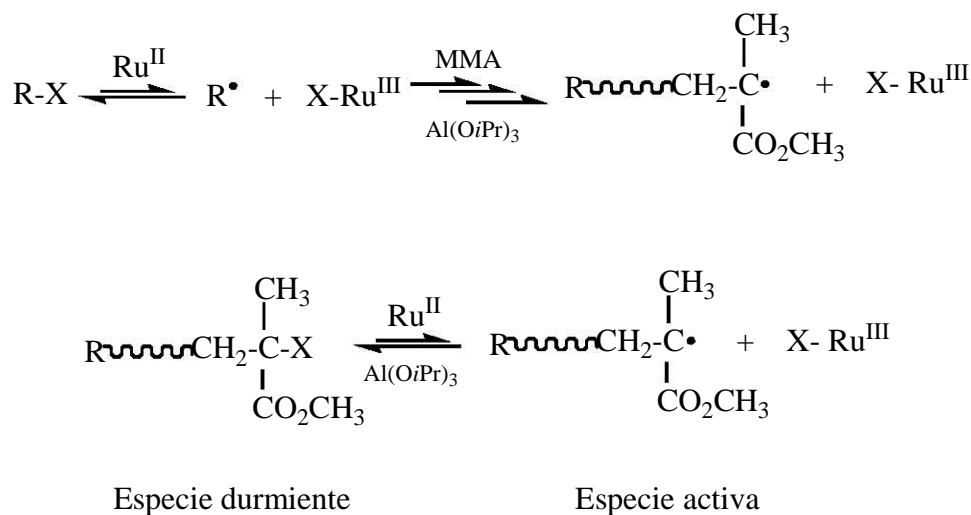


Figura 1.12. Mecanismo propuesto para ATRP de metacrilato de metilo causado por complejos de rutenio(II).

Según los estudios mecanísticos detallados de las reacciones ATRP, el paso clave implica la formación de un radical intermedio transitorio y un radical más estable (persistente). Se ha propuesto que el radical reactivo sea confinado dentro de la esfera de coordinación de la especie de rutenio(III). Sin embargo, la caracterización de la especie de rutenio(III) en disolución o en el estado sólido ha resultado ser difícil.<sup>36</sup>

Posteriormente, F. Simal y colaboradores reportaron la actividad catalítica en ATRP de nuevos catalizadores basados en rutenio del tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})(\text{PR}_3)]$ , donde  $\text{PR}_3$ :  $\text{PPhCy}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$  (Cy: ciclohexilo; p-cimeno: 4-isopropil tolueno) en ausencia de ácidos de Lewis.<sup>32</sup> El metacrilato de metilo fue elegido como sustrato modelo, usando como iniciador el 2-bromo-2-metilpropionato de etilo en presencia de varios complejos  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})(\text{PR}_3)]$  a 85° C. Los cuales presentan alta actividad catalítica y alto control en los procesos de polimerización, con polidispersidades de 1.1.

A continuación en la Figura 1.13 se muestran algunos complejos de rutenio(II) usados como catalizadores.

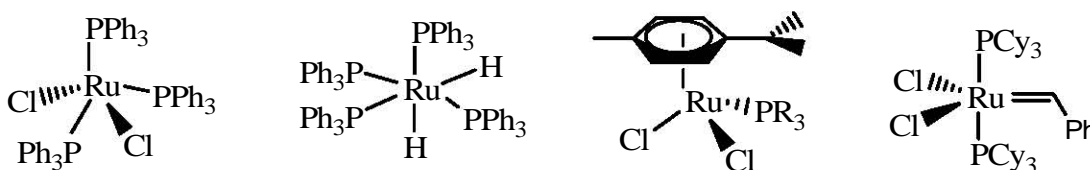


Figura 1.13. Complejos de rutenio usados como catalizadores en procesos ATRP.

Recientemente en el Instituto de Química en colaboración con el Instituto de Investigaciones de Materiales se desarrolló un nuevo método de síntesis de complejos ciclometalados de rutenio(II). Estos complejos muestran potenciales redox bajos. Resultados preliminares de polimerización usando algunos de estos complejos con estireno y metacrilato de metilo han confirmado su eficiencia, lo cual nos da esperanza de que estos tipos de complejos pueden ser usados

como catalizadores en procesos ATRP. Pero para desarrollar un sistema de iniciación de alta efectividad en base a estos complejos de rutenio(II) es necesario entender el mecanismo de actuación de los complejos.

En la Figura 1.14 se muestran algunos de estos complejos ciclometalados de rutenio(II).

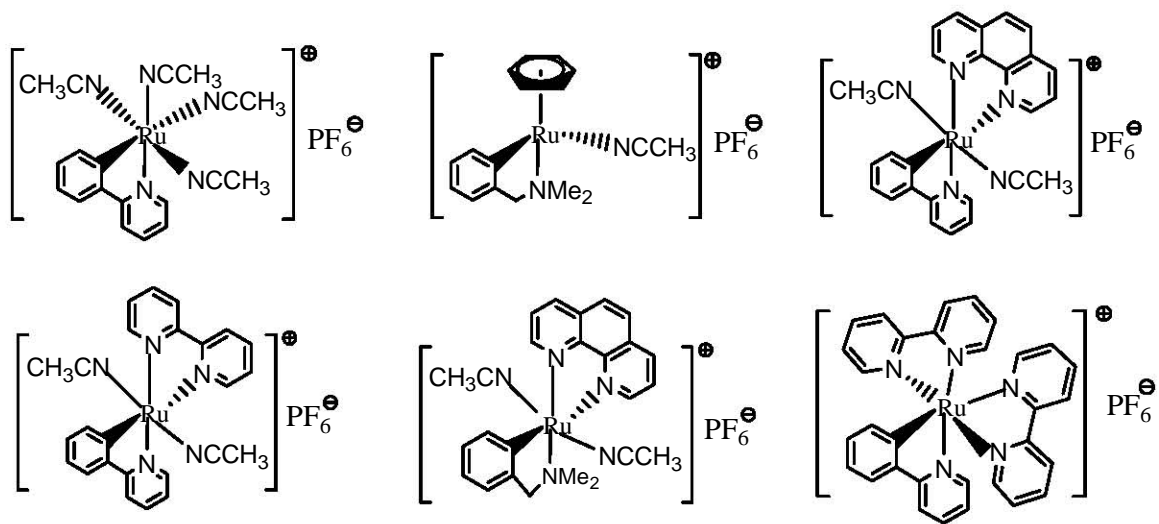


Figura 1.14. Complejos ciclometalados de rutenio(II) usados como catalizadores en ATRP.

#### 1.4. Diferencias estructurales y propiedades electrónicas de cobre y rutenio.

Hasta el momento el mecanismo de iniciación en procesos ATRP, como ya se mencionó anteriormente, esta entendido solamente para complejos de cobre. Este mecanismo posiblemente no se aplique a complejos de rutenio debido a su diferencia estructural y propiedades electrónicas distintas.

Para poder modificar los complejos es necesario crear un sistema catalítico de alta actividad y es muy importante estudiar el mecanismo de iniciación causado por complejos de rutenio(II) sintetizados usando reacciones modelos con caracterización y identificación de todos los productos obtenidos. Resolver este



problema nos permitirá mejorar el desarrollo de procesos de ATRP con nuevos complejos de rutenio(II).

A continuación se dan a conocer algunas diferencias en cuanto a estructuras y propiedades electrónicas que presentan el cobre y el rutenio que nos llevan a concluir que siguen mecanismos de iniciación de polimerización diferentes.

#### 1.4.1. Generalidades del rutenio

El rutenio pertenece a la segunda serie de transición,<sup>37</sup> se encuentra en el grupo VIIIA de la tabla periódica y posee una configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ .

Los estados de oxidación más representativos para este elemento son el 0, +2 y +3, mientras que las geometrías presentadas por los complejos de rutenio son diversas. Los complejos de rutenio(II) presentan una geometría generalmente de octaedro y son materiales diamagnéticos. Por otro lado los complejos de rutenio(III) poseen propiedades paramagnéticas y presentan en la mayoría de las veces geometrías octaédricas.

#### 1.4.2. Generalidades del cobre

El cobre es un elemento químico de número atómico 29 y símbolo Cu. Su configuración electrónica es  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ .

En la mayoría de sus compuestos presenta estados de oxidación bajos, la valencia más común es la de 2+ (cúprico), pero 1+ (cuproso) es también frecuente; la valencia 3+ ocurre sólo en unos cuantos compuestos inestables.<sup>38</sup>

El cobre es el primer elemento del subgrupo Ib de la tabla periódica. El bajo potencial de ionización del electrón  $4s^1$  da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre(I), o ion cuproso,  $\text{Cu}^+$ , y el cobre(II), o ion cúprico,  $\text{Cu}^{2+}$ , se forma sin dificultad por remoción de un electrón de la capa 3d. El cobre

se caracteriza por su baja actividad química. Se combina químicamente en alguno de sus posibles estados de valencia.

### 1.4.3. Diferencias en propiedades electrónicas

En esta sección se dan a conocer las diferencias en propiedades electrónicas tanto del cobre como del rutenio (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Propiedades electrónicas del rutenio y del cobre

| <b>Propiedades electrónicas</b>      | <b>Rutenio</b>                      | <b>Cobre</b>                         |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Valencia                             | 2,3,4,6,8                           | 1,2                                  |
| Electronegatividad                   | 2.2                                 | 1.9                                  |
| Radio covalente                      | 1.26                                | 1.38                                 |
| Radio iónico (estado de oxidación)   | 0.69(+3)                            | 0.69(+2)                             |
| Radio atómico                        | 1.34                                | 1.28                                 |
| Estructura atómica                   | [Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup> | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> |
| Potencial primero de ionización (eV) | 7.55                                | 7.77                                 |

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1. Reactivos y disolventes

Los reactivos 2-fenil-piridina, hexafluorofosfato de potasio, 2,2-bipiridina, tricloruro de rutenio(III), dimetilbencilamina, ciclohexadieno, tetracloruro de carbono, 2-bromoisobutirato de etilo, 2-bromoetilbenceno e isopropóxido de aluminio fueron obtenidos comercialmente en Aldrich Chemical Co y usados como fueron recibidos.

Los monómeros (estireno y metilmetacrilato) fueron adquiridos en Aldrich. Primero fueron destilados a vacío, para después ser lavados con una solución de hidróxido de sodio al 5% para remover el inhibidor y posteriormente fueron secados utilizando sulfato de magnesio por aproximadamente 12 horas antes de su polimerización.

El etanol absoluto, dietil éter anhidro (99.5%) y acetonitrilo anhidro (99.8%) se emplearon tal y como se recibieron de Aldrich Chemical Co. El metanol, diclorometano, acetonitrilo y tolueno (grado HPLC, Merck) fueron destilados bajo atmósfera inerte antes de usarse de acuerdo a las técnicas reportadas en la literatura.<sup>39</sup>

El diclorometano se destiló en un matraz bola con pentóxido de fósforo como agente desecante. El matraz se coloca en una canastilla calefactora, la cual se encuentra conectada a un reóstato, en la parte superior del matraz bola se acopla un colector equipado con dos llaves; una para cerrar el paso del disolvente del colector al matraz bola y otra para extraer el disolvente ya

destilado. En la parte superior del colector se le adapta un refrigerante y todo el procedimiento se realiza bajo atmósfera de nitrógeno.

El tolueno se destiló usando sodio metálico como agente desecante y benzofenona como indicador. El disolvente destilado se almacenó bajo atmósfera inerte.

El metanol se secó en un matraz bola en el que se coloca la cuarta parte del disolvente junto con el magnesio y un cristal de yodo, esto se realiza bajo atmósfera inerte y sin agitación. Posteriormente se le agrega el resto del disolvente a destilar y se procede a iniciar la agitación y el calentamiento. Para eliminar el contenido de oxígeno que contenga el disolvente el proceso se realiza bajo atmósfera de nitrógeno.

La síntesis de los catalizadores y las reacciones llevadas a cabo para el estudio del mecanismo de reacción se realizaron empleando las técnicas de Schlenk<sup>40</sup> y bajo atmósfera de nitrógeno.

La síntesis del dímero  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>41</sup>, a partir de tricloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3$ ) y 1,3-ciclohexadieno en medio etanólico (Figura 2.1).

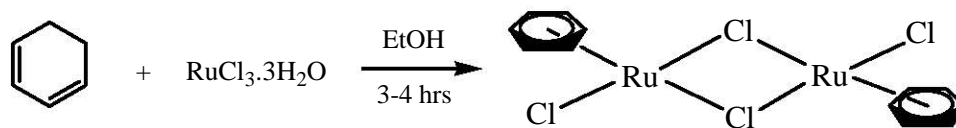


Figura 2.1. Obtención del dímero de rutenio(II).

## 2.2. Caracterización espectroscópica

La espectroscopia en resonancia magnética nuclear fue llevada a cabo en un equipo JEOL GX 300 (300.5311 MHz para  $^1\text{H}$ ), se emplearon diversos

disolventes como:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , tolueno- $\text{d}_8$ . Las unidades del desplazamiento químico son ppm.

La espectroscopia en el infrarrojo se realizó en un equipo Bruker Tensor 27 usando la técnica de reflectancia difusa con KBr. Las unidades en que se encuentran las bandas están en  $\text{cm}^{-1}$ .

La espectroscopia de masas se realizó en un equipo JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método FAB+ (*Fast Atom Bombardement*) en forma de ión positivo.

Los pesos moleculares y polidispersidades se determinaron en un equipo de cromatografía de permeación en gel, Waters 2695 ALLIANCE Separation Model, cuenta con detector de índice de refracción integrado, modelo Waters 2414, con un desgasificador en línea y un banco de columnas: HSPgel HR MB-L con un rango de Mw de  $5 \times 10^2$  a  $7 \times 10^5$  y HSPgel HR MB-B con un rango de Mw de  $1 \times 10^3$  a  $4 \times 10^6$ . Tetrahidrofurano (THF) es usado como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min y una temperatura de  $35^\circ \text{C}$ . Se realizó dos curvas de calibración por separado a las condiciones anteriormente descritas, utilizando estándares de poliestireno y polimetacrilato de metilo.

La cromatografía de gases-masas se realizó en un equipo de GC modelo Agilent Technologies 6890 N, Network GL System acoplado a MS modelo Agilent Technologies 5973 inert, Mass Selective Detector, cuenta con una columna modelo número: Agilent 190915-433, HP-5MS, 0.25mm x 30m x 0.25um con una temperatura máxima de  $350^\circ \text{C}$ .

### 2.3. Síntesis de $[(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4\text{Ru}]\text{PF}_6$

La síntesis de  $[(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4\text{Ru}]\text{PF}_6$  se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura.<sup>42</sup> En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado

mediante la línea mixta de nitrógeno-vacío y equipado con una barra magnética se colocan 1.5 g (3.01 mmol) del complejo  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ , 2.22 g (12.04 mmol) de hexafluorofosfato de potasio y 0.48 g (6.02 mmol) de hidróxido de sodio, posteriormente se añade 50 mL de acetonitrilo anhidro y 6.02 mmol de 2-fenilpiridina (phpyH). Al terminar la adición de la phpyH se purga nuevamente el sistema y se deja reaccionar por 19 horas a temperatura de 45-50° C.

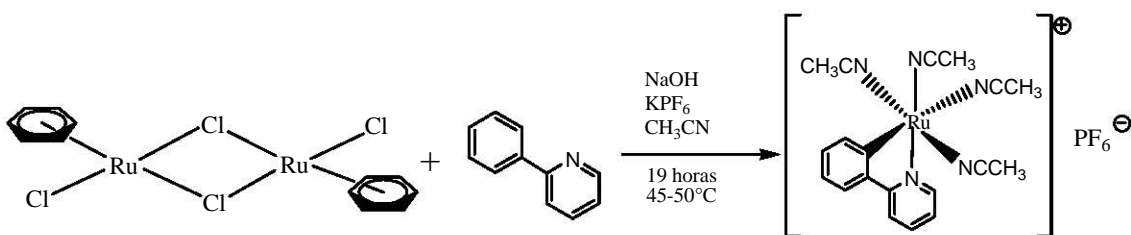


Figura 2.2. Síntesis del metalociclo  $[(\text{phpy})\text{Ru}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ .

Finalizado el tiempo de reacción se deja enfriar la mezcla de reacción y se procede a evaporar el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna empacada de alumina, empleando diclorometano como eluyente. Se colecta la fracción amarillo canario y se concentra hasta obtener una solución saturada y finalmente se precipita con dietil éter. El producto se seca a vacío y se conserva bajo atmósfera inerte. Se obtiene 58% de rendimiento.

#### 2.4. Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CNMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$

Pfeffer y colaboradores desarrollaron una ruta sintética para la obtención de este complejo ciclometalado de rutenio.<sup>42</sup> La reacción se lleva a cabo en un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de nitrógeno-vacío, se colocan 1.5 g (2.0 mmol) del complejo  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ , 1.5 g (8.13 mmol) de hexafluorofosfato de potasio. El sistema se purga nuevamente y se añade 30 mL de acetonitrilo anhidro y 1.5 mL (9.98 mmol) de

dimetilbencilamina (dmbaH). Finalizada la adición de la dmbaH se purga una vez más el sistema por triplicado y se deja reaccionar por 19 horas con agitación a temperatura ambiente.

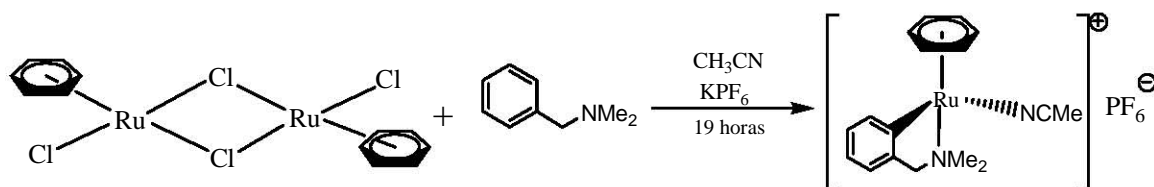


Figura 2.3. Síntesis de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CNMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ .

Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente de la mezcla de reacción a presión reducida. Se purifica en columna empacada de alumina, empleando acetonitrilo como eluyente. Se colecta la fracción amarilla y se concentra en un tubo de Schlenk, se precipita con dietil éter y se seca a vacío. Se obtiene 51% de rendimiento.

## 2.5. Síntesis del complejo $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{dmba})$

Este complejo  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{dmba})$  se sintetizó de acuerdo a lo reportado en la literatura.<sup>43</sup> La síntesis de  $\text{Hg}(\text{dmba})_2$  se llevó a cabo según lo reportado por F.M.J. Antonius *et al.*<sup>44</sup>

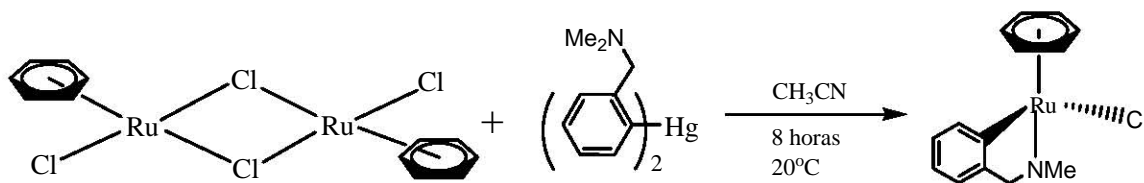


Figura 2.4. Obtención del rutenacilo  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{dmba})$ .

En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado mediante la línea mixta de árgon-vacío se colocan 0.75 g (1.5 mmol) del complejo  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]_2$  y 0.75 g (1.6 mmol) de  $\text{Hg}(\text{dmba})_2$ , se añaden 10 mL de acetonitrilo anhidro, se purga nuevamente el sistema y se deja reaccionar agitando por 8 horas a temperatura ambiente. El disolvente fue removido en vacío.

Posteriormente, se purifica mediante cromatografía en columna empacada de alumina, empleando diclorometano como eluyente. Se colecta la fracción naranja y se concentra en un tubo de Schlenk, posteriormente se procede a cristalizar el compuesto por difusión; la mezcla de reacción contiene en su primera fase 5 mL de diclorometano, mientras que la segunda fase contiene 2.5 mL de diclorometano y 2.5 mL de dietil éter, la tercera fase de la mezcla de cristalización consiste en 60 mL de dietil éter.

Los cristales naranja se lavan tres veces con 15 mL de dietil éter y se secan a vacío. Se obtuvo un rendimiento de 88%.

## 2.6. Síntesis del rutenaciclo $[(\text{phpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$

La síntesis de  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$  se realizó en acorde a lo reportado en la literatura<sup>45</sup> de la siguiente manera:

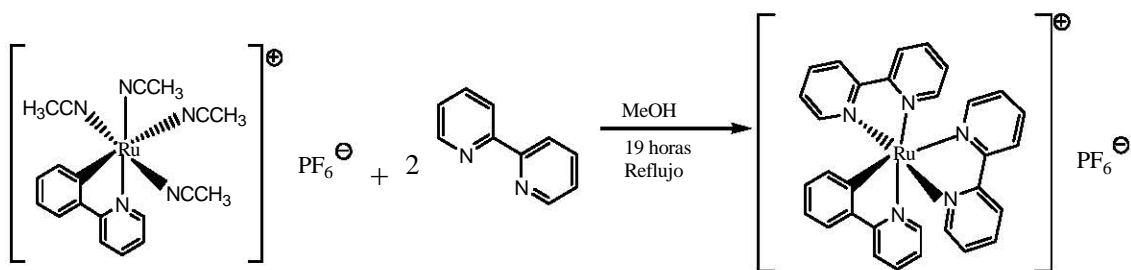


Figura 2.5. Obtención complejo ciclometalado  $[(\text{phpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$ .

En un tubo de Schlenk de 100 mL previamente purgado se agregan 0.20 g (0.354 mmol) del complejo  $[(\text{phpy})(\text{NCMe})_4\text{Ru}]\text{PF}_6$  y 0.125 g (0.708 mmol) de 2-



bipiridina, se añaden 35 mL de metanol anhidro, se purga nuevamente el sistema y se deja agitando por 19 horas a reflujo.

Pasado el tiempo de reacción el disolvente de la mezcla de reacción fue concentrado en vacío y la purificación de la mezcla se realiza mediante una columna empacada de alumina, como eluyente se emplea  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (en proporción 4:1). Se colecta la fracción morada y se concentra en un tubo de Schlenk, posteriormente se procede a cristalizar el compuesto por difusión mediante una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$  (1:1:2) y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Los cristales morado oscuro se lavan tres veces con 15 mL de dietil éter y se secan a vacío (rendimiento 74%).

## 2.7. Síntesis del complejo $[(\text{phpy})_2\text{Ru}(\text{bpy})]\text{PF}_6$

Este compuesto fue sintetizado de la manera en que esta reportado en la literatura.<sup>46</sup>

La síntesis del complejo  $[(\text{dmba})(\text{bpy})\text{Ru}(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  se realizó en acorde con lo reportado en la literatura.<sup>47</sup>

Los metalociclos de mercurio(II) se sintetizaron de acuerdo a lo reportado por Berger y colaboradores.<sup>48</sup>

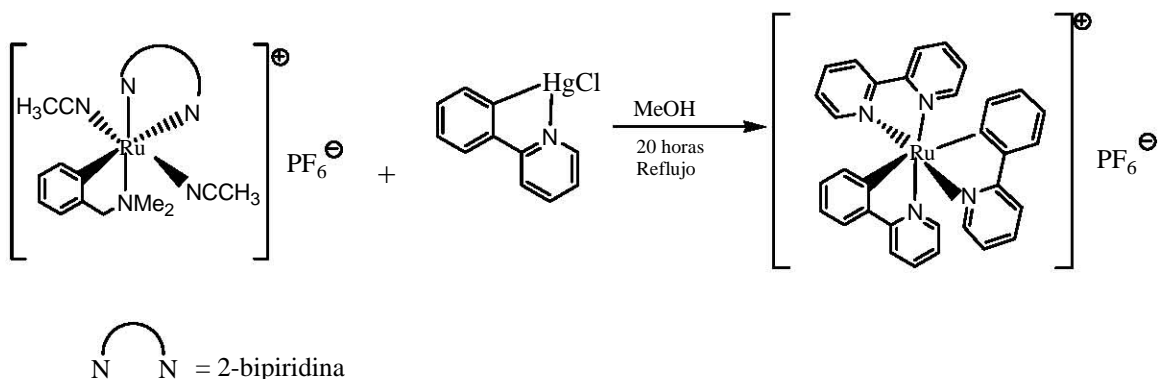


Figura 2.6. Síntesis del rutenacilo  $[(\text{phpy})_2\text{Ru}(\text{bpy})]\text{PF}_6$ .

En un tubo Schlenk de 100 mL previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de nitrógeno-vacío se colocan 0.2 g (0.323 mmol) del metalociclo [(dmba)(bpy)(NCMe)<sub>2</sub>Ru]PF<sub>6</sub> y 0.126 g (0.323 mmol) del complejo [(phpy)HgCl]. Posteriormente se procede a purgar por triplicado al sistema con los sólidos. Al finalizar se le añaden 30 mL de metanol anhidro y nuevamente se purga el sistema. Se deja agitando a reflujo de metanol por 20 horas.

Finalizado el tiempo de reacción se procede a concentrar totalmente a presión reducida y la purificación de la mezcla de reacción se realiza mediante una columna empacada de alúmina, como eluyente se utiliza una mezcla de CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:6). Se colecta la fracción color verde oscuro en un tubo de Schlenk y se procede a evaporar el disolvente a presión reducida, se recristaliza el compuesto por difusión; la mezcla de cristalización contiene en su primera fase 4 mL de CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), mientras que la segunda fase contiene 2 mL de la mezcla 1:1 de CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 2 mL de dietil éter, la tercera fase de la mezcla de cristalización consiste en 60 mL de dietil éter.

Los cristales de color negro se lavan tres veces con 15 mL de dietil éter y se secan a vacío (rendimiento 52%).

## **2.8. Interacción de complejos de rutenio con iniciador, Al(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub> y monómeros**

La reacción se realizó en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de argón-vacío, en donde se colocan el catalizador y el Al(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub> disueltos en 10 mL de tolueno (en algunas reacciones se usó otros disolventes como acetonitrilo y diclorometano), se agita por dos minutos para solubilizar los reactivos, posteriormente agregar el iniciador y al final el monómero, agitar y purgar nuevamente por triplicado todo el sistema. Las cantidades estequiométricas empleadas en la reacción fueron de 1:1:1:1 (catalizador/Al(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub>/iniciador/monómero).

Se hicieron dos series de reacciones una a temperatura ambiente y otra a 80°C, con un tiempo de reacción de 18 horas, finalizado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida y se purifica por cromatografía en columna empacada de alumina, empleando como eluyente diclorometano, la fracción recolectada se concentra y se cristaliza por difusión.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear, infrarrojo y espectroscopia de masas.

### **2.9. Estudio de la interacción de complejos de rutenio con iniciador, Al(OiPr)<sub>3</sub> y monómeros. Caracterización por GC-MS**

La reacción se realizó en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de argón-vacío, en donde se colocan el catalizador y el Al(OiPr)<sub>3</sub> disueltos en 10 mL de tolueno, se agita por dos minutos y en seguida agregar el iniciador y al final agregar el monómero, agitar y purgar nuevamente por triplicado todo el sistema. Las cantidades estequiométricas empleadas en la reacción fueron de 1:1:1:2 y 1:1:1:10 (catalizador/Al(OiPr)<sub>3</sub>/iniciador/monómero).

Se dejó reaccionar en agitación a 80° C con un tiempo de reacción de 18 horas. Terminado el tiempo de reacción se filtró en una columna de celita y la solución filtrada fue analizada por cromatografía de gases acoplado a masas. Todo el proceso de reacción y análisis fue llevado a cabo bajo atmósfera inerte.

### **2.10. Reacciones seguidas por RMN**

En la primera etapa se llevó a cabo lo siguiente: la reacción se realizó en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de argón-vacío, en donde se colocan el catalizador y el Al(OiPr)<sub>3</sub> disueltos en 10 mL de tolueno, se agita por dos minutos, para seguido agregar el iniciador y al final agregar el monómero, agitar y purgar nuevamente por triplicado todo el sistema.

Las cantidades estequiométricas empleadas en la reacción fueron de 1:1:1:2 (catalizador/ $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ /iniciador/monómero).

Se deja reaccionar a  $80^\circ\text{C}$  por 18 horas. Al término de la reacción se evaporó el disolvente a sequedad el producto fue disuelto en  $\text{CD}_3\text{CN}$  o en  $\text{CD}_3\text{Cl}$  y analizado por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN.

En la segunda etapa de esta sección las reacciones se llevaron a cabo en benceno deuterado ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Se analizó cada reacción por  $^1\text{H}$ -RMN al inicio de la reacción, posteriormente se dejó reaccionar por una hora a  $80^\circ\text{C}$  en un baño de aceite previamente calentado y nuevamente se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN.

Finalmente se llevaron a cabo las reacciones en tolueno- $d_8$  en tubos de RMN previamente purgados y sellados siguiendo toda la metodología de una polimerización ATRP causada por complejos de rutenio(II), excepto que la una relación molar fue de 1:1:1:10 (catalizador: iniciador:  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ : monómero), además la mezcla de reacción fue filtrada.

Estas reacciones se siguieron en el equipo de RMN, se subió la temperatura del equipo a  $80^\circ\text{C}$  y las reacciones se fueron monitoreando (por  $^1\text{H}$ -RMN) cada 5 minutos por 3 horas.

También se llevaron a cabo reacciones en acetona- $d_6$  en tubos de RMN previamente purgados, se utilizó  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{NCMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$  como catalizador, como iniciador tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) y monómero metacrilato de metilo (MMA). Tal como el caso anterior estas reacciones se siguieron en el equipo de RMN, se subió la temperatura del equipo a  $48^\circ\text{C}$  y las reacciones fueron monitoreadas (por  $^1\text{H}$ -RMN) cada 5 minutos por 3 horas.

El producto después de ser analizado por  $H^1$ -RMN, fue recuperado y purificado en una columna de alúmina, posteriormente fue recristalizado y analizado por espectroscopia de infrarrojo y masas.

### 2.11. Polimerización de estireno

La polimerización de estireno se llevó a cabo en solución usando como disolvente tolueno. En un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado se añade el catalizador y el  $Al(OiPr)_3$  disueltos en tolueno, se agita por 2 minutos, posteriormente agregar el iniciador 1-bromo-etilbenceno (BEB) y al final agregar el estireno, agitar y purgar nuevamente por triplicado todo el sistema. Las concentraciones empleadas en la reacción fueron las siguientes:

Tabla 2.1. Concentración de reactivos empleada en polimerización de estireno

|              | Concentración<br>M | Relación<br>molar |
|--------------|--------------------|-------------------|
| Estireno     | 3.74               | 200               |
| Catalizador  | 0.0187             | 1                 |
| $Al(OiPr)_3$ | 0.0187             | 1                 |
| BEB          | 0.0187             | 1                 |

La mezcla de reacción se coloca en un baño de aceite previamente calentado a  $100^{\circ}C$ , durante 6 horas con agitación constante.

Una vez terminado el tiempo de reacción se quita el tubo de Schlenk del baño de aceite y se coloca en hielo seco para detener la reacción.

La mezcla de reacción fue diluida con tolueno, se purifica a través de columna empacada con florisil para separar el polímero del catalizador. Finalmente, se precipita el polímero con metanol.

## 2.12. Polimerización de metacrilato de metilo

La polimerización de metacrilato de metilo se llevó a cabo en solución usando como disolvente tolueno. La reacción fue realizada en un tubo de Schlenk previamente purgado en el cual se agregan el catalizador y el  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  disueltos en tolueno, se agita por 2 minutos, posteriormente se agrega el iniciador 2-bromo-isobutirato de etilo (BiBE) y al final agregar el metacrilato de metilo (MMA), agitar y purgar nuevamente por triplicado todo el sistema. Las concentraciones empleadas en la reacción fueron las siguientes:

Tabla 2.2. Concentración de reactivos empleada en polimerización de metacrilato de metilo.

|                                   | Concentración<br>M | Relación<br>molar |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|
| MMA                               | 3.74               | 200               |
| Catalizador                       | 0.0187             | 1                 |
| $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ | 0.0187             | 1                 |
| BiEB                              | 0.0187             | 1                 |

La mezcla de reacción se coloca en un baño de aceite previamente calentado a  $80^\circ\text{C}$ , durante 4 horas.

Una vez terminado el tiempo de reacción se quita el tubo de Schlenk del baño de aceite y se coloca en hielo seco para detener la reacción.

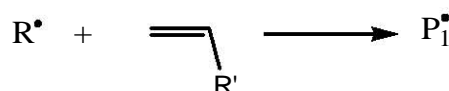
Se purificaron los polímeros obtenidos por medio de una columna de florisil, utilizando como eluyentes tolueno. Se precipita con metanol.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el estudio y análisis del mecanismo de iniciación tomamos en consideración el mecanismo propuesto por Matyjaszewski.<sup>25</sup>

El proceso de iniciación se inicia por activación (rompimiento homolítico) del enlace carbono-halógeno del iniciador (R-X) por el complejo de metal de transición en el estado de oxidación bajo ( $L_nMt^z$ ) generando un radical alquilo ( $R^\bullet$ ) y un compuesto metálico oxidado ( $L_nMt^{z+1}X$ ). Se propone que el centro metálico se somete a una reacción redox reversible vía una interacción con los halógenos terminales,<sup>27</sup> como se muestra en la figura 3.1.

### Iniciación



R-X = Iniciador;  $R^\bullet$  = Radical

$L_n$  = Ligante;  $P_1^\bullet$  = Radical en propagación

$Mt^z$  = Metal en el estado de oxidación z

$\begin{array}{c} \text{=} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$  = Monómero vinílico

Figura 3.1. Etapa de iniciación en procesos ATRP.

Este mecanismo aplica a métodos ATRP catalizados por complejos de cobre, pero no necesariamente aplica para los complejos ciclometalados de rutenio, debido a su diferencia en estructura y propiedades electrónicas.

Por mencionar un ejemplo, basado en los datos de la literatura y estudios de modelo de sistemas ATRP, el complejo de cobre  $\text{Cu(I)(bpy)}_2$  (bpy: bipyridina) puede ser mejor representada por una estructura tetraédrica y para  $\text{XCu(II)(bpy)}_2$  una estructura bipiramide trigonal,<sup>4</sup> como se muestra en la figura 3.2.

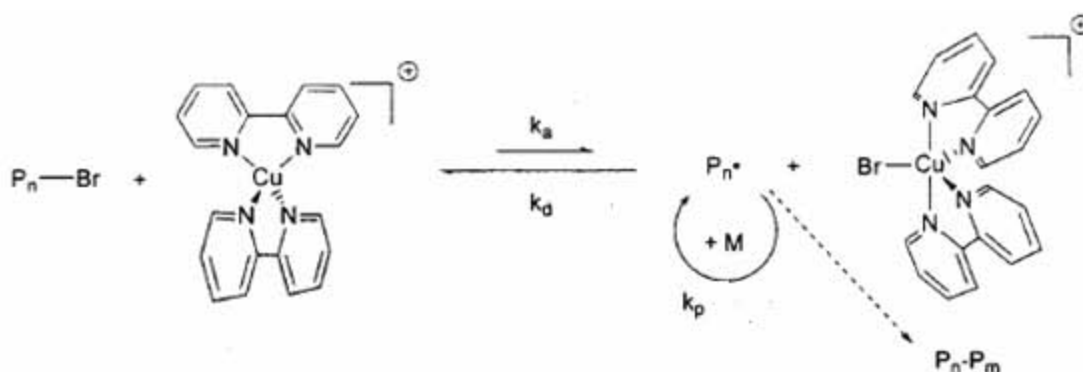


Figura 3.2. Estructuras propuestas para especies de Cu(I) y Cu(II) usando bpy como ligantes.

En el caso de los complejos de rutenio(II), todos presentan una geometría de octaedro y diamagnéticos, aunque existen algunas excepciones por ejemplo, el complejo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (empleados por Sawamoto en sistemas ATRP de metacrilato de metilo), que es, formalmente pentacoordinado;<sup>49</sup> sin embargo, la sexta posición está en realidad ocupada por un átomo de hidrógeno del anillo del grupo fenilo, lo que hace que el complejo sea pseudo octaédrico. Por otro lado los complejos de rutenio(III), también poseen en la mayoría de los casos geometrías octaédricas.



Esta es una de las diferencias que nos hace pensar que el mecanismo de ATRP causado por complejos ciclometalados de rutenio(II) puede seguir un mecanismo distinto al propuesto por Matyjaszewski y colaboradores.

Hasta el momento no existe una teoría que pueda predecir la actividad catalítica de los complejos. En general se considera que a más bajo potencial redox del complejo se presenta mayor actividad catalítica, pero no es una dependencia directa y estricta. Un centro vacante en la esfera de coordinación o la labilidad de los ligantes también favorecen la actividad catalítica.

Además los sistemas catalíticos de ATRP son muy particulares, cada sistema requiere sus propios componentes, por eso, las reglas creadas para los complejos de cobre no necesariamente funcionan para procesos ATRP catalizados por complejos de rutenio.

El tener una comprensión clara del mecanismo de iniciación en procesos ATRP causados por complejos de rutenio(II), nos permitirá investigar y desarrollar nuevos sistemas catalíticos basados en ellos, al mismo tiempo desarrollar un sistema catalítico de alta actividad y sintetizar nuevos catalizadores derivados de rutenio(II), más eficientes y más selectivos.

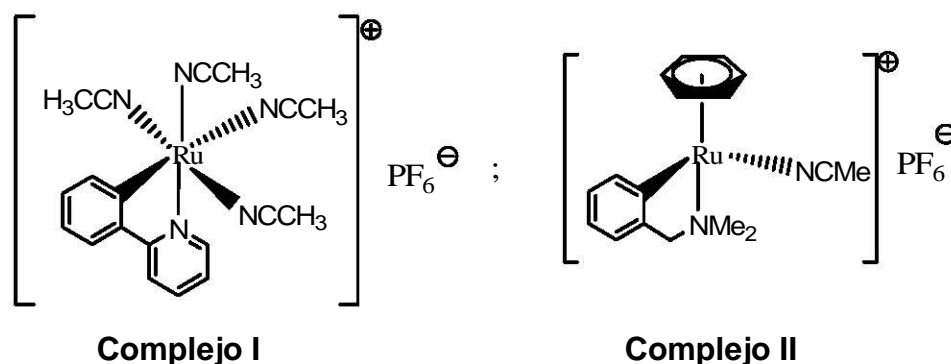
### **3.1. Experimento I: Estudio de la interacción de complejos de rutenio con iniciador, $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ y monómeros**

En la primera parte de este proyecto se analizó el mecanismo de activación de los complejos de rutenio(II) con los iniciadores,  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  y monómeros en reacciones modelo, es decir, se consideró todos los componentes sin llegar a la polimerización de los monómeros ya que las cantidades estequiométricas empleadas en las reacciones fueron de 1:1:1:1 con respecto al catalizador/ $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ /iniciador/monómero. El proceso ATRP es un sistema multicomponente complejo, por ello es importante entender y considerar todos

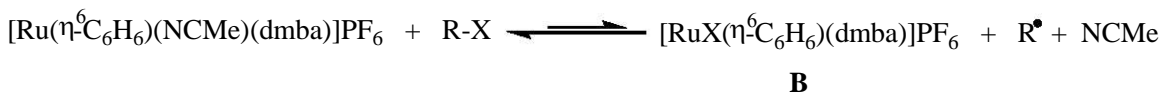
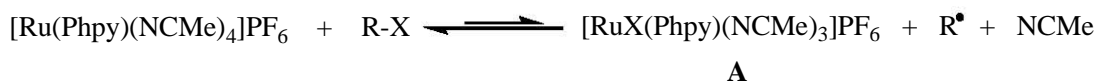
sus componentes, hacer uso completo de toda su metodología y tomar en cuenta las condiciones optimas de polimerización.

Esto se hizo con la finalidad de aislar alguna especie intermedia de rutenio que pudiera formarse en el transcurso de la reacción

Para el estudio del mecanismo de interacción se usaron dos catalizadores: [(phpy)(NCMe)<sub>4</sub>Ru]PF<sub>6</sub> (**complejo I**) y [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(NCMe)(dmba)]PF<sub>6</sub> (**complejo II**), ya que en experimentos preliminares con estireno y metacrilato de metilo estos complejos mostraron una alta actividad en polimerización.<sup>50</sup>



Se inició estudiando la influencia de los reactivos participantes, iniciador, metal de transición, ligante y solvente en estas reacciones y fue necesario un conocimiento detallado de la estructura e interacciones de los reactivos involucrados. Se llevaron a cabo reacciones estequiométricas 1:1 (catalizador: Iniciador) esperando aislar especies intermedias **A**, **B**, como se muestra a continuación:



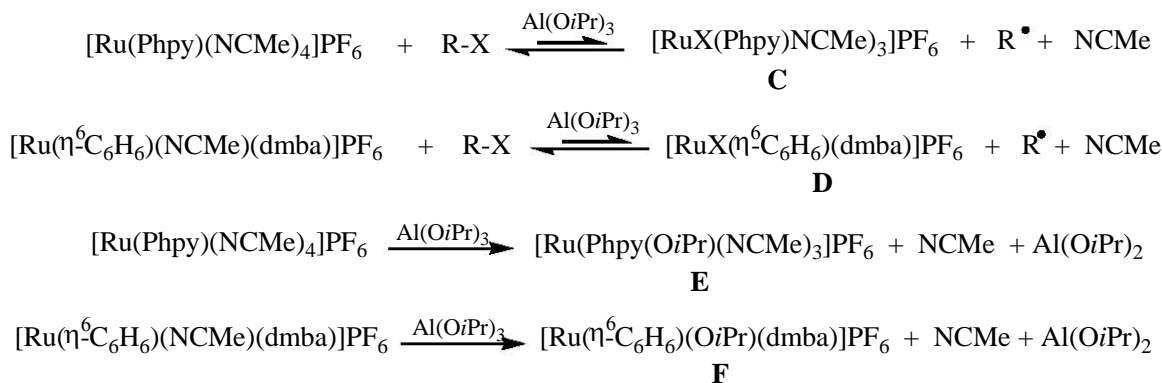
Se hicieron dos series de reacciones, una a temperatura ambiente y otra a 80° C, usando tolueno como disolvente.

Con esto se pretendía estudiar la activación reversible del enlace carbono-halógeno del iniciador por los compuesto ciclotmetalados de rutenio(II), partiendo de que el complejo de rutenio promueve el rompimiento del enlace carbono-halógeno del halogenuro de alquilo (que funciona como iniciador) generando el radical o especie activa vía la oxidación de rutenio(II) a rutenio(III) y así aislar las especies intermedias formadas en la interacción del catalizador con el iniciador, como por ejemplo: alguna especie orgánica o especie organometálica **A**, **B**.

Posteriormente, se estudió la interacción del catalizador con el iniciador, pero esta vez tomando en cuenta que la polimerización de metacrilato de metilo y estireno causada por nuestros catalizadores en estudio por si sola no es efectiva, la adición de alcóxidos de aluminio tal como  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  acelera la reacción y produce polímeros con estrechas polidispersidades.

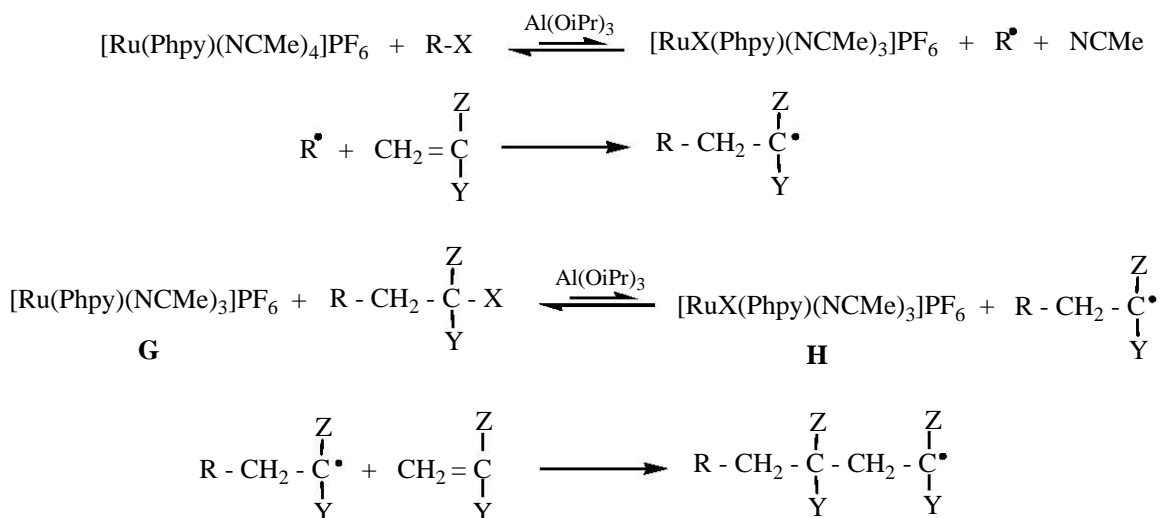
En esta etapa se examinó las posibles interacciones del  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  con el iniciador o bien con el catalizador. Para ello también se realizó el estudio del mecanismo de activación de complejos de rutenio(II) con  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ .

El papel del  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  en la activación de reacciones ATRP no es muy claro. En general, se considera que este acido de Lewis puede activar el enlace carbono-halógeno de la especie durmiente y también interactúa de alguna manera con el complejo.<sup>51</sup> Estudios realizados por Sawamoto<sup>31</sup> mostraron que algunos ácidos de Lewis mas fuertes como  $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$  (ODBP: 2,6-di-*tert*-butilfenoxido) no activan la reacción tanto como el  $\text{Al}(i\text{OPr})_3$ , y a su vez hacen la reacción mas lenta.



Al igual que las reacciones anteriormente descritas, estas reacciones se realizaron a temperatura ambiente y a 80° C, pero esta vez se analizaron las reacciones en diferentes disolventes: tolueno, acetonitrilo y diclorometano. En estas reacciones se esperaban aislar especies organometálicas tales como **C**, **D**, **E** o **F**.

Finalmente se estudió el mecanismo de activación de complejos de rutenio(II) con todos los componentes: iniciador, Al(OiPr)<sub>3</sub> y con monómeros: estireno y metacrilato de metilo, con la finalidad de aislar alguna especie de rutenio **G**, **H** que hubiera interactuado con el monómero o posiblemente con el Al(OiPr)<sub>3</sub>, como se muestra a continuación.



Usando el **complejo II** como catalizador se esperaba una interacción similar a la descrita por el **complejo I**, con la salida del ligante  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Las reacciones se hicieron en tolueno a temperatura ambiente y a  $80^\circ\text{C}$ .

En esta primera etapa del proyecto, no se logró aislar y caracterizar productos diferentes a los promotores, es decir, los complejos ciclometalados de rutenio(II). Datos de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN), espectroscopia de masas (M/S) e infrarrojo (IR) fueron comparados con resultados de caracterización de los metalociclos de rutenio(II) informados en la literatura<sup>45,46</sup> y confirmaron este resultado.

El hecho de obtener estos mismos resultados en los productos caracterizados, sugiere que no se llevó a cabo la reacción. Sin embargo, en muchos de los casos no se recuperó productos de manera cuantitativa (16 a 50 % de producto), como se observa en las tablas 3.1 y 3.2.

En el caso de la interacción del complejo con el iniciador se observa que efectivamente no hay reacción, se recupera de un 70 a 80 % de producto, el resto (20 a 30%) puede haberse perdido al purificar la mezcla de reacción en columna empacada de alúmina o por descomposición térmica ya que al llevar a cabo estas reacciones a  $80^\circ\text{C}$  se recuperó menos producto (56 a 59%).

Estas reacciones en presencia de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  usando tolueno como disolvente conducen a obtener productos en menor proporción (tanto en las reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente como a  $80^\circ\text{C}$ ) lo que sugiere que se está llevando a cabo una interacción lenta entre los reactivos. El ácido de Lewis esta ayudando para que esto suceda por interacción con el complejo de rutenio(II) favoreciendo el proceso redox reversible. No se descartan perdidas por descomposición o por otros factores.

Cuando se usó diclorometano como disolvente desde el inicio de la reacción se observó descomposición, la mezcla de reacción adquiere gradualmente un color

verde oscuro al entrar en contacto con el diclorometano ya que los complejos no son estables en este disolvente.<sup>52</sup>

Tabla 3.1. Reacciones realizadas a temperatura ambiente.

| Complejo     | R-X  | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> | Monómero | Disolvente    | % complejo recuperado |
|--------------|--|--------------------------------|----------|---------------|-----------------------|
| Compuesto I  | CCl <sub>4</sub>   |                                |          | Tolueno       | 74                    |
| Compuesto II | CCl <sub>4</sub>   |                                |          | Tolueno       | 74                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                                |          | Tolueno       | 78                    |
| Compuesto I  |  | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> |          | Tolueno       | 66                    |
| Compuesto II | CCl <sub>4</sub>   | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> |          | Tolueno       | 53                    |
| Compuesto I  | CCl <sub>4</sub>   | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> |          | Diclorometano | 16                    |
| Compuesto II | CCl <sub>4</sub>   | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> |          | Acetonitrilo  | 89                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> |          | Tolueno       | 64                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> |          | Acetonitrilo  | 90                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> |          | Diclorometano | 48                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> | MMA      | Tolueno       | 30                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> | Estireno | Tolueno       | 19                    |
| Compuesto I  |  |                                | Estireno | Tolueno       | 50                    |
| Compuesto I  |  | Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> | Estireno | Tolueno       | 20                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                                | Estireno | Tolueno       | 20                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                                | MMA      | Tolueno       | 35                    |

Usar acetonitrilo como disolvente no favorece que se lleve a cabo la reacción, de hecho no se observan cambios a lo largo de la reacción ya que impide la salida de un ligante acetonitrilo de la esfera de coordinación del rutenio para iniciar el proceso redox reversible y esto se comprueba con la cantidad de producto recuperado (80 a 90%).

Para que se lleve a cabo la polimerización de estireno y metacrilato de metilo es importante que estén presentes todos los componentes que conforman una polimerización (iniciador, catalizador y el Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>, en ausencia de este último no se lleva a cabo la reacción). Esto puede explicar el hecho de que en

presencia de todos los componentes se recupere una moderada cantidad de producto, lo cual nos indica que en efecto se esta llevando a cabo una reacción.

Uno de los factores claves del proceso ATRP es el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una diminuta cantidad de radicales libres y una gran cantidad de especies durmientes, esto puede ser uno de los factores por el cual es difícil aislar y caracterizar una especie organometálica en disolución o en estado sólido en alto estado de oxidación.

Tabla 3.2. Reacciones realizadas a 80° C.

| Complejo     | R-X  | Al(OiPr) <sub>3</sub> | Monómero | Disolvente   | % complejo recuperado |
|--------------|--|-----------------------|----------|--------------|-----------------------|
| Compuesto I  | CCl <sub>4</sub>   |                       |          | Tolueno      | 59                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                       |          | Tolueno      | 56                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Al(OiPr) <sub>3</sub> |          | Tolueno      | 32                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Al(OiPr) <sub>3</sub> |          | Acetonitrilo | 84                    |
| Compuesto I  |  | Al(OiPr) <sub>3</sub> |          | Tolueno      | 49                    |
| Compuesto II |  | Al(OiPr) <sub>3</sub> |          | Tolueno      | 72                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                       | Estireno | Tolueno      | 38                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Al(OiPr) <sub>3</sub> | Estireno | Tolueno      | 20                    |
| Compuesto I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Br)C-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Al(OiPr) <sub>3</sub> | MMA      | Tolueno      | 30                    |

De manera general, podemos decir que algunas posibles causas de que no se haya recuperado producto de manera cuantitativa son:

- Al purificar a través de la columna de alúmina para separar la mezcla de compuestos, las especies intermedias rutenio(III) hayan quedado en la parte superior de la columna, bajando solo las especies de rutenio(II).
- La temperatura: uno de los factores puede ser la descomposición térmica (por lo que se aprecia en las tablas en las reacciones que se realizaron a 80° C se obtuvieron menos rendimientos comparados con las mismas reacciones echas a temperatura ambiente), o bien que la formación de productos sea favorecida con el aumento de la temperatura.

- La especie organometálica con enlace Ru-X (rutenio-halógeno) no es muy estable, por lo tanto si esta especie se forma en el transcurso de la reacción será difícil de aislar.

### 3.2. Experimento II: Estudio de la interacción de complejos de rutenio con iniciadores, $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ y monómeros. Análisis por medio de GC-MS

Para incrementar nuestro conocimiento sobre el sistema catalítico, se optó por repetir las reacciones anteriores (reacciones del experimento I) y analizar la mezcla de reacción sin purificar. En este caso, para las reacciones usamos como disolvente únicamente tolueno. Finalizado el tiempo de reacción, la mezcla de reacción fue filtrada a través de una columna de celita y la solución filtrada se analizó a través de cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS). Esta técnica se utilizó para identificar fragmentos orgánicos formados a lo largo de la reacción.

Los posibles compuestos orgánicos que podrían identificarse por medio del análisis de GC-MS son: ligantes ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), oligómeros, especies durmientes o alguna otra especie intermedia formada en el transcurso de la reacción.

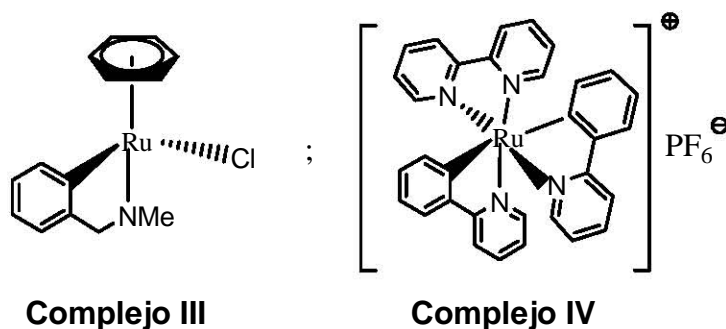
En el caso de las reacciones en las que se usó el **compuesto I** como catalizador lo que se observó fue la presencia de estireno, 2-bromo isobutirato de etilo, y 2-fenilpiridina.

En las de las reacciones en las que se usó el **compuesto II** como catalizador lo que se observó fue la presencia de estireno, 2-bromo isobutirato de etilo y el análisis de esta solución muestra la presencia de benceno como el único nuevo producto orgánico detectado. La presencia de benceno libre sugiere que el ligante areno es liberado del **complejo II** en el proceso dejando tres sitios vacantes en donde se puede llevar a cabo una coordinación.



### 3.3. Experimento III: Polimerización de monómeros vinílicos partiendo de un complejo de rutenio(III), un complejo con enlace Ru-Cl y un complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$

Tomando como base el mecanismo general para ATRP de que se lleva a cabo un proceso redox reversible rutenio(II)/rutenio(III) y la formación de un enlace metal-halogenuro como especies intermedias, se decidió partir de un compuesto de rutenio(III):  $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  (**Complejo IV**) y de un compuesto con enlace Ru-Cl:  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})]$  (**Complejo III**).



Se realizaron polimerizaciones de estireno y metacrilato de metilo catalizado por los **complejos III** y **IV** con la finalidad de comprobar el papel que juega la especie de rutenio(III) y la importancia del enlace Ru-Cl, para posteriormente hacer las respectivas comparaciones con los resultados obtenidos a partir de complejos que al oxidarse condujeran a la formación de estructuras similares a los **compuestos III** y **IV**. Los resultados se muestran en las tablas 3.3-3.7.

Primeramente se analizó la polimerización de estireno usando como catalizador el **complejo III**. A continuación se da a conocer las condiciones de reacción y los datos arrojados.

Datos de polimerización:

Polimerización de estireno usando  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})$  como catalizador:

- Complejo III = 0.058 mmol
- $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3 = 0.058$  mmol
- R-X: 1-Bromo etil benceno (BEB) = 0.058 mmol
- Estireno (St) = 11.6 mmol

Temperatura = 100°C

Tiempo de reacción = 6 hrs

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de conversión, pesos moleculares ( $M_n$ ) y polidispersidades (PDI) obtenidos.

Tabla 3.3. Resultados de  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) + \text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3 + \text{R-X} + \text{St}$

| Reacción | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 1        | 80             | 16700             | 18800             | 1.62 |
| 2        | 78             | 16600             | 16900             | 1.65 |
| 3        | 74             | 15400             | 14900             | 1.35 |
| 4        | 71             | 14800             | 14500             | 1.40 |

Posteriormente los datos obtenidos en la polimerización se compararon con los datos de polimerización (tabla 3.4) catalizada por el **complejo II**,  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{NCMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ .

Se usaron las mismas condiciones de polimerización en los dos casos.

Tabla 3.4. Resultados de  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) + \text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3 + \text{R-X} + \text{St}$

| Reacción | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 1        | 80             | 16600             | 18500             | 1.60 |
| 2        | 62             | 12900             | 14500             | 1.64 |
| 3        | 74             | 15400             | 18000             | 1.78 |
| 4        | 72             | 15000             | 16800             | 1.67 |

En ambos casos, se observa que las conversiones obtenidas después de 6 horas de reacción (70-80 %) son muy parecidas. En cuanto a los pesos

moleculares tampoco hay mucha variación y están en el intervalo de 14000-18000. Las polidispersidades presentan pequeñas variaciones. Esto nos hace pensar que en el proceso de polimerización activado por el **complejo III**, la formación de una especie organometálica intermedia que contiene un enlace Ru-Cl a partir de la salida de un ligante CH<sub>3</sub>CN y la entrada de un cloro favorece la reacción.

Para tener mayor información de este proceso se realizaron polimerizaciones en ausencia de Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>. Estas reacciones también nos proporcionaron información acerca de la forma en que actúa el ácido de Lewis en el proceso (tabla 3.5).

Tabla 3.5. Datos de RuCl( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(dmba) + R-X +St

| Reacción | Conversión (%) | M <sub>n</sub> Teo | M <sub>n</sub> GPC | PDI  |
|----------|----------------|--------------------|--------------------|------|
| 1        | 41             | 8400               | 11000              | 1.40 |
| 2        | 60             | 12600              | 12700              | 1.45 |
| 3        | 54             | 11200              | 10900              | 1.46 |

En este caso, un punto importante a considerar es que las polimerizaciones se están llevando a cabo en presencia y ausencia de Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>. En ausencia del aditivo se observa una disminución en las conversiones (40-60%), pesos moleculares (11000 a 13000) y polidispersidades (1.4-1.5). Comparados con los resultados anteriores, esto nos indica que el Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> no está desempeñando un papel en este sistema de polimerización.

También se llevó a cabo algunas polimerizaciones de estireno en ausencia de iniciador, los datos de conversión, pesos moleculares y polidispersidades se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Datos de RuCl( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(dmba) + Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> +St

| Reacción | Conversión (%) | M <sub>n</sub> Teo | M <sub>n</sub> GPC | PDI  |
|----------|----------------|--------------------|--------------------|------|
| 1        | 35             | 8100               | 13900              | 1.58 |
| 2        | 26             | 5400               | 11000              | 1.59 |
| 3        | 26             | 5400               | 9600               | 1.44 |

Por último se realizaron polimerizaciones solo en presencia del catalizador, es decir, sin iniciador y sin aditivo (tabla 3.7). En ambos casos, se lleva a cabo la polimerización.

Tabla 3.7. Resultados de  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) + \text{St}$

| Reacción | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 1        | 32             | 6700              | 14000             | 1.47 |
| 2        | 48             | 10000             | 15600             | 1.44 |
| 3        | 18             | 4000              | 8600              | 1.45 |

Si hacemos una comparación con los resultados anteriores, vemos que no hay mucha variación con respecto a los resultados reportados en la tabla 3.5, lo que nos lleva a pensar que posiblemente siguen otro mecanismo de reacción diferente al seguido por las reacciones en la que se usan todos los componentes. Los datos de pesos moleculares se mantienen casi constantes con respecto a la conversión, esto es una característica de la polimerización por radicales libres y las PDI varían en un rango de 1.4 a 1.65 (para polimerización radicalica viviente se consideran  $\text{PDI} < 1.5$ ).

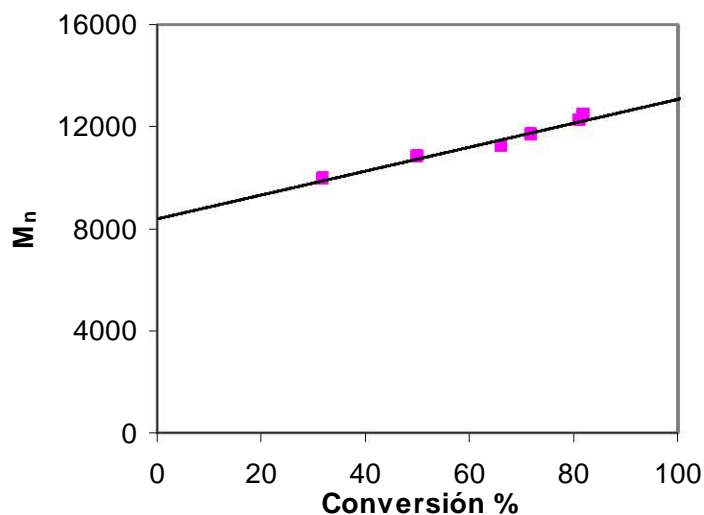
Con el fin de corroborar si se esta llevando a cabo un mecanismo de radicales libres, polimerización viviente o polimerización radicalica viviente se siguió la cinética de la polimerización para comprobar el comportamiento de la reacción. También se pensó en que posiblemente se estuviera llevando a cabo una polimerización térmica, pero se descarta debido a que los resultados de pesos moleculares y polidispersidades obtenidas en polimerización térmica varían de manera considerable ( $M_n \sim 40000$  y  $\text{PDI} \sim 2.0$ ).

La polimerización se hizo a una temperatura de  $100^\circ \text{C}$  por un lapso de 6 horas. Se tomó una muestra cada hora. Como se puede ver en la tabla 3.8 desde el inicio ya se presenta una alta conversión (32%) y los pesos moleculares y las polidispersidades se mantienen prácticamente constantes en el transcurso de la reacción.

Tabla 3.8. Datos cinéticos:  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) + \text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3 + \text{R-X} + \text{St}$ 

| Tiempo de reacción (horas) | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------------------------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 1                          | 32             | 6700              | 10000             | 1.50 |
| 2                          | 50             | 10300             | 10800             | 1.50 |
| 3                          | 66             | 13600             | 11200             | 1.58 |
| 4                          | 72             | 14900             | 11700             | 1.56 |
| 5                          | 81             | 16900             | 12200             | 1.51 |
| 6                          | 82             | 17000             | 12500             | 1.52 |

Se graficó los pesos moleculares con respecto a la conversión para analizar la evolución del peso molecular ( $M_n$ ) y polidispersidades (PDI). En el caso de una polimerización viviente el peso molecular incrementa linealmente con la conversión, contrario al comportamiento de una polimerización por radicales libres en donde el peso molecular permanece constante desde el inicio de la reacción ya que se presenta una velocidad de propagación alta que propicia que desde el inicio tengamos polímeros con pesos moleculares altos.



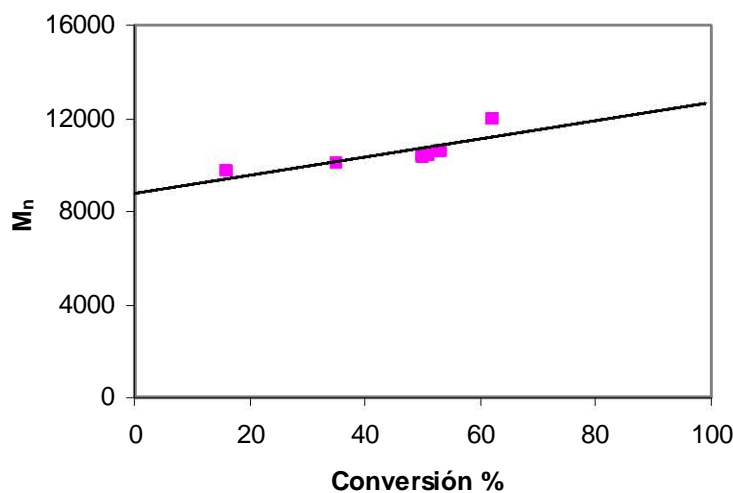
Grafica 1.1. Gráfica de conversión- $M_n$  de poliestireno obtenida con  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) / \text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3 / \text{BEB}$  en tolueno a  $100^\circ\text{C}$ .

Los datos cinéticos de la polimerización de estireno en ausencia de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  se dan a conocer en la tabla 3.9, donde se puede observar que no hay mucha variación con respecto al sistema de polimerización en presencia de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , con esto podemos decir que en ambos casos se sigue un mecanismo de reacción similar.

Tabla 3.9. Datos de cinética:  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) + \text{RBr} + \text{St}$

| Tiempo de reacción (horas) | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------------------------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 1                          | 16             | 3200              | 9700              | 1.6  |
| 2                          | 35             | 7200              | 10100             | 1.57 |
| 3                          | 53             | 11000             | 10300             | 1.55 |
| 4                          | 50             | 10500             | 10400             | 1.55 |
| 5                          | 51             | 10700             | 10600             | 1.53 |
| 6                          | 62             | 13000             | 12000             | 1.50 |

En la gráfica 1.2 vemos que el peso molecular con respecto a la conversión se mantiene casi constante a lo largo de la reacción. La polidispersidad se encuentra por arriba de 1.5. Una vez más cumple con las características de una polimerización por radicales libres.



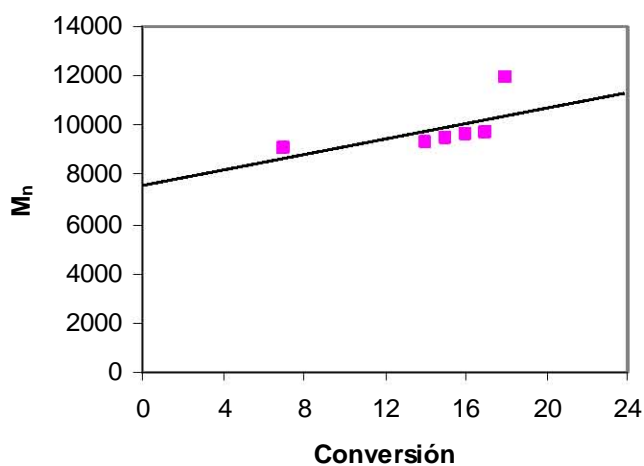
Gráfica 1.2. Gráfica de conversión- $M_n$  de poliestireno obtenida con  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) / \text{BEB}$  en tolueno a  $100^\circ \text{C}$ .

También se siguió la cinética de polimerización de estireno en ausencia de iniciador. Los datos se muestran en las tablas 3.10 (sin iniciador) y 3.11 (sin  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ ).

Los pesos moleculares se siguen manteniendo prácticamente constantes con respecto a la conversión y en el caso de la polimerización en ausencia de iniciador se observa una disminución en las polidispersidades.

Tabla 3.10. Datos de cinética:  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) + \text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3 + \text{St}$

| Tiempo de reacción (horas) | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------------------------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 1                          | 7              | 1400              | 9100              | 1.45 |
| 2                          | 14             | 2900              | 9300              | 1.44 |
| 3                          | 15             | 3100              | 9500              | 1.45 |
| 4                          | 16             | 3200              | 9600              | 1.48 |
| 5                          | 17             | 3500              | 9700              | 1.43 |
| 6                          | 18             | 3700              | 11500             | 1.34 |

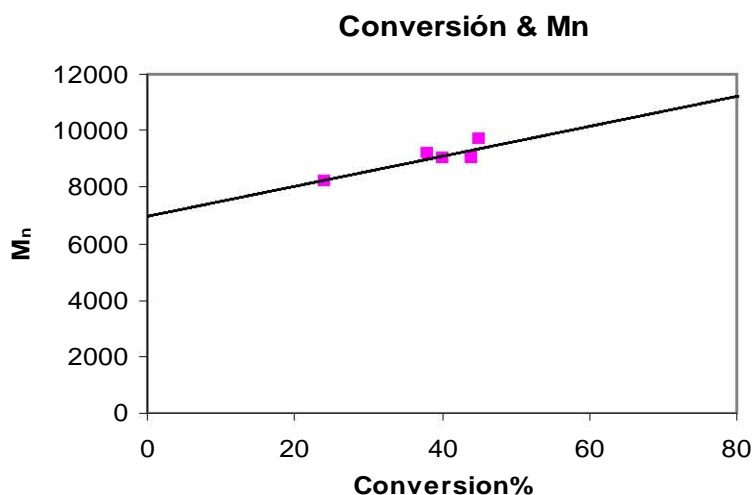


Gráfica 1.3. Gráfica de conversión- $M_n$  de poliestireno obtenida con  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) / \text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  en tolueno a  $100^\circ\text{C}$ .

En ambos casos, se lleva a cabo la polimerización, aunque se pueden observar algunas variaciones en cuanto a las PDI y conversiones, esto puede indicar que posiblemente, se esta llevando a cabo otro mecanismo de polimerización.

Tabla 3.11. Datos cinéticos:  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) + \text{St}$

| Tiempo de reacción (horas) | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------------------------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 1                          | 24             | 5000              | 8200              | 1.65 |
| 2                          | 38             | 7900              | 9200              | 1.64 |
| 3                          | 40             | 8300              | 9000              | 1.65 |
| 4                          | 44             | 9100              | 9000              | 1.63 |
| 5                          | 44             | 9200              | 9100              | 1.62 |
| 6                          | 45             | 9300              | 9700              | 1.61 |



Grafica 1.4. Gráfica de conversión- $M_n$  de poliestireno obtenida con  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})$  en tolueno a  $100^\circ \text{C}$ .

Se repitieron estas polimerizaciones pero esta vez a  $80^\circ \text{C}$  por 4 horas y fue analizada la reacción cada 30 minutos, con la finalidad de observar el comportamiento de la polimerización a estas condiciones. Solo hubo polimerización en los casos mostrados en la tabla 3.12 y 3.13. No se presenta variación significativa en los resultados obtenidos.



Tabla 3.12. Datos de cinética:  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) + \text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3 + \text{RBr} + \text{St}$ 

| Tiempo de reacción (horas) | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------------------------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 0.5                        | 14             | 3000              | 11200             | 1.67 |
| 1                          | 19             | 3900              | 11300             | 1.66 |
| 1.5                        | 22             | 4600              | 11400             | 1.65 |
| 2                          | 24             | 5000              | 12300             | 1.61 |
| 2.5                        | 26             | 5400              | 13700             | 1.54 |
| 3                          | 30             | 6400              | 14500             | 1.54 |
| 4                          | 34             | 7200              | 16500             | 1.49 |

Tabla 3.13. Datos de cinética:  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba}) + \text{St}$ 

| Tiempo de reacción (horas) | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------------------------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 0.5                        | 11             | 2400              | 17600             | 1.44 |
| 1                          | 16             | 3400              | 17800             | 1.43 |
| 1.5                        | 16.9           | 3600              | 17900             | 1.44 |
| 2                          | 17             | 3600              | 18200             | 1.43 |
| 2.5                        | 17.5           | 3700              | 18400             | 1.41 |
| 3                          | 19             | 4000              | 18500             | 1.44 |
| 4                          | 20             | 4300              | 18600             | 1.44 |
| 5                          | 22             | 4700              | 21000             | 1.36 |

La polimerización de estireno usando como catalizador el **compuesto III** aparentemente procede por un mecanismo radical, como nos indica los resultados mostrados. Cabe mencionar que se intentó polimerizar el metacrilato de metilo, después de 4 horas de reacción no hubo polimerización.

Por otra parte, la polimerización fue inhibida por la adición de hidroquinona, el cual es un inhibidor para reacciones radicalicas. Cuando fue agregado 5 equivalentes de hidroquinona con respecto al iniciador a los sistemas antes mencionados, efectivamente fue inhibida la polimerización y no hubo polimerización de estireno después de 6 horas.

Esta información nos hace pensar que en el proceso ATRP de estireno causado por el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{NCMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$  se forma una especie intermedia con enlace metal-halogenuro (el cual favorece que se lleve a cabo la reacción) y la participación de radicales libres en el sistema ATRP.

Un punto importante a destacar es el papel que desempeña el  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  en el sistema catalítico. Los complejos de rutenio con menor potencial redox no requieren la presencia del aditivo. Por ejemplo, los catalizadores tales como  $\text{Ru}(\text{Cp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ),  $\text{Ru}(\text{Ind})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{Ind} = \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ ),  $\text{Ru}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), cuyos potenciales redox son 0.65 V, 0.55 V y 0.46 V respectivamente (las mediciones fueron hechas en 1,2-dicloroetano con  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrolito soporte y  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como electrodo de referencia a una velocidad de barrido de  $0.10 \text{ V s}^{-1}$ )<sup>53</sup> promueven la polimerización de metacrilato de metilo en ausencia del aditivo.<sup>32</sup> Sin embargo, el complejo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  con potencial redox más alto comparado con los anteriores (0.77 V, medido bajo las mismas condiciones que los anteriores catalizadores) no promueve la polimerización en ausencia del aditivo.<sup>24, 53</sup>

Para confirmar si lo anterior aplica a los complejos ciclometalados de rutenio(II) se determinaron los potenciales redox de algunos metalociclos (Tabla 3.14) y se llevaron a cabo las polimerizaciones de estireno y metacrilato de metilo en presencia y ausencia de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ .

Tabla 3.14. Potenciales redox medidos en  $\text{CH}_3\text{CN}$  con  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  como electrólito soporte y  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como electrodo de referencia a una velocidad de barrido de  $0.10 \text{ V s}^{-1}$

| Compuesto   | $E^\circ$<br>$\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ |
|---|---|
| $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$                | 0.53 V  |
| $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$                            | 0.72 V  |
| $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{NCMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$ | 0.62 V  |

En la polimerización de estireno y metacrilato de metilo catalizado por el complejo ciclometalado  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  el cual presenta un potencial redox bajo (0.53 V), no requiere la presencia del  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  para que se lleve a cabo la reacción a diferencia de la polimerización de estos mismos monómeros vinílicos catalizados por  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  y  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{NCMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$  que presentan más alto potencial redox (0.72 V y 0.62 V respectivamente).

De acuerdo con Sawamoto,<sup>51</sup> en la polimerización radicalica viviente mediada por complejos de rutenio, el potencial redox de  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  es un importante factor que afecta la polimerización, pues el complejo es oxidado de rutenio(II) a rutenio(III) cuando el enlace carbono-halógeno terminal inactivo es convertida a especie radical activa.

Mediante el análisis en voltamperometría cíclica se observó que la adición de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  al sistema, cambia el ciclo redox irreversible (observado en ausencia del aditivo) a un sistema cuasi-reversible, donde las ondas de oxidación y reducción fueron claramente observadas. Esto sugiere que el  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  estabiliza las especies de rutenio(III) vía alguna interacción débil, de modo que las especies de rutenio(III) pueda ser reversiblemente convertidas a especies de rutenio(II), es decir favorece el proceso redox reversible.

En la polimerización de estireno usando un complejo de rutenio(III) se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 3.15).

Datos de polimerización:

- $[(\text{phpy})_2\text{Ru}(\text{bpy})]\text{PF}_6 = 0.058 \text{ mmol}$
- $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3 = 0.058 \text{ mmol}$
- R-X: 1-Bromo etil benceno = 0.058mmol
- Estireno (St) = 11.6 mmol

Temperatura = 100°C

Tiempo de reacción = 6 horas

Tabla 3.15. Datos de  $[\text{Ru}(\text{phpy})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6 + \text{R-X} + \text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3 + \text{St}$ 

| Reacción | Conversión (%) | $M_{n\text{Teo}}$ | $M_{n\text{GPC}}$ | PDI  |
|----------|----------------|-------------------|-------------------|------|
| 1        | 17             | 3500              | 7300              | 1.21 |
| 2        | 14             | 2900              | 5700              | 1.32 |
| 3        | 11             | 2200              | 2100              | 1.26 |

Estos datos fueron comparados con resultados obtenidos en la polimerización de estireno<sup>54</sup> causado por  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bpy})]\text{PF}_6$  bajo las mismas condiciones de reacción. Los datos son los siguientes: las conversiones van de 10-15%, el  $M_n$  está en el rango de 2000 a 5000 y PDI alrededor de 1.3.

Al comparar estos datos con los obtenidos usando como catalizador el **complejo IV** no se observa mucha variación, lo que nos lleva a pensar que en el proceso ATRP de estireno catalizado por un complejo de rutenio(II) se forma una especie organometálica de rutenio(III).

Finalmente para concluir esta sección se realizó la polimerización de estireno usando como catalizadores complejos con ligantes no lábiles (bipiridina o fenantrolina) y se compararon los datos de polimerización con datos obtenidos de procesos catalizados por complejos que presentan ligantes  $\text{CH}_3\text{CN}$  lábiles.

Tabla 3.16. Datos de polimerización de estireno catalizados por diversos complejos de rutenio(II) después de 6 horas de reacción.

| Complejo   | Conversión % | $M_n$ GPC     | PDI     |
|--|--------------|---------------|---------|
| $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$                          | 30-50        | 16000-20000   | 1.2-1.3 |
| $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})_2]\text{PF}_6^*$                       | 50-60        | 40,000-56,000 | 1.3-1.5 |
| $[(\text{phpy})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6^*$  | 10-30        | 10000-13000   | 1.3     |
| $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6^*$ | 20-30        | 7000-10000    | 1.1     |

\* Datos obtenidos de la referencia 54

Todas las polimerizaciones se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados de polimerización se muestran en la tabla 3.16.

Las diferencias son notables en cuanto a conversión, peso molecular y polidispersidad. Con catalizadores con ligantes no lábiles la conversión, peso molecular y PDI son más altos comparados al usar complejos con ligantes lábiles. Esto nos indica que se están realizando diferentes mecanismos de reacción.

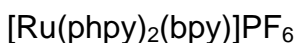
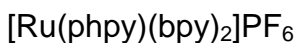
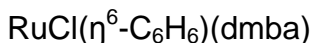
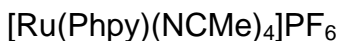
### 3.4. Reacciones seguidas por RMN

Se analizaron por  $^1\text{H}$ -RMN todas las interacciones mencionadas en la parte 3.1 de esta sección pero la baja solubilidad del complejo y del aditivo  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  y tolueno- $d_8$  impidió ver la evolución de la reacción.

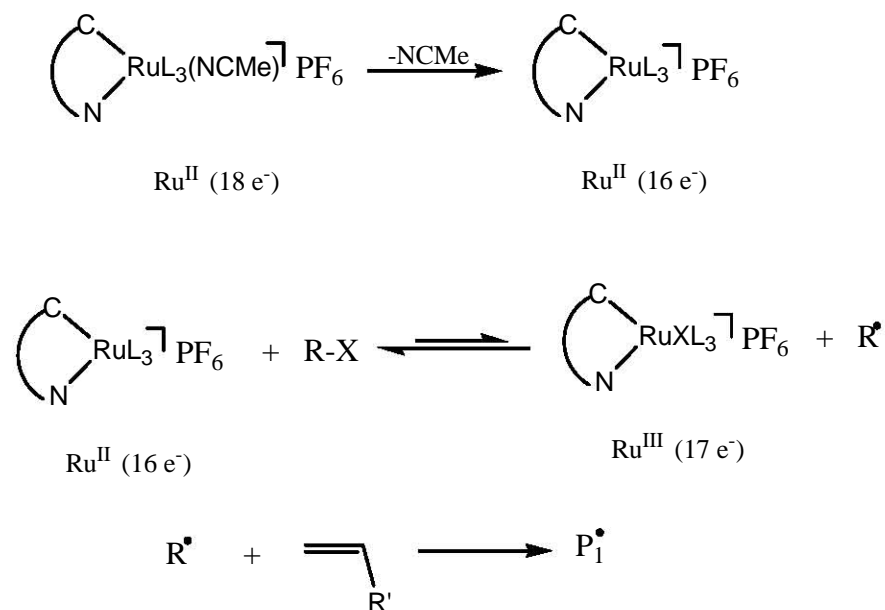
Los complejos de rutenio presentan poca solubilidad en tolueno, por ello se buscó un disolvente en donde fueran solubles y al mismo tiempo que en este disolvente se llevará a cabo la polimerización. Se eligió como disolvente acetona- $d_6$  y se probaron dos catalizadores (**complejo I** y **II**), usando como iniciador el tetracloruro de carbono y como monómero el metacrilato de metilo. Resultados preliminares confirmaron la efectividad de este sistema catalítico. Tal como en el caso anterior estas reacciones se siguieron en el equipo de RMN, se subió la temperatura del equipo a  $48^\circ\text{C}$  y las reacciones se fueron monitoreando (por  $^1\text{H}$ -RMN) cada 5 minutos por tres horas. Se observó la formación del polímero a lo largo de la reacción pero no se logró identificar alguna otra especie orgánica u organometálica a pesar de que la reacción se fue monitoreando cada 5 minutos. Esto posiblemente se debe al equilibrio rápido y dinámico entre especies durmientes y activas.

## CONCLUSIONES

1. Se realizaron estudios de polimerización de monómeros (estireno y metacrilato de metilo) causado por compuestos ciclometalados de rutenio(II) en presencia de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ .
2. Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de los siguientes complejos ciclometalados de rutenio(II) para estudios en procesos ATRP:



3. En base a los resultados y discusión se propone un mecanismo de iniciación en polimerización de monómeros vinílicos causado por complejos ciclometalados de rutenio(II). Se propone la salida de un ligante lábil formando una especie de rutenio(II) de 16 electrones con un sitio vacante. Posteriormente se activa el enlace carbono-halógeno del iniciador (R-X) por el complejo de metal de transición en el estado de oxidación II generando un radical alquilo ( $\text{R}^\bullet$ ) y un compuesto metálico oxidado (especie de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  con 17 electrones). Se propone que el centro metálico experimenta una reacción redox reversible vía interacción con los halógenos terminales.

INICIACIÓN

Donde  $L_3 = (\text{NCMe})_3, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$

Hasta el momento no existe una teoría que pueda predecir la actividad catalítica de los complejos. En general se considera que a más bajo potencial redox del complejo se presenta mayor actividad catalítica, pero no es una dependencia directa y estricta. Un centro vacante en la esfera de coordinación o la labilidad de los ligantes también ayuda a aumentar la actividad catalítica.

4. Se propone que el  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  estabiliza las especies de rutenio(III) vía alguna interacción débil, de modo que las especies de rutenio(III) pueda ser reversiblemente convertidas a especies de rutenio(II). Los complejos de más bajo potencial redox no requieren la presencia del aditivo ya que estos inducen una rápida reacción redox vía la interacción con el halógeno terminal de la especie polimérica durmiente.

5. Los complejos que no presentan ligantes lábiles como por ejemplo:  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bpy})_2]\text{PF}_6$  y  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$  siguen un mecanismo de polimerización radicalica controlada diferente al propuesto.

6. El estudio del complejo  $\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})$  como catalizador en procesos de polimerización se deja para futuras investigaciones, sobretodo porque la polimerización se lleva a cabo incluso con la sola presencia de catalizador y monómero sin necesidad de un iniciador ni aditivos.



## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> G. Moad, D.H. Solomon, *The Chemistry of Free-Radical Polymerization*, Pergamon, Oxford, **1995**.
- <sup>2</sup> J. R. Fried, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, New Jersey, **1995**.
- <sup>3</sup> G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley Interscience, New York, **1981**.
- <sup>4</sup> K. Matyjaszewski, T.P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley Interscience, New York, **2002**.
- <sup>5</sup> R. B. Seymour, *Química de los Polímeros*, Reverté S.A., España, **1998**.
- <sup>6</sup> R. P. Quirk, Ed., *Applications of Anionic Polymerization Research*, American Chemical Society, Washington DC, **1998**.
- <sup>7</sup> K. Matyjaszewski, Ed., *Cationic Polymerizations: Mechanics, Synthesis and applications*, Marcel Dekker, New York, **1996**.
- <sup>8</sup> K. Matyjaszewski, Ed., *Controlled Radical Polymerization*, American Chemical Society: Washington DC, Vol. 685, **1998**.
- <sup>9</sup> K. Matyjaszewski, Ed., *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT*, American Chemical Society, Washington DC, Vol. 768, **2000**.
- <sup>10</sup> M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3698.
- <sup>11</sup> S. N. Lewis, J. J. Miller, S. Winstein, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1478.
- <sup>12</sup> J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P. Le, R.T.A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- <sup>13</sup> Y. K. Chong, T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071.

- <sup>14</sup> M. K. Georges, R.P. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
- <sup>15</sup> M. K. Georges, G. K. Hamer, N.A. Listigovers, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 9087.
- <sup>16</sup> A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 618.
- <sup>17</sup> N. A. Listigovers, M. K. Georges, P. G. Odell, B. Keoshkerian, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8992.
- <sup>18</sup> K. Onho, Y. Izu, S. Yamamoto, T. Miyamoto, T. Fukuda, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1619.
- <sup>19</sup> K. A. Davis, K. Matyjaszewski, *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, Springer, Berlin, **2002**.
- <sup>20</sup> G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Macromolecules* **1982**, *15*, 909.
- <sup>21</sup> C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Hart, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661.
- <sup>22</sup> K. Matyjaszewski, S. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto, *Macromol. Symp.* **1995**, *95*, 217.
- <sup>23</sup> D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 904.
- <sup>24</sup> M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- <sup>25</sup> (a) J-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614. (b) J-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*. **1995**, *28*, 7901.
- <sup>26</sup> F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5689.
- <sup>27</sup> K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- <sup>28</sup> J. A. M. Brandts, P. van de Geijn, E. E. van Faassen, J. Boersma, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 246.
- <sup>29</sup> M. A. Stump, D.M. Haddleton, A. McCamley, D. Duncalf, J. A. Segal, D. J. Irvine, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1997**, *38(1)*, 508.
- <sup>30</sup> Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
- <sup>31</sup> T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1070.

- <sup>32</sup> F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Angew. Chem. Int. Engl.* **1999**, *38*, 538.
- <sup>33</sup> M. Wakioka, K-Y Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2002**, *35*, 330.
- <sup>34</sup> G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1998**, *31*, 542.
- <sup>35</sup> C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
- <sup>36</sup> I. del Río, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 361.
- <sup>37</sup> E. A. Seddon, K. R. Seddon, *The chemistry of ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- <sup>38</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, New York, **1989**.
- <sup>39</sup> D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, London, **1988**.
- <sup>40</sup> D. F. Shriver, M. A. Dredzon, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, Jhon Wiley & Sons, New York, **1986**.
- <sup>41</sup> R. A. Zelanka, M. C. Barid, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063.
- <sup>42</sup> S. Fernandez, M. Pfeffer, V. Ritleng, C. Sirlin, *Organometallics* **1999**, *18*, 2390.
- <sup>43</sup> H. C.L. Abbenhius, M. Pfeffer, J. P. Sutter, A. De Cian, J. Fischer, H. Li Ji, J.H. Nelson, *Organometallics* **1993**, *12*, 4464.
- <sup>44</sup> F. M. J. Antonius, P. van Der, E. M. Cornelus, K. van Der, G. van Koten, *J. Org. Chem.* **1981**, *212*, 283.
- <sup>45</sup> A. D. Ryabov, R. Le Lagadec, H. Estevez, R.A. Toscano, S. Hernández, L. Alexandrova, V. S. Kurova, A. Fischer, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1626.
- <sup>46</sup> H. Estévez, *Tesis de Licenciatura: Síntesis de metalociclos de rutenio (II) y (III) para la bioelectrocatalisis*, UNAM, **2004**.
- <sup>47</sup> A. D. Ryabov, V. S. Sukharev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529.
- <sup>48</sup> A. Berger, A. de Cian, J. P. Djukic, J. Fischer, M. Pfeffer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3230.
- <sup>49</sup> S. J. LaPlaca, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778.

- 
- <sup>50</sup> L. Alexandrova, R. Le Lagadec, F. Díaz Camacho, Resultados aún no publicados.
- <sup>51</sup> T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, 33, 6732.
- <sup>52</sup> A.D. Ryabov, H. Estevez, L. Alexandrova, M. Pfeffer, R. Le Lagadec, *Inorg. Chem. Acta* **2006**, 359, 883.
- <sup>53</sup> T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, 33, 5825.
- <sup>54</sup> V. Martínez, *Tesis de Maestría.: Optimización del sistema catalítico basado en complejos de rutenio (II) para la polimerización de monómero vinílicos*, UNAM, **2006**.