TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN POLIMEROS

AUTOR: AIDE SAENZ GALINDO

FIRMA

TITULO: <u>"Estudio de la actividad catalítica del complejo Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) en la polimerización radicálica controlada por transferencia de átomo (ATRP) de monómeros vinílicos"</u>

ASESOR: Dr. José Román Torres Lubian FIRMA

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Marzo

Saltillo, Coahuila, a 27 de

Sello de la Institución

Dr. Juan Méndez Nonell Director General del CIQA

de

2006



Centro de Investigación en Química Aplicada

Tesis

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL COMPLEJO Cp*RuCl(η²-CH₂=CHCN)(PPh₃) EN LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO (ATRP) DE MONÓMEROS VINÍLICOS

Presentada por:

AIDÉ SAENZ GALINDO

Presentada para obtener el grado de:

Doctor en polímeros

Asesor:

Dr. JOSÉ ROMÁN TORRES LUBIÁN

Saltillo, Coahuila

Marzo del 2006

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA Programa de Doctorado en Polímeros

TESIS

Estudio de la actividad catalítica del complejo Cp*RuCl(η²-CH₂=CHCN)(PPh₃) en la polimerización radicálica controlada por transferencia de átomo (ATRP) de monómeros vinílicos

Presentada por:

AIDE SAENZ GALINDO

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS

Asesorada por:

DR. JOSE ROMAN TORRES LUBIAN

SINODALES

Dr. Gregorio Cadenas Pliego Dra. Graciela Arias García Presidente Secretario Dra. Maticia Flores Santos Dr. Alfredo Rosales Jasso ler. Vocal 2do. Vocal Dra. Verónica Salazar Pereda 3er Vocal

Saltillo, Coahuila

Marzo, 2006

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 27 de Marzo de 2006



Nombre y Firma

DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado de manera muy especial en memoria de mi <u>Abuelo Andrés Galíndo de Hoyos</u>, físicamente ya no esta conmigo sin `embargo nunca me ha dejado sola, por su apoyo incondicional, sus sabios consejos y su confianza.

A mí esposo por su amor y comprensión: <u>Julio Cesar Narváez Rívera</u> A mí <u>híjo</u> por ser el motor que impulsa mi vida.

A mi família, mis padres por su amor, su ejemplo y su confianza <u>Rosa Lilia Galíndo y José Gerardo Saenz</u> A mi abuelíta por su ternura y su comprensión <u>Heríberta Galván,</u> A mis hermanos y hermanas por su cariño y su apoyo: <u>José Gerardo, Romeo, Lydía y Rocío.</u>

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a todas las personas que colaboraron de manera directa e indirectamente en el desarrollo de este proyecto de investigación doctoral.

En especial, mi agradecimiento para:

El Dr. José Román Torres Lubián, por su asesoría y orientación en el desarrollo de la tesis.

LCQ. Claudia V. Reyes Castañeda, por su asistencia en resonancia magnética nuclear (RMN) y cooperación en el laboratorio, pero especialmente por su invaluable amistad.

M.C. Hortensia Maldonado Textle, por su ayuda en la etapa de caracterización por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC).

Mis compañeros del laboratorio B-4, Norma, Julia, Lety, Gustavo, Jesús, Hervey, Eduardo, Liliana y Diego, por su compañía y su valiosa amistad.

M.C. Leticia Rodríguez, por su apoyo, orientación y sobre todo su amistad en toda mi estancia en el CIQA.

El Centro de Investigación en Química Aplicada, por haberme permitido el uso de su infraestructura para el desarrollo de este trabajo doctoral.

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico a través de la beca de doctorado No.162511 y por el financiamiento del proyecto No. C01-40,422.

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL COMPLEJO Cp*RuCl(η²-CH₂=CHCN)(PPh₃) EN LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO (ATRP) DE MONÓMEROS VINÍLICOS

ÍNDICE

٠

Lista de Figura	as				•		•	•	vi
Lista de Tabla	S	•		•	•	•	•		xi
Abreviaturas	•	•	•	•	•	•	•	•	xii
Resumen	•	•		•	•	•	•	•	xiv

<u>Capitulo 1:</u> Introducción

1.1 Antecedentes y generalidades	•	•	•	•	•	1
1.2 Principios básicos de polimeriza	ación ra	dicálica	ı			
controlada/viviente (CRP)	•	•	•	•	•	2
1.3 Polimerización radicálica por tra	ansfere	ncia de	átomo	(ATRP)).	6
1.3.1 Monómeros				•		7
1.3.2 Iniciadores .						9
1.3.3 Complejos organometa	ilicos (Cataliza	dores)			14
1.3.4 Ligantes	. `		. ´	•	•	17
1.3.5 Aditivos ó co-catalizad	lores		•			18
1.3.6 Solventes .						18
1.3.7 Temperatura y tiempo	de reac	ción	•	•	•	19
1.4 Fundamentos de ATRP .					•	19
1.4.1 El peso molecular (M _n) y la d	istribuc	ión de l	los peso	S	
moleculares (M_w/M_n) .	•				•	20
1.4.2 Mecanismo de ATRP	y veloc	idad de	polime	rizaciór	ı.	21
1.4.3 Efecto del radical pers	istente	•	•	•	•	23
1.5 Materiales obtenidos por ATRP						25
1.6 Referencias						26

Capitulo 2: Justificación de Tesis Doctoral

2.1 Justificación	•	•	•	•	•	•	•	31
2.2 Hipótesis .	•		•	•	•	•		32
2.3 Objetivo .	•	•	•	•	•	•	•	33
2.4 Referencias	•							34

<u>Capitulo 3</u>: Parte Experimental

3.1 Intr	oducción	•	•	•	•	•	•	•	35
3.2 Ma	teriales y reac	tivos	•				•	•	35
	3.2.1 Purifica 3.2.2 Purifica	ción de ción de	solvent reactiv	tes os y mo	onómer	os	•		36 36
3.3 Pro	cedimiento ex	perime	ntal par	a la sín	tesis de	1			
η²-a	crilonitrilo pe	ntameti	lciclop	entadie	nil trife	nilfosfi	na		
rute	nio (II) Cp*R	uCl(η ²	-CH ₂ =C	CHCN)	(PPh ₃)	(3)	•	•	37
	3.3.1 Síntesis	del olig	go <i>µ</i> -clo	oro pent	ametilc	iclopen	tadieni	l	
	rutenio (III)	Cp*Ru	Cl(µ-C	l)] ¹ (1).	•			•	37
	3.3.2 Síntesis	de bis(trifenilf	osfina)	cloro				
	pentametilcic	lopenta	dienil -	rutenio((II)				
	Cp*RuCl(PPI	13)2 <i>(2)</i> .		•	•	•	•	•	38
	3.3.3 Síntesis	de clor	$\circ \eta^2$ -ac	rilonitri	ilo pent	ametilc	iclopent	tadienil	
	trifenilfosfina	rutenic	o (II) C	p*RuC	l(η ² -CF	$I_2 = CHC$	CN)(PPI	13) (<i>3</i>).	38
0 4 D					c				
3.4 Pro	cedimiento ge	eneral p	ara las i	reaccioi	nes efec	tuadas			20
	en tubo de Rr	vin y S	chienk	•	•	•	•	•	39
	3 4 1 Reaccio	nes del	comple	in (3)	on ami	nac			30
	3.4.2 Reaccio	nes de l	nolimer	jo (<i>S</i>) c	monite	breadas	por	•	57
	RMN ¹ H v ³¹		pomier	12de1011	·	·	por		39
	3.4.3 Reaccio	nes de a	adición	tipo Kł	narasch	•	•	•	40
						•	•	•	
3.5 Pro	cedimiento ge	eneral p	ara las i	reaccion	nes de p	olimeri	ización		
(téc	enica <i>Schlenk</i>) homo	polimer	ización	у соро	limeriz	ación	•	41
	3.5.1 Síntesis	del hor	nopolín	nero de	St en s	olución	,		
	vía ATRP	•	•			•	•	•	41
	3.5.2 Sintesis	del cop	olimer	D PSt-b	-PMAC	en sol	ucion,		40
	via ATRP pre	esencia	de Bu ₂ r	NH COII	10 00-08	uanzao	or	•	42
36 Téc	nicas instrum	entales	de anál	isis v m	rétodos				
de	caracterizació	n.							43
			-	•	•	•	•	•	
3.7 Me	todología			•		•			44
	-								
3.8 Ref	ferencias	•		•		•	•	•	44

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

<u>Capitulo 4</u>: Polimerización Radicálica Controlada de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(η²CH₂=CHCN)(PPh₃) (3) como Catalizador.

4.1 In	troducción	•	•	•	•	•	•	•	45
4.2 Es	studio de polin	nerizac	ión de l	St vía A	ATRP	•	•		48
4.3 Es	studio del efect	to de a	minas a	lifática	s como	co-cat	alizadore	s en la	
polim	erización de S	t.	•	•	•	•	•	•	59
	4.3.1 Polime	rizacić	on de St	en pres	sencia d	e			
	EtNH ₂ , Et ₂ N	H y Et	3N.	•				•	56
	4.3.2 Polime	rizacić	on de St	en pres	sencia d	e			
	$BuNH_2, Bu_2$	NH y I	Bu₃N.	•		•		•	61
	4.3.3 Polime	rizació	on de St	en pres	sencia d	e otras	aminas	•	68
4.4 E	studio de la nat	turalez	a vivier	nte de u	ın PSt si	ntetiza	do vía A	TRP.	72
4.5 C	onclusiones					•		•	74
4.6 R	eferencias								75

<u>*Capitulo 5:*</u> Efecto de la Temperatura, Concentración del Catalizador y Concentración del Co-catalizador en la Velocidad de Polimerización de St

5.1 Introducción	•		•		•			78
5.2 Efecto de la tem polimerización de S	peratura t .	a en la v	velocid	lad y co	ntrol de	e		79
5.3 Efecto de la con velocidad y control	centraci de la po	ión del olimeri	cataliz zación	ador en de St	la		•	85
5.4 Efecto de la con velocidad y control	centraci de la p	ión de c olimeri	co-cata zación	lizador de St	en la			92
5.5 Conclusiones								95
5.6 Referencias								96

<u>Capítulo 6</u>: Estudio de las Reacciones Secundarias del Complejo (3) con Bu₂NH *in situ* Durante la Polimerización de St

6.1 Introducción	•	•	•	•	•	•	•	97
6.2 Estudio de react	tividad	del cor	nplejo	<i>(3)</i> con	aminas	secund	arias.	98
6.3 Pruebas de ATF	RP de S	t en so	lución u	usando o	como ca	talizad	ores,	
el complejoCp*l	RuCl(P	Ph3)2 ((2) y co	mplejo	Cp*Ru(Cl ₂ (PPh	13) (7)	114
6.4 Prueba de la rea	icción d	de adici	ón de t	ipo Kha	ırasch	•		115
6.5 Conclusiones	•	•	•	•	•	•	•	118
6.6 Referencias		•		•	•		•	119

<u>Capítulo 7:</u> ATRP en Solución de Diferentes Monómeros Estirénicos Sustituidos con Grupos Electro-Atractores y Electro-Donadores.

7.1	Introducció	n	•	•	•	•	•	•	•	121
7.2	Polimerizac sustituyente	ión ra s elec	dicál tro-a	lica cont tractore	trolada s: 4-Cl	de mon -St, 4-C	iómeros F3-St, 4	s estirén I-Br-St	icos con	
	4-CH ₃ -CO ₂	-St.	•	·	•	•	•	•	•	122
7 3	Polimerizad	lión ra	dicál	lica con	trolada	de mor	ómeros	estiré	nicos con	
/	sustituyente	es elec	tro-d	onadore	es: 4-M	le-St, 4-	t-BuO-	St y 4-N	MeO-St	127
7.4	Correlación	del p	arám	etro de	Hamm	ett.		•	•	133
74	Caracteriza	ción d	e 10s	noliesti	renos	enstituid	los con			
/ •••	mog alastro			, donad		¹ UDN		onidaa	vío	
gn	ipos electro-a	atracte	Jies	/ uonau	ores po		VIIN ODL	entuos	via	100
A	KP		•	•	•	•	•	•	•	136
7.6	6 Conclusion	es	•	•	•	•	•	•	•	138
7.7	Referencias	1	•		•	•		•		139

<u>Capítulo 8</u>: Estudio de la Polimerización de MMA Vía ATRP, con el Complejo (3) como Catalizador.

8.1 Introducción	•	•	•	•	•	•	•	140
8.2 Estudio de la po ATRP, con y sin B	olimeriz u2NH c	zación o omo co	de MM.)-cataliz	A vía zador.				142
8.3 Caracterización ¹ H-RMN	ı de PM	IMA ob	otenido	vía ATF	₽ por:	medio d	le	147
8.4 Conclusiones							•	150
8.5 Referencias								150

Capítulo 9: Aplicación del Sistema Catalítico (3) en la Obtención de Copolímero en Bloques PSt-b-PMAG

9.1 Introducción	•	•	•	•	•	•	•	153			
9.2 Obtención de coj	polímer	o en bl	oques P	St-b-PN	MAG v	ía ATR	Ρ.	154			
9.2.1 Caracterización del macro-iniciador 9.2.2 Síntesis y caracterización del copolímero en bloques de											
PSt-b-PM	AG							156			
9.3 Conclusiones	•					•	•	163			
9.4 Referencias								163			

<u>Capítulo 10</u>: Conclusiones Generales.

10.1 Conclusiones	•	•	•	•	•	•	•	164
10.2 Propuesta de tra	ibajo f	iuturo						167

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
Figura 1.1	Efecto de una lenta iniciación, presencia de reacciones de terminación y comportamiento típico de una reacción de polimerización controlada/viviente, en	3
	una gráfica de ln[M] ₀ /[M]en función del tiempo.	
Figura 1.2	Efecto de una lenta iniciación, presencia de reacciones de transferencia y comportamiento típico de una reacción de polimerización controlada/viviente, en	4
-	una grafica de M _n en función del tiempo.	
Figura 1.3	Materiales poliméricos preparados mediante polimerización radicálica controlada.	6
Figura 1.4	Ejemplos de monómeros estirénicos polimerizables controladamente por ATRP.	7
Figura 1.5	Ejemplos de monómeros acrilatos polimerizables controladamente por ATRP	8
Figura 1.6	Ejemplos de monómeros metacrilatos polimerizables controladamente por ATRP.	9
Figura 1.7	Ejemplos de iniciadores alcanos polihalogenados, activos en ATRP.	10
Figura 1.8	Ejemplos de iniciadores halocetonas activos en ATRP.	11
Figura 1.9	Ejemplos de iniciadores halogenuros benzílicos, activos en ATRP.	11
Figura 1.10	Eiemplos de iniciadores α -halesteres, activos en ATRP.	12
Figura 1.11	Eiemplo de iniciador halonitrilo, activo en ATRP.	12
Figura 1.12	Eiemplo de iniciador haluros sulfonilos, activo en ATRP	13
Figura 1.13	Ejemplo de iniciadores usados en la polimerización radicálica convencional, activo en ATRP.	13
Figura 1.14	Catalizadores de rutenio activos a ATRP.	16
Figura 1.15	Eiemplo de ligantes usados en ATRP.	17
Figura 1.16	Reacción general de acción catalítica del complejo metálico en ATRP.	21
Figura 1.17 Figura 1.18	Etapas básicas en la reacción de ATRA en presencia de un catalizador metálico. Mecanismo de ATRA y su extensión a ATRP.	24 25
Figura 1.19	Ejemplo de reacciones orgánicas clásicas con polímeros funcionalizados obtenidos mediante ATRP.	26
Figura 3.1	Cp*RuCl(η^2 -CH ₂ =CHCN)(PPh ₃): Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclo pentadienil trifenilfosfina rutenio (II) (3)	39
Figura 3.2	Esquema de metodología desarrollada.	44
Figura 4.1	Condiciones de la reacción de polimerización de St vía ATRP	48
Figura 4.2	Dependencia de conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St] ₀ = 6.7M, [Ru] ₀ = 17mM, [Et-BrP] ₀ = 33.8mM	49
Figura 4.3	Dependencia del ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo, para la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0 = 6.7M [Ru]_0 = 17mM [EtBPP]_0 = 33.8mM.$	50
Figura 4.4	Dependencia del M_n en función de la conversión de monómero, en la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM.$	51
Figura 4.5	Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de St a 90°C vía ATRP, $[St]_0=$ 6.7M $[Ru]_0= 17$ mM $[EtBrP]_0= 33.8$ mM	52
Figura 4.6	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ t.a) de un PSt obtenido vía ATRP	53
Figura 4.7	Espectro de COSY (CDCl ₃ t.a) de un PSt obtenido vía ATRP	54
Figura 4.8	Comparación entre $M_{n(exp)}$ por GPC y $M_{n(exp)}$ por ¹ H-RMN en función de la	55
0	conversión de monómero, en la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0=$ 6.7M $[Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM.$	20
Figura 4.9	Condiciones de la reacción de polimerización de St en solución vía ATRP	56
	empleando aminas alifáticas como co-catalizadores.	20
Figura 4.10	Dependencia de la conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM [co-catalizadores: EtNH2, Et2NH y Et3N]_0= 170mM.$	57

Figura 4.11	Dependencia de $ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo, en la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM [EtNH ₂ , Et ₂ NH y Et ₂ NL= 170mM	58
Figura 4.12	Dependencia del M_n en función del % de conversión a la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St] ₀ = 6.7M [Ru] ₀ = 17mM [EtBrP] ₀ = 33.8mM [EtNH ₂ , Et ₂ NH y Et ₂ NI ₂ = 170mM	59
Figura 4.13	Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St] ₀ = 6.7M [Ru] ₀ = 17mM [EtBrP] ₀ = 33.8mM [EtNH ₃] ₀ = 170mM.	59
Figura 4.14	Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0$ = 6.7M $[Ru]_0$ = 17mM $[EtBrP]_0$ = 33.8mM $[Et_2NH]_0$ = 170mM.	60
Figura 4.15	Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0$ = 6.7M $[Ru]_0$ = 17mM $[EtBrP]_0$ = 33.8mM $[Et_3N]_0$ = 170mM.	60
Figura 4.16	Dependencia de conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St] ₀ = 6.7M [Ru] ₀ = 17mM [EtBrP] ₀ = 33 8mM [BuNH, BuNH v BuNH = 170mM	61
Figura 4.17	Dependencia de ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo, en la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM [BuNH ₂ , Bu ₂ NH v. Bu NI] = 170mM	63
Figura 4.18	Dependencia del M _n en función del % de conversión en la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St] ₀ = 6.7M [Ru] ₀ = 17mM [EtBrP] ₀ = 33.8mM [BuNH ₂ , Bu ₂ NH \sim PB = 170mM	64
Figura 4.19	Curvas de GPC normalizadas en la polimerización de St a 90°C vía ATRP, [St] ₀ = 6.7M [Ru] ₀ = 17mM [EtBrP] ₀ = 33.8mM [Bu ₂ NH] ₀ = 170mM	64
Figura 4.20	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a) de un PSt obtenido vía ATRP a 90°C, $[St]_0$ = 6.7M $[Ru]_0$ = 17mM $[EtBrP]_0$ = 33.8mM $[Et_2NH]_0$ = 170mM.	66
Figura 4.21	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a) de un PSt obtenido vía ATRP a 90°C, $[St]_0$ = 6.7M $[Ru]_0$ = 17mM $[EtBrP]_0$ = 33.8mM $[Bu_2NH]_0$ = 170mM	67
Figura 4.22	Condiciones de la reacción de polimerización de St vía ATRP empleando diferentes aminas con diferente volumen estérico, como co-catalizadores.	68
Figura 4.23	Condiciones de reacción para la polimerización de St a 90°C vía ATRP, empleando Al(O'Pr) ₃ a diferentes concentraciones como co-catalizadores	71
Figura 4.24	Condiciones de reacción para el estudio de naturaleza viviente con PSt obtenido vía ATRP empleando el catalizador (3).	72
Figura 4.25	Condiciones de reacción para el estudio de naturaleza viviente en la polimerización de St a 90°C, vía ATRP empleando el catalizad or (3).	73
Figura 5.1	Condiciones de la reacción de polimerización de St vía ATRP empleando diferentes temperaturas de polimerización.	79
Figura 5.2	Dependencia de % de conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de St vía ATRP a las temperaturas 80, 90 y 100°C, $[St]_0$ = 6.6M $[Ru]_0$ = 16.5mM $[EtBrP]_0$ = 33mM $[Bu_0$ NH]_0= 165mM.	81
Figura 5.3	Dependencia del ln([M] ₀ /[M]) en función del tiempo en la polimerización de St vía ATRP a las temperaturas 80, 90 y 100°C. [St] ₀ =6.6M [Ru] ₀ =16.5mM [EtBrPl ₀ =33mM [Bu ₂ NH]= 165mM	82
Figura 5.4	Dependencia de la k_p^{app} en función de la temperatura en la polimerización de St vía ATRP [St] ₀ =6.6M [Ru] ₀ = 16.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM [Bu ₂ NH]=165mM.	82
Figura 5.5	Dependencia del M_n en función del % de conversión en la polimerización de St vía ATRP variando la temperatura de polimerización. [St] ₀ =6.6M [Ru] ₀ =16.5mM [EtBrP] ₀ =33mM [Bu ₂ NH]= 165mM.	83
Figura 5.6	Dependencia de los valores de IPD en función del % de conversión en la polimerización de St vía ATRPvariando la temperatura de polimerización. [St]=6 6M [Bu]=16 5mM [EtBrP]=33mM [Bu]NH]= 1655mM	84
Figura 5.7	Condiciones de la reacción de polimerización de St a 90°C vía ATRP empleando diferentes concentraciones de catalizador	85
Figura 5.8	Dependencia de la conversión de monómero en función del tiempo para la polimerización de St a 90°C vía ATRP variando la concentración del catalizador. [St] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 3.3, 8.25, 16.5 y 24.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM [Bu ₂ NH] ₀ = 165mM.	86

Figura 5.9	Dependencia del ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo para la polimerización de St a 90°C vía ATRP variando la concentración de catalizador. $[St]_0 = 6.6M [Ru]_0 =$ 3.3, 8.25, 16.5 v 24.5mM [EtBrP]_= 33mM [Bu_NH]_= 165mM	87
Figura 5.10	Dependencia de la k_p^{app} en función de [Ru] para la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 3.3, 8.25, 16.5 y 24.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM [Bu ₂ NH] ₀ = 165mM.	88
Figura 5.11	Dependencia del M _n en función del % de conversión para la polimerización de St a 90°C vía ATRP, variando la concentración del catalizador. $[St]_0= 6.6M [Ru]_0=$ 3.3, 8.25, 16.5 y 24.5mM [EtBrP]_0= 33mM [Bu ₂ NH]_0= 165mM	89
Figura 5.12	Curvas de GPC normalizadas del PSt obtenido en solución de tolueno a 90°C vía ATRP $[St]_0 = 6.6M [Ru]_0 = 3.3 mM [EtBrP]_0 = 33mM, [Bu_2NH]_0 = 165mM.$	89
Figura 5.13	Curvas de GPC normalizadas del PSt obtenido a 90°C vía ATRP $[St]_0$ = 6.6M $[Ru]_0$ = 8.5 mM $[EtBrP]_0$ = 33mM, $[Bu_2NH]_0$ = 165mM.	90
Figura 5.14	Curvas de GPC normalizadas del PSt obtenido a 90°C vía ATRP [St] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 16.5 mM [EtBrP] ₀ = 33mM, [Bu ₂ NH] ₀ = 165mM.	90
Figura 5.15	Curvas de GPC normalizadas del PSt obtenido a 90°C vía ATRP 90°C. [St] ₀ = 6.6M, [Ru] ₀ = 24.5mM, [EtBrP] ₀ = 33mM, [Bu ₂ NH] ₀ = 165mM	91
Figura 5.16	Dependencia de los valores de IPD en función del % de conversión para la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0= 6.6M$, $[Ru]_0= 3.3$, 8.25, 16.5 y 24.5mM, $[EtBP]_0= 33mM$, $[Bu_2NH]_0= 165mM$.	91
Figura 5.17	Condiciones de la reacción de polimerización de St a 90°C vía ATRP empleando diferentes concentraciones de co-catalizador.	92
Figura 5.18	Dependencia de la conversión de monómero en función del tiempo para la polimerización de St a 90°C vía ATRP variando la concentración del co- catalizador. $[St]_0 = 6.6M [Ru]_0 = 16.5 \text{ mM} [EtBrP]_0 = 33 \text{ mM} [Bu_2NH]_0 = 165 \text{ mM}$ v 66mM.	93
Figura 5.19	Dependencia del ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo para la polimerización de St a 90°C vía ATRP variando la concentración de co-catalizador. $[St]_0= 6.6M$ $[Ru]_0= 16.5 \text{ mM} [EtBrPl_0= 33 \text{mM} [Bu_2NH]_0= 165 \text{ v} 66 \text{mM}.$	94
Figura 5.20	Dependencia de la k_p^{app} en función de [Bu ₂ NH] para la polimerización de St a 90°C vía ATRP. [St] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 3.3, 8.25, 16.5 y 24.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM [Bu ₂ NH] ₀ = 165mM.	94
Figura 5.21	Dependencia del M_n en función del % de conversión para la polimerización de St a 90°C vía ATRP variando la concentración del co-catalizador. [St] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 8.25 v 16.5mM [EtBrPl ₀ = 33mM [Bu ₀ NH] ₀ = 165 v 66mM.	95
Figura 6.1	Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II) Cp*RuCl(η^2 -CH ₂ =CHCN)(PPh ₃) (3).	98
Figura 6.2	Posibles productos de reacción entre el complejo (3) y la Bu_2NH .	99
Figura 6.3	Reacción 1, condiciones de reacción	99
Figura 6.4 Figura 6.5	Productos de la reacción l Espectro de ¹ H-RMN ($CD_3C_6D_5$, t.a.) de los productos formados en la de	100 100
Figura 6.6	Espectro de ³¹ P-RMN (CD ₃ C ₆ D ₅ , t.a.) de los productos formados en la de reacción 1	101
Figura 6.7	Producto de reacción entre el complejo (3) y el solvente.	102
Figura 6.8	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a.) del complejo (6).	103
Figura 6.9	Espectro de ¹³ C-RMN (CDCl ₃ , t.a.) del complejo (6).	104
Figura 6.10 Figura 6.11	Reacción reversible que sufre el complejo <i>(3).</i> Reacción 2, condiciones de reacción.	105 105
Figura 6.12	Productos de la reacción 2.	106
Figura 6.13 Figura 6.14 Figura 6.15	Espectro de ¹ H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , t.a., 300 MHz) de los productos de reacción 2. Espectro de ³¹ P-RMN (CD ₂ Cl ₂ , t.a., 300 MHz) de los productos de reacción 2 Condiciones de trabajo para la reacción de polimerización 3.	107 108 109

Figura 6.16	Seguimiento de la reacción de polimerización de St por ³¹ P-RMN (C_6D_6 , t.a.) [St] ₀ = 1.57M, [Complejo (3)] ₀ = 8.5mM, [EtBrP] ₀ = 16.9mM, [Bu ₂ NH] ₀ =85mM en C_6D_6 , a 90°C, el primer espectro adquirido sin calentamiento (T=0). Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar el tubo a 90°C en los tiempos indicados.	110
Figura 6.17	Espectro de ³¹ P-RMN (C_6D_6 , t.a.) al final de la reacción de polimerización, reacción 3: [St] ₀ = 1.57M, [Complejo (3)] ₀ = 8.5mM, [EtBrP] ₀ = 16.9mM, [Bu ₂ NH] ₀ =85mM en C ₆ D ₆ , 30h a 90°C.	111
Figura 6.18	Espectro de ³¹ P-RMN (C_6D_6 , t.a.) al final de la reacción de polimerización, reacción 3: [St] ₀ = 1.57M, [Complejo (3)] ₀ = 8.5mM, [EtBrP] ₀ = 16.9mM, [Bu ₂ NH] ₀ =85mM en C ₆ D ₆ , con capilar de dppe en C ₆ D ₆ , como referencia.	113
Figura 6.19	Condiciones de trabajo para la reacción de polimerización 4 y 5.	114
Figura 6.20	Condiciones de trabajo para la reacción de polimerización 6 y 7.	114
Figura 6.21	Condiciones de trabajo para la reacción Adición tipo Kharasch 8 y 9.	115
Figura 6.22	Dependencia del % de conversión en función del tiempo reacciones 8 y 9.	116
Figura 6.23	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a) del producto de Adición tipo Kharasch,	117
Figura 6.24	purificado por cromatografía. Espectro de ¹³ C-RMN (CDCl ₃ , t.a) del producto 4-bromo-2-metil-4- fenilbutanoato de etilo purificado por cromatografía.	118
Figura 7.1	Monómeros estirénicos, polimerizables vía ATRP.	122
Figura 7.2	Condiciones de las reacciones de polimerización de monómeros estirénicos con	123
Figura 7.3	Dependencia de conversión de monómero en función del tiempo, para la	124
-	polimerización de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-atractores: 4- Cl-St, 4-F ₃ C-St, 4-Br-St y St a 90°C vía ATRP. $[X-St]_0= 6.6M [Ru]_0= 16.5mM$ $[EtBrP]_0= 33mM.$	
Figura 7.4	Dependencia del ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo, en para la polimerización de monómeros estirénico con sustituyentes electro-atractores: 4-Cl-St, 4-F ₃ C-St, 4-Br-St y St a 90°C, vía ATRP. $[X-St]_0= 6.6M [Ru]_0= 16.5mM [EtBrP]_0= 33mM$	125
Figura 7.5	Dependencia del M_n en función del % de conversión y del IPD en la polimerización de Cl-St en solución vía ATRP, con una relación molar de: [4-Cl-St]_=6.6 M [Ru]_=16.5 mM [EtBrP]_=33 mM	125
Figura 7.6	Curvas de GPC normalizadas del PCI-St obtenido a 90°C vía ATRP, en [CI-St] ₀ =	126
Figura 7.7	Dependencia del M_n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4-F ₃ C-St a 90°C vía ATRP. [4-F ₃ C-St] ₀ =6.6M [Ru] ₀ =16.5mM	126
Figura 7.8	Dependencia del M _n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4-Br-St a 90°C vía ATRP. [Br-St] ₀ =6.6M [Ru] ₀ =16.5mM [EtBrPL=33mM	127
Figura 7.9	Condiciones de las reacciones de polimerización de monómeros estirénicos con	128
Figura 7 10	sustituyentes electro-donadores a 90°C vía ATRP. Dependencia de las conversiones de monómero en función del tiempo, para la	129
i gui a //10	polimerización de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores en solución de tolueno a 90°C vía ATRP: 4-CH ₃ -St, 4-CH ₃ -CO ₂ -St, 4- <i>t</i> -BuO-St, 4-CH ₃ O-St y St, vía ATRP en tolueno. [X-St] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 16.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM.	122
Figura 7.11	Dependencia del ln([M] ₀ /[M]) en función del tiempo, para las polimerizaciones de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores: 4-CH ₃ -St, 4- CH ₃ CO ₂ -St, 4- <i>t</i> -BuO-St, 4-CH ₃ O-St y St, en a 90°C vía ATRP. [X-St] ₀ = 6.6M [Rul ₂ = 16.5mM [EtBrPl ₂ = 33mM.	130
Figura 7.12	Dependencia del M_n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4-CH ₃ -St a 90°C, vía ATRP.[CH ₃ -St] ₀ =6.6M [Ru] ₀ =16.5mM [EtBrP] ₀ =33mM	130
Figura 7.13	Curvas de GPC normalizadas del PCH ₃ -St obtenido a 90°C vía ATRP $[CH_3-St]_0=$ 6.6M, $[Ru]_0=$ 16.5 mM, $[EtBrP]_0=$ 33mM.	131

Figura 7.14	Dependencia del M_n y de los IPD's en función del % de conversión, en la polimerización de 4-CH ₃ CO ₂ -St a 90°C vía ATRP [CH ₃ CO ₂ -St] ₀ =6.6M [Rul=16 5mM [EtBrPl=33mM]	131
Figura 7.15	Dependencia del M_n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4- <i>t</i> -BuO-St a 90°C vía ATRP. [4- <i>t</i> -BuO-St] ₀ =6.6M [Ru] ₀ =16.5mM [EtBrPl ₀ =33mM	132
Figura 7.16	Dependencia del M_n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4-CH ₃ O-St a 90°C vía ATRP. [CH ₃ O-St] ₀ =6.6M [Ru] ₀ =16.5mM [EtBrP] ₀ =33mM.	132
Figura 7.17	Correlación del parámetro de Hammett contra log k_X/k_H para diversos monómeros estirénicos sustituidos en la polimerizados vía ATRP.	135
Figura 7.18	Comparación de los valores ρ (en la función de Hammett) de una polimerización de St vía radicálica convencional y la polimerización de St vía ATRP para diversos monómeros estirénicos.	135
Figura 7.19	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a) de PCl-St a 90°C $[St]_0 = 6.7M [Ru]_0 = 17mM [EtBrP]_0 = 33.8mM.$	137
Figura 7.20	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a) de PCH ₃ -St a 90°C, $[St]_0 = 6.7M [Ru]_0 = 17mM$ [EtBrP] ₀ = 33.8mM.	138
Figura 8.1	Monómeros metacrílicos polimerizables por ATRP.	141
Figura 8.2	Esquema de condiciones de reacción de polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con y sin Bu ₂ NH como co-catalizador.	143
Figura 8.3	Dependencia de % de conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con y sin Bu_2NH como co-catalizador [MMA] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 16.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM, [Bu2NH] ₀ = 165mM	144
Figura 8.4	Dependencia del ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo para la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con y sin Bu ₂ NH como co-catalizador [MMA] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 16.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM, [Bu2NH] ₀ = 165mM.	145
Figura 8.5	Dependencia del M _n e IPD en función del % de conversión, para la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con y sin Bu ₂ NH como co- catalalizador. [MMA] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 16.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM, [Bu ₂ NH] ₀ = 165mM.	146
Figura 8.6	Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP sin Bu_2NH como co-catalizador [MMA] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 16.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM.	146
Figura 8.7	Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con Bu_2NH como co-catalalizador. [MMA] ₀ = 6.6M [Ru] ₀ = 16.5mM [EtBrP] ₀ = 33mM [Bu2NH] ₀ = 165mM.	147
Figura 8.8	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ t.a) de PMMA obtenido vía ATRP a 90°C sin amina $[MMA]_0 = 6.7M [Ru]_0 = 17mM [EtBrP]_0 = 33.8mM$	148
Figura 8.9	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a) de PMMA obtenido vía ATRP 90°C con Bu ₂ NH $[St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM [Bu2NH]_0= 165mM.$	149
Figura 9.1	Esquema de reacción de copolimerización del PSt-b-PMAG vía ATRP.	154
Figura 9.2	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃) del macro-iniciador PSt funcionalizado con Br de $M_n = 10579$, IPD= 1.15.	155
Figura 9.3	Cromatógramas del copolímero PSt- <i>b</i> -PMAG obtenidos por diferentes detectores UV e IR.	157
Figura 9.4	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a.) copolímero PSt-b-PMAG vía ATRP.	158
Figura 9.5	Espectro HETCOR (CDCl ₃ , t.a) del copolímero PSt - <i>b</i> -PMAG obtenido vía ATRP a 70°C.	159
Figura 9.6	Termograma del copolímero PSt-b-PMAG obtenido vía ATRP.	160
Figura 9.7	Termograma del PSt con M_n = 10579, IPD= 1.17 obtenido vía ATRP.	161
Figura 9.8	Termograma del PMAG M_n = 14232 IPD= 1.26 obtenido vía ATRP.	162
Figura 9.9	Termograma del la mezcla física de 36% PSt y 64% PMAG.	162

Lista de Tablas

Tabla	Titulo	Página
Tabla 4.1	Obtención de PSt controlado vía ATRP empleando diferentes sistemas catalíticos	47
Tabla 4.2	Resumen de resultados obtenidos de la polimerización de St a 90°C vía ATRP en presencia de EtNH ₂ , Et ₂ NH y Et ₃ N como co-catalizadores, $[St]_0$ = 6.7M, $[Ru]_0$ = 17mM, $[EtBrP]_0$ = 33.8mM. [co-catalizadores: EtNH ₂ , Et ₂ NH y Et ₃ N]_0= 170mM.	57
Tabla 4.3	Resumen de resultados obtenidos de la polimerización de St a 90°C vía ATRP en presencia de BuNH ₂ , Bu ₂ NH y Bu ₃ N como co-catalizador y sin amina, $[St]_0$ = 6.7M, $[Ru]_0$ = 17mM, $[EtBrP]_0$ = 33.8mM, $[BuNH_2, Bu_2NH y Bu_3N]_0$ = 170mM.	62
Tabla 4.4	Pruebas de polimerización de St a 90°C vía ATRP, $[St]_0= 6.7M$, $[Ru]_0= 17mM$, $[EtBrP]_0=33.8mM$, $[Aminas]_0= 170mM$, empleando diferentes aminas como co- catalizadores.	69
Tabla 4.5	Valores de pK de las diferentes aminas empleadas como co-catalizadores en la polimerización de St en solución vía ATRP	70
Tabla 4.6	Pruebas de polimerización de St a 90°C vía ATRP empleando diferentes concentraciones del Al $(O-i-Pr)_3$ como co-catalizador	71
Tabla 5.1	Resultados del estudio de la polimerización de St en presencia de Bu ₂ NH como co-catalizador a tres diferentes temperatura.	80
Tabla 5.2	Resultados del estudio de la polimerización de St a 90°C vía ATRP, en presencia de Bu ₂ NH como co-catalizador variando la concentración del catalizador.	86
Tabla 5.3	Resultados del estudio de la polimerización de St a 90°C vía ATRP, en presencia de Bu ₂ NH como co-catalizador variando la concentración del co-catalizador.	93
Tabla 6.1	Integrales y concentraciones molares de las especies detectadas en la reacción de polimerización 3.	113
Tabla 7.1	Resultados del estudio de la polimerización radicálica controlada de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-atractores a 90°C vía ATRP.	123
Tabla 7.2	Resultados del estudio de la polimerización radicálica controlada de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores a 90°C vía ATRP.	128
Tahla 7.3	Constante de Hammett de monómeros estirénicos sustituidos	133
Tabla 7.4	Valores de ka ^{app} de monómeros estirénicos sustituidos	134
Tabla 8.1	Obtención de PMMA controlado vía ATRP empleando diferentes sistemas catalíticos.	142
Tabla 8.2	Resultados del estudio de la polimerización de MMA vía ATRP a 90°C con y sin Bu ₂ NH	143

Abreviaturas

AIBN: Azobisisobutilnitrilo ATRA: Adición radicálica por transferencia de átomo ATRP: Polimerización radicálica por transferencia de átomo C-X: Enlace carbón halógeno % Conv: Por ciento de conversión de monómero Cp*: Pentametilciclopentadienilo Cp: Ciclopentadienilo CRP: Polimerización radicálica controlada d: Doblete d,d: Doble de dobles DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry) DPn: Grado de polimerización promedio PRE: Efecto del radical persistente f. Eficiencia del iniciador g : Gramos GPC: Cromatografía de Permeación en Gel h: Hora Ind: Indenilo [I]: Concentración de iniciador [I]₀: Concentración inicial de iniciador IPD: Índice de polidispersidad, M_w/M_n kact: Constantes de activación (mol/seg) kdesact: Constantes de desactivación (mol/seg) **k**_{eq}: Constante de equilibrio k_p^{app} : Constante aparente de velocidad de polimerización (seg⁻¹) kp: Constante de velocidad de propagación (mol/seg) kt: Constante de terminación (mol/seg) L: Litros ln([M]₀/[M]): Logaritmo natural de la relación entre la concentración inicial de monómero respecto la concentración de un monómero a tiempo dado

 $L = \eta^2 - CH_2 = CHPh$

 $L' = CH_2 = CHCO_2n-Bu$

m: muliplete

mM: milimoles

M: Molaridad (mol/L)

MA: Acrilato de metilo

MAG: Metacrilato de glicidilo

MMA: Metacrilato de metilo

[M]: Concentración de monómero

[M]₀: Concentración inicial de monómero

[M]*: Concentración de especies activas

M_n: Peso molecular promedio en número

M_{n(exp)}: Peso molecular promedio en número, experimental

 $M_{n(calc)}$: Peso molecular promedio en número, teórico ó calculado

 M^{n+1} : Complejo metálico en su estado de oxidación (n+1)

 M_w : Peso molecular promedio en peso

PMA: Polimetacrilato

PMMA: Polimetilmetacrilato

PMAG: Polimetilmetcrilato de glicidilo

PSt: Poliestireno

P_n: Radicales propagantes

 P_n -X: Especie durmiente

RMN¹H: Resonancia Magnética Nuclear de Protón

RMN ¹³C: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13

RMN ³¹P: Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31

 R_p : Velocidad de propagación (mol/L seg⁻¹)

St: Estireno

 $V_{\rm n}$: Velocidad de polimerización (L mol/seg)

t: Triplete

T: Temperatura (°C)

TD: Disulfuro de tetra etil tiurano

Tp: Hidr *tris* –pirazoloil borato

σ: Prámetro de Hammett

Resumen

En el presente trabajo se estudio por primera vez la actividad catalítica del complejo organometálico medio sándwich, Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) *(3)*, en la polimerización radicálica controlada por transferencia de átomo (ATRP), con y sin aminas como co-catalizadores, en la polimerización de diferentes monómeros vinílicos: estireno (St), estirenos con grupos electro-atractores y electro-donadores y metilmetacrilato (MMA).

La presentación y discusión de los resultados obtenidos han sido divididas en seis capítulos. En el *Capítulo 4* se presentan los resultados correspondientes a la polimerización en solución de estireno (St) empleando el complejo organometálico *(3)* en estudio, el cual dio una excelente actividad catalítica logrando obtener poliestireno (PSt) bien controlado respecto al crecimiento lineal de los pesos moleculares experimentales ($M_{n(exp)}$'s), con estrechos valores de índices de polidispersidad (IPD) 1.04 – 1.07, la polimerización fue ensayada con y sin aminas como co-catalizadores, las aminas probadas en estudios cinéticos fueron: EtNH₂, Et₂NH, Et₃N, BuNH₂, Bu₂NH y Bu₃N, obteniendo mejores resultados con la aminas secundarias, Bu₂NH y Et₂NH.

El *Capítulo 5* comprende los resultados obtenidos del estudio cinético del efecto de la temperatura, concentración del catalizador complejo (3) y de co-catalizador Bu₂NH en la velocidad de polimerización en solución de St, obteniendo que la temperatura óptima de polimerización fue de 90°C, y la concentración óptima de catalizador [Ru]₀ = 16.5mM y co-catalizador [Bu₂NH]= 165mM, para lograr un buen control del crecimiento lineal del $M_{n(exp)}$ con estrechos valores de IPD.

En el *Capítulo 6* se estudian y se discuten las diferentes reacciones detectadas entre el complejo (3) con diferentes compuestos que forman parte del sistema de polimerización. Así la reacción entre el complejo (3) y la Et_2NH en C_6D_6 forma diferentes productos de reacción: el complejo (Cp*Ru($\eta^6C_6D_6$)Cl⁻ (6), Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2), PPh₃ libre, sal de fosfonio. La misma reacción pero en CD₂Cl₂ origina el complejo paramagnético Cp*RuCl₂PPh₃ (7). De las reacciones llevadas a cabo bajo condiciones de polimerización, se logró detectar y cuantificar diferentes productos de reacción que se formaron por la transformación del complejo de partida (3). Los productos detectados de esta reacción fueron: Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2) y Cp*RuCl(η^2O_2)(PPh₃) (8); y los ligantes libres PPh₃,

acrilonitrilo libre y una sal de fosfonio. Se realizó la cuantificación de todas aquellas especies por ³¹P-RMN, obteniendo que \approx 7% de catalizador complejo (3) quedo integro, \approx 17% del catalizador (3) generó otras especies de rutenio que contienen PPh₃ coordinada, \approx 35% generó el compuesto (6) y \approx 41% generó especies que se presume contienen aminas coordinadas de Ru y que son las responsables del incremento en la velocidad de polimerización. Por otra parte se demostró que las reacciones de polimerización con y sin Bu₂NH, usando como catalizador el complejo paramagnético (7), no presenta actividad catalítica en la polimerización de St vía ATRP. Por su parte las polimerizaciones empleando el complejo Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2), con y sin Bu₂NH dan como resultado un avance de polimerización sin embargo, con velocidades muy lentas. También se probó la actividad de (3) en las reacciones de adición tipo Kharasch con y sin Et₂NH.

Capítulo 7 comprende los resultados del estudio cinético de polimerización en solución de estirenos sustituido con grupos electro-atractores y donadores empleando el complejo (3), como catalizador activo a ATRP, obteniendo que las velocidades de polimerización fueron mayores para los estirenos sustituidos con electro-atractores, respecto a los electro-donadores, presentando el siguiente orden: 4-Cl-St>4-CF₃-St>St>4-Br-St, y en el caso de los sustituyentes electro-donadores las velocidades de polimerización son más lentas presentando el siguiente orden; 4-CH₃CO₂-St>St>4-t-BuO-St>4-CH₃-St >4-CH₃O-St. Mostrando los mejores resultados en términos del control de polimerización el 4-Cl-St y 4-CH₃-St.

En el *Capítulo 8* se muestran los resultados del estudio cinético de polimerización de MMA en solución empleando el complejo *(3)*, con y sin amina como co-catalizador, a 90°C, presentando M_n 's_(exp) que crecen linealmente con la conversión con valores por arriba de los M_n 's_(calc), debido a la baja eficiencia del iniciador.

Finalmente, el *Capítulo 9* muestra los resultados correspondientes a la obtención de un copolímero en bloques poliestireno-*b*-polimetacrilato de glicidio (PSt-*b*-PMAG) en solución empleando el complejo (3) como catalizador activo a ATRP.

<u>CAPÍTULO 1</u>

<u>Introducción</u>

1.1 Antecedentes y generalidades

La síntesis de materiales poliméricos con composición, arquitectura y funcionalidades bien definidas han sido el motor para desarrollar nuevas metodologías de polimerización. En particular, las técnicas de polimerización vivientes son empleadas para este fin. Hasta hace unas décadas solamente se conocían métodos iónicos para obtener dichos materiales, sin embargo los métodos de polimerización iónicos requieren estrictas condiciones de reacción y tiene como limitante el número de monómeros polimerizables controladamente.^[1]

El concepto de "polimerización viviente" fue introducido por primera vez por Swarc^[2,3] en 1956, precisamente para la polimerización aniónica de estireno, el cual fue descrito como un proceso en cadena, caracterizado por la ausencia de reacciones irreversibles de terminación y transferencia. Cuando una cadena se ha iniciado ésta crecerá hasta haber consumido completamente el monómero en el medio de reacción, sin embargo seguirá

activa, inclusive si más monómero es agregado a la reacción de polimerización, en cuyo caso el crecimiento de las cadenas se reestablecerá hasta que un agente de terminación sea adicionado. Sin embargo una polimerización viviente no necesariamente da como resultados polímeros con M_n 's predefinidos y valores de IPD's estrechos.

Para que una polimerización viviente sea controlada, debe de cumplir con los siguientes requisitos, la eficiencia del iniciador (f) sea total, que la velocidad de iniciación sea superior ó igual a la velocidad de propagación y que exista un equilibrio de intercambio rápido entre las especies activas y las desactivadas que permitan la propagación con velocidades razonables.^[4,5]

Actualmente el desarrollo de los métodos de polimerización radicálica viviente/controlada (CRP), han sido un logro en la química de los polímeros sintéticos, debido a que el proceso radicálico es selectivo y tolerante ante la presencia de grupos funcionales e impurezas, razones por las cuales son los métodos que liderean la producción de polímeros en la industria.

En la ultima década ha habido un rápido desarrollo en dichos métodos, los cuales están basados en un principio general formulado inicialmente por Otsu, T. en 1982, el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una pequeña cantidad de radicales libres en crecimiento y una gran mayoría de especies temporalmente desactivadas llamadas especies durmientes.^[6]

1.2 Principios básicos de polimerización radicálica controlada/vivientes (CRP)

A continuación se enlistan los requisitos básicos que deben de presentar los sistemas controlados para que actúen de manera eficaz son:

Una correlación lineal en el gráfico de ln[M]₀/[M] en función del tiempo, indica que la velocidad de polimerización es de primer orden respecto a la concentración del monómero y una concentración constante de especies activas a lo largo de la reacción de polimerización. Una iniciación lenta, se caracteriza por una lenta velocidad y una desaceleración puede indicar terminación o desactivación del catalizador (ver Figura 1.1).

- ▶ Una evolución lineal del $M_{n(exp)}$ respecto a la conversión del monómero. Los $M_n s_{(exp)}$ que se manifiesten por debajo del $M_{n(calac)}$, indicaran la presencia de reacciones de transferencia, mientras que los $M_n s_{(exp)}$ ubicados por arriba del $M_{n(calac)}$ pueden indicar una baja eficiencia del iniciador ó bien reacciones de terminación por acoplamiento, (es decir el doble del $M_{n(exp)}$, que puede ser formado por reacciones bimoleculares ó de acoplamiento). La línea recta indica solamente un constante crecimiento de todas las cadenas en el medio de reacción (ver Figura 1.2).
- > La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) ó índice de polidispersidad (IPD) deben disminuir con la conversión de monómero, para sistemas que presenten una eficiencia de iniciación adecuada y un rápido intercambio entre especies involucradas en el equilibrio reacción.
- > La funcionalidad terminal no es afectada por una lenta iniciación.



Figura 1.1: Efecto de una lenta iniciación, presencia de reacciones de terminación y comportamiento típico de una reacción de polimerización controlada/viviente, en una gráfica de ln[M]₀/[M]en función del tiempo.



Figura 1.2: Efecto de una lenta iniciación, presencia de reacciones de transferencia y comportamiento típico de una reacción de polimerización controlada/viviente, en una gráfica de M_n en función del tiempo.

Otros factores a considerar para obtener un buen control de M_n y valores estrechos de IPD's, es la homogeneidad del medio de reacción, se ha observado que en sistemas catalíticos heterogéneos se presentan altos valores de IPD's, comportamiento similar cuando se tienen en el medio de reacción una pobre solubilidad del iniciador.^[1]

En cuanto al control del M_n y los valores de IPD's, pueden ser afectados por las reacciones de reversibilidad de propagación y la homogeneidad del sistema.

El control de la polimerización permite la obtención de polímeros con un grado de polimerización promedio en número predeterminado:

$$Dpn = \Delta[M] / [I]_0 \qquad (Ecuación 1.1)^{[7]}$$

Donde $\Delta[M]$ y $[I]_0$ son la concentración del monómero consumido y la concentración inicial del iniciador respectivamente.

En el caso ideal de una polimerización sin terminación ni transferencia, y con la etapa de iniciación instantánea y total, las cadenas crecen todas con la misma velocidad sin interrupción espontánea de su crecimiento,^[8] por consiguiente la concentración de especies activas ($[M]^*$), permanecen constantes a lo largo de la polimerización, e igual a la concentración del iniciador ($[I]_0$).

La velocidad de polimerización (V_p), para las polimerizaciones radicálicas controladas esta dada por:

4

$$Vp = \frac{d[M]}{dt} = k_p[M^*][M] = k_p[I]_0[M]$$
 (Ecuación 1.2)

Integrando la Ecuación 1.2:

$$Ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p[I]t = -\ln(1-p)$$
 (Ecuación 1.3)

Donde k_p , t y p representan constante de velocidad de propagación, tiempo y conversión respectivamente.

Los pesos moleculares promedio en número (M_n) , deben de ser directamente proporcionales a la conversión (Ecuación 1.4):

$$M_{n} = \left(\Delta \frac{[M]}{[I]_{0}}\right) M = p\left(\frac{[M]_{0}}{[I]_{0}}\right) M \qquad (\text{Ecuación 1.4})$$

Donde $[M]_0$ y M_0 representa la concentración inicial de monómero y monómero respectivamente.

Por su parte las distribuciones de los pesos moleculares deben estar en el intervalo de (1.01<1.50). Los polímeros obtenidos presentan en sus extremidades sitios activos (es decir polímeros funcionalizados), específicamente en una de ella queda funcionalizado con el halógeno proveniente del iniciador que pueden iniciar la polimerización de un segundo monómero con la finalidad de sintetizar un copolímero y el otro extremo de la cadena con el resto de la molécula del iniciador.

La CRP tiene la posibilidad de controlar arquitectura, composición y funcionalidad de polímeros y copolímeros. A la fecha se consideran tres diferentes métodos importantes que han logrado que la polimerización radicálica controlada actué de manera eficaz, los cuales son:^[4,5]

- a) Polimerización mediada por radicales estables tipo nitróxido (SFRP).^[9,10]
- b) Polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible (*RAFT*).^[11,12]
- c) Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP).^[13,14]

La CRP ha incursionado satisfactoriamente en la extensa área de los copolímeros, presentando innumerables aplicaciones, como en: la obtención de nuevos cristales líquidos obtenidos por ATRP presentando propiedades ópticas,^[15] en la síntesis de materiales compuestos (híbridos)^[16] presentando propiedades mejoradas en cuanto resistencia al impacto, compatibilizadores de mezclas,^[17,18] en emulasificantes,^[19,20] elastómeros termoplásticos,^[21] síntesis de copolímeros tipo estrella con aplicaciones especializadas,^[22]

5

en óptica,^[23] biosensores,^[24] en medicina en la síntesis de aminoácidos,^[25] agricultura como surfactantes,^[26] etc.

No cabe duda que una de las grandes contribuciones en el campo de la química de polímeros sintéticos es el desarrollo de las metodologías de CRP,^[27] que a través de estas se pueden llegar a obtener una gran variedad de materiales poliméricos, (**Figura 1.3**).^[5,4,28]



Figura 1.3: Materiales poliméricos preparados mediante polimerización radicálica controlada.

1.3 Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)

La polimerización por ATRP es un método novedoso, publicado en el año de 1995 de manera independiente los grupos de Krzysztof Matyjaszewski^[13] y Mitsuo Sawamoto^[14] empleando diferentes sistemas catalíticos, basado en complejos Cu (I) y Ru (II) respectivamente.

ATRP es una técnica muy flexible en cuanto a la tolerancia que tiene a la presencia de varios grupos funcionales y a la gran variedad de monómeros vinílico polimerizables de manera controlada como lo son: esteres acrílicos y metacrilatos, acrilamidas, acrilonitrilo, estireno y sus derivados, entre otros.^[28] Es considerado un sistema multicomponente ya que esta formado por:

- Monómeros
- Iniciadores
- Complejos organometálicos (Catalizadores)
- ➢ Ligantes
- Aditivos ó Co-catalizadores
- Disolventes

1.3.1 Monómeros

Los monómeros que pueden ser polimerizables por ATRP satisfactoriamente son los vinílicos básicamente los conjugados con el grupo éster como los acrilatos y los metilacrilatos así como los estirénicos. También se ha logrado polimerizar otro tipo de monómeros como aquellos que contiene grupos dienos, cianos y acrilamidas N,N-disustituidas. Un aspecto importante dentro de ATRP es la constante de equilibrio (k_{eq}) de la reacción de polimerización que es única para cada monómero. Los monómeros más comunes que han sido polimerizados de manera controlada son:

Estireno y sus derivados: Monómeros ampliamente estudiados en ATRP, con diferentes sistemas catalíticos como: Cu,^[29] Fe,^[30] Ru,^[31] y Rh,^[32] presentando mejores resultados con Cu. Los derivados estirénicos son atractivos para ser polimerizados por ATRP, debido a sus múltiples aplicaciones al obtener polímeros funcionalizados ya sea con grupos electro-atractores o electro-donadores, (Figura 1.4).



Figura 1.4: Ejemplos de monómeros estirénicos polimerizables controladamente por ATRP.

Acrilatos: Se han reportado excelentes resultados empleando diferentes sistemas catalíticos como: Cu,^[33] Ru,^[34] Fe,^[35] aparentemente el sistema de Cu fue el que presentó mejores resultados, esto debido a una rápida desactivación entre el radical acrilato en crecimiento y el haluro cúprico. Generalmente este tipo de polimerizaciones se realizan en masa (Figura 1.5).



Figura 1.5: Ejemplos de monómeros acrilatos polimerizables controladamente por ATRP.

Metacrilatos: MMA ha sido polimerizable por medio de ATRP empleando \geq sistemas catalíticos de Ru,^[14] Cu,^[13] Fe,^[36] Ni,^[37] Pd,^[38] Rh.^[39] Típicamente el MMA es un monómeros difícil de polimerizar controladamente por ATRP debido, principalmente a su alto valor de k_{p} . La mayoría de las polimerizaciones reportadas han sido llevadas a acabo en solución usando temperaturas de polimerización entre 70 y 90°C. Los iniciadores en las polimerizaciones de MMA juegan un papel muy importante, se han reportado que los mejores iniciadores para este caso son los haloesteres. Otros monómeros metacrílicos han sido polimerizados controladamente por ATRP, como el n-butilmetacrilato, 2-hidroxietil-metacrilato, etc.,^[5] (Figura 1.6).



Figura 1.6: Ejemplos de monómeros metacrilatos polimerizables controladamente por ATRP.

- Acrilonitrilos: Este tipo de monómeros han sido polimerizados controladamente con sistemas catalíticos de Cu,^[40] para este tipo de polimerización es necesario el uso de disolventes ya que el poliacrilonitrilo no es soluble en su mismo monómero. La DFM es un buen disolvente, sin embargo se ha reportado que con algunos sistemas a base de Cu, este disolvente desactiva al catalizador. El monómero de acrilonitrilo ha sido copolimerizado con St vía ATRP, obteniendo copolímeros controlados.^[41]
- Metilacrilamidas: Los polímeros de acrilamidas y sus derivados son de gran interés debido a sus diferentes aplicaciones en la industria, en la agricultura, y en la medicina, por su gran solubilidad en el agua y por su biocompatibilidad, es por eso que son monómeros atractivos y han sido polimerizados mediante ATRP, empleando sistemas catalíticos de Cu/biPi, con iniciadores clorados.^[42]
- Derivados del ácido metacrílicos: Este tipo de monómeros presenta un serio problema como la acidez debido a su carácter ácido, puede desactivar al catalizador, en estos casos se recurren a ligantes protonados como los nitrogenados.^[43]

1.3.2 Iniciadores

Los iniciadores en ATRP son pieza importante para que una polimerización proceda de manera controlada a una velocidad aceptable. Estos compuestos deben de contener un halógeno capaz de ser transferido al complejo metálico para que pueda llevarse a cabo satisfactoriamente la reacción de polimerización, el enlace carbón-halógeno (C-X) del iniciador es activado homolíticamente por el metal de transición (catalizador), para generar las especies radicálicas ó activas (radicales en crecimiento), que iniciaran la polimerización. Solo los iniciadores (halogenuros de alquilo) activos, son los que son

activados por el complejo metálico, es decir, aquellos halogenuros que contienen un grupo electro-atractor en el carbón α , su activación depende de los sustituyentes (ciano, carbonilos, alquílicos, arílicos, etc.) los cuales estabilizan a las especies activadas por efecto inductivo y/o de resonancia. Sin embargo la estabilidad de la especie activa puede ser influenciada por el monómero a polimerizar y dar como resultado una lenta iniciación, causando incremento en los pesos moleculares y dando valores de IPD's amplios, este paso es primordial en la etapa de iniciación ya que la relación molar monómero/iniciador (M/I) en ATRP determina el peso molecular deseado, por lo que una iniciación rápida es importante para obtener polímeros con estructuras bien definidas. Sin embargo algunos iniciadores actúan satisfactoriamente y otros no dependiendo del monómero a polimerizar. Una guía experimental de utilidad consiste en seleccionar iniciadores de estructura química análoga al del monómero a polimerizar, además se considerar el sistema catalítico a emplear y la reactividad de los halogenuros de alquilo que siguen el siguiente orden *R*-*Cl*<*R*-*B*r<*R*-*I*.^[5]

Dentro de los iniciadores activos en ATRP existen diferentes familias, a continuación se exponen las más importantes con algunos ejemplos:^[4]

Alcanos Polihalogenados: Por ejemplo como el CCl₄ fue el primer iniciador usado en la polimerización radicálica de MMA en conjugación con el catalizador RuCl₂(PPh₃)₂ como catalizador obteniendo M_n's controlados los cuales se incrementaron conforme avanzaba la conversión de monómero. Se asume que una molécula de CCl₄ genera una cadena en crecimiento.^[13] Otro compuesto polihalogenado muy usado como iniciador ha sido el CHCl₃ que ha sido reportado satisfactoriamente como iniciador en la polimerización de MMA por ATRP^[29](Figura 1.7).



Figura 1.7: Ejemplos de iniciadores alcanos polihalogenados, activos en ATRP.

Halocetonas: La formación de la especie activa (ó radical en propagante) en algunos sistemas se ve más favorecida que en otros, y el indiciador influye en esto. En el caso de los iniciadores tipo halocetonas la formación de las especies activas es favorecida por la conjugación, quedando centradas en el carbón α al carbonilo favoreciendo la estabilidad por resonancia. La mayoría de las halocetonas usadas como iniciadores activos en ATRP muestran excelentes resultados en la polimerización de MMA, en conjunción de catalizadores a base de Ru y Ni^[44] (Figura 1.8).



Figura 1.8: Ejemplos de iniciadores halocetonas activos en ATRP.

Halogenuros Bencílicos: Son iniciadores activos para la polimerización de estireno y sus derivados, en el caso del cloruro de bencilo, éste induce la polimerización controlada de St en conjunción con CuCl en la polimerización en masa a 130°C,^[29] sin embargo también han sido usados para polimerizar MMA con catalizadores de RuCl₂(PPh₃)₂ empleando Al(O-*i*-Pr)₃ como co-catalizador se han obtenido excelentes resultados,^[45] (Figura 1.9).



Figura 1.9: Ejemplos de iniciadores halogenuros bencílicos, activos en ATRP.

> α -Haloesteres: Algunos iniciadores de este tipo han sido usados en la polimerización de acrilatos y metacrilatos,^[45] en conjunto con catalizadores a base de Ru, Fe, Cu, Ni, etc. Por ejemplo para el caso del 2-bromo-isobutirato fue estudiado en la polimerización controlada de MMA, obteniendo un PMMA funcionalizado con M_n's controlados e IPD's estrechos. Este tipo de iniciador es muy versátil para las polimerizaciones de metacrilatos, acrilatos y estirenos. En general este tipo de iniciadores producen rápidamente radicales iniciantes que propagan la cadena en crecimiento (Figura 1.10).



Figura 1.10: Ejemplos de iniciadores α -halesteres, activos en ATRP.

Halonitrilos: Presentan buenas propiedades como iniciadores en conjunto con catalizadores a base de Cu, en la polimerización del monómero acrilonitrilo^[40] (Figura 1.11).



Figura 1.11: Ejemplo de iniciador halonitrilo, activo en ATRP.

Haluros del Sulfonilos: Presentan excelentes resultados tanto en sistemas catalíticos con Cu y Ru, al polimerizar controladamente un gran número de monómeros^[46,47](Figura 1.12).



Figura 1.12: Ejemplo de iniciador haluros sulfonilos, activo en ATRP.

Otra ruta de iniciación en ATRP es por medio de iniciadores típicos de la polimerización radicálica convencional (Figura 1.13), es decir al emplear iniciadores que generan radicales libres como el AIBN, en conjunto con un catalizador donde el metal de transición se encuentra en un estado de oxidación alto, por ejemplo el Cu (II). Este tipo de iniciación es llamada polimerización radicálica por transferencia de átomo inversa, y la principal diferencia y a su vez ventaja es la etapa de iniciación, la cual es más rápida. La primera polimerización radicálica por transferencia de átomo inversa fue en masa obteniendo PSt controlado, empleando el AIBN como iniciador a 130°C, los M_n's obtenidos se incrementaron en proporción directa a la conversión del monómero obtenido IPD's de 1.3-1.6.^[48]



Figura 1.13: Ejemplo de iniciadores usados en la polimerización radicálica por transferencia de átomo inversa.

1.3.3 Complejos organometálicos (Catalizadores)

En este tipo de polimerización el papel más importante lo desempeña el catalizador, que determina la posición de equilibrio en la transferencia de átomo y la dinámica del intercambio entre las especies activas y las durmientes.

Estos complejos se encuentran generalmente en bajo estado de oxidación.

Para que un complejo metálico presente buena actividad catalítica en ATRP, debe mostrar ciertas características, como:

- El centro metálico de transición debe de tener dos estados de oxidación fácilmente accesibles por un electrón.
- El centro del metal debe de tener afinidad por el halógeno (procedente del iniciador).
- El metal debe expandir su número de coordinación sobre la oxidación y acomodar selectivamente un halógeno.
- El ligante o los ligantes deben de acomplejar al metal de una manera relativamente fuerte.

Actualmente existe una extensa variedad de compuestos organometálicos usados como catalizadores activos en ATRP, a partir del desarrollo de ATRP en el año de 1995, se abrieron diferentes líneas de investigación en el desarrollo de catalizadores involucrando diferentes metales de transición. A la fecha se han empleado diversos compuestos de coordinación y/o organometálico conteniendo metales de transición de los grupos: seis (Mo),^[49] siete (Re),^[50] ocho (Ru),^[14] (Fe),^[51] (Os), ^[52] nueve (Rh),^[53] diez (Ni),^[37] (Pd),^[38] y once (Cu).^[54,55] A continuación se abordan los antecedentes enfatizando un poco más en los compuestos organometálicos de Ru, que son de interés.

> Catalizadores con Ru como metal de transición activos en ATRP

Los primeros ensayos de polimerización vía ATRP, fueron llevados a cado por por Sawamoto y colaboradores,^[14] empleando catalizadores de rutenio $RuCl_2(PPh_3)_3$ (Ph=C₆H₅) (**Ru-1**) (Figura 1.14). El sistema estudiado fue una polimerización de MMA en solución de tolueno a 60°C con CCl₄ como iniciador, en presencia del alcóxido MeAl(ODBP)₂ (metilaluminio-bis-(2,6-di-*tert*-butilfenoxido) como aditivo ó cocatalizador, obteniendo M_n's controlados con valores de IPD's estrechos. A partir de este ensayo se desarrollaron diferentes catalizadores, por ejemplo para polimerizar MMA y St, el complejo (**Ru-2**) resultó más activo que su análogo con los dos átomos de cloro (**Ru-1**), manteniendo un buen control de la misma.^[56] La serie de complejos de Ru de tipo

14
metalocénico medio sándwich (Ru-3, Ru-4 y Ru-5), que poseen una configuración electrónica de 18 electrones y con geometría octaédrica distorsionada, han mostrado ser importantes catalizadores en ATRP. El catalizador con el derivado indenilo (Ru-3) da una alta velocidad de polimerización de MMA,^[57,58] el catalizador (Ru-4) es versátil en las polimerizaciones radicálicas controladas de diferentes monómeros como: MMA, St, y MA, usando iniciadores clorados y Al(O-i-Pr)₃ como co-catalizador obteniendo M_n's controlados y valores de IPD's estrechos (Mw/Mn = 1.1-1.2) en polimerizaciones en solución de tolueno a 80°C.^[59] La actividad catalítica de estos tres complejos tipo metalocénico medio sándwich incrementa en el siguiente orden Ru-3< Ru-4< Ru-5.^[60] El complejo con el ligante hidro- tris -pirazoloil borato (Tp) (Ru-6), que es isoelectrónico (de 18 electrones) a los medio sándwich anteriormente comentados, induce la polimerización radicálica viviente de MMA.^[60,61] La serie de complejos basados en p-cimeno diclorados de Ru, con varias fosfinas (Ru-7) fueron usados en polimerizaciones controladas con diferentes monómeros obteniendo resultados interesantes tanto en polimerización controlada, como en la reacción de adición tipo Kharasch.^[58] Otros complejos similares con benceno(Ru-8) \acute{o} con tetralina (C₁₀H₈) (Ru-9) han sido estudiados, observado que la actividad catalítica decrece en el siguiente orden: p-cymeno> benceno >tetralina.^[62] El compuesto (Ru-10), es una especie dinuclear en donde uno de los fragmentos poseen estructura medio sándwich y la otra un carbeno metálico donde del rutenio es pentacoordinado, ambos fragmentos se esperaban fueran activos en ATRP y en efecto (Ru-10) resultó activo a la polimerización controlada de MMA y St.^[63] Sin olvidar mencionar (Ru-11, Ru-12) que presentan buen control de polimerización en MMA y St.^[64] Existen complejos catiónicos como (Ru-13), que han presentado buen control en las polimerizaciones de St.^[64] La serie de complejos conteniendo la función carbeno (Ru-14, **Ru-15**, **Ru-16**) conocidos como catalizadores de Grubbs de 1^a, 2^a y 3^a generación que son ampliamente usados en las reacciones de metátesis de olefinas y en la polimerización por metátesis, han resultado ser activos en ATRP para St y MMA, obteniendo valores de IPD's de 1.12.^[65] Sawamoto y colaboradores^[66] han reportado complejos de Ru con ligantes de fosfinas iónicos (**Ru-18**), los cuales presentan buena solubilidad en agua y metanol los que permiten polimerizar de manera controlada el 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA). Por último tenemos el complejo dinuclear con grupos de nitrógeno (Ru-19), este ha sido empleado en la polimerización controlada de MMA iniciada con CCl₄ dando polímeros con valores de IPD de 1.4-1.6,^[67] Figura 1.14.



Figura 1.14: Catalizadores de rutenio activos a ATRP.

1.3.4 Ligantes

En las polimerizaciones conducidas con sales de Cu (I), es frecuente que el complejo se forme *in situ* durante la polimerización, basta con adicionar la sal de cobre (I), el ligante deseado y los demás componentes de la polimerización para que el complejo se forme. Por lo que para esta manera de iniciar la polimerización es de crucial importancia la selección de los ligantes para lograr ajustar el potencial redox del centro metálico para que posea una apropiada reactividad y una dinámica transferencia de átomo. Existen diferentes compuestos que actúan como excelentes ligantes en ATRP (**Figura 1.15**).

Ligantes Nitrogenados: Este tipo de ligantes han sido usados con sistemas catalíticos de Cu^[30] y de Fe,^[68] hasta el momentos son los más efectivos. Es importante considerar los efectos electrónicos y estéricos, ya que se ha comprobado que dichos efectos reduce notablemente sobre la reactividad y eficiencia del sistema catalítico. La actividad de los ligantes nitrogenados decrece con el número de sitios de coordinación que ocupen, observándose la siguiente tendencia en actividad: ligantes tetradentados (N4)>tridentados (N3)>bidentados (N2)>>monodentados (N1)^[5] y con el número de carbonos C2>C3>>C4,(Figura 1.15).



Figura 1.15: Ejemplo de ligantes usados en ATRP.

- Ligantes Fosforadados: Son usados en sistemas catalíticos de Ru,^[14] Re,^[50] Fe,^[69] Rh,^[70] Ni^[71] y Pd ^[38] con buenos resultados, como la trifenilfosfina (PPh₃), que es el ligante más frecuentemente usado con estos metales. En contraste con Cu, donde la PPh₃ inhibe la polimerización. Otro ligante fosforado usado comúnmente para sistemas de Ni y Fe, es la tri(n-butil)fosfina, P(n-Bu)₃.
- Otros ligantes tipo: los ligantes Ciclopentadienilo, indenilo,^[56] pentametilciclopentadienilo y 4-isopropil-tolueno,^[57] son típicamente empleados para formar estructuras sándwich y medio sándwich con metales de transición del centro y de la izquierda de la tabla periódica. En particular los sistemas catalíticos con Fe, Ru y Mo, han formado complejos medio sándwich con nuevas propiedades catalíticas en ATRP. También se han usado otros ligantes conteniendo oxígeno central como los fenoles y ácido carboxílicos, dando buenos resultados.^[8]

1.3.5 Aditivos ó Co-catalizadores

Una característica importante en ATRP es la tolerancia a una gran variedad de grupos funcionales presentes tanto en monómeros como en los disolventes usados, por el contrario se ha observado que la adición de agua, fenol y alcoholes alifáticos han presentado un marcado efecto en el incremento de la velocidad y a veces en el control de la polimerización al usar sistemas catalíticos de Cu.^[55] ATRP es moderadamente sensible a la presencia de oxígeno, cuando éste está presente puede ocasionar que el catalizador pierda su actividad, sin embargo en algunos casos la presencia de oxígeno puede promover la producción de peróxidos que pueden actuar como iniciadores en la reacción de polimerización. El uso de aditivos o co-catalizadores tiene como finalidad acelerar la velocidad de reacción de polimerización, aunque no se ha establecido con presición el mecanismo de acción de los diferentes compuestos que actúan como co-catalizadores dentro del ciclo catalítico que involucra ATRP.^[72] Aminas, alcoholes, fenoles, hidroquinonas, ácidos carboxílicos, ácidos de Lewis, entre otros han sido reportados como aditivos ó catalizadores activos en ATRP.

1.3.6 Disolventes

Las polimerizaciones por ATRP pueden llevarse a cabo en masa, solución ó en sistemas heterogéneos (emulsión y suspensión). Existen diferentes disolventes usados en ATRP como benceno, tolueno, ansiol, difenil éter, acetato de etilo, acetona, agua, DMF,

alcoholes, dióxido de carbono, etc. El disolvente en casos especiales es necesario cuando el polímero es insoluble en el monómero, sin embargo existen algunos factores que se deben tomar en cuenta en la selección del disolvente para tratar de minimizar las reacciones de transferencia al solvente que puedan presentarse.

1.3.7 Temperatura y tiempo de reacción

La velocidad de polimerización en ATRP aumenta conforme se incrementa la temperatura de polimerización, debido al incremento de los valores de la constante de propagación del radical (k_p) y en la constante de equilibrio de la transferencia de átomo (k_{eq}). Obteniendo un mayor valor de la relación de k_p/k_t y un mejor control en el crecimiento del M_n. No obstante, las reacciones de transferencia de cadena y otras pueden ser más pronunciadas a altas temperaturas.^[73] La temperatura óptima de polimerización depende principalmente del monómero y del catalizador, así como del peso molecular deseado.^[74]

A conversiones altas, la velocidad de propagación disminuye considerablemente, no obstante la velocidad de cualquier reacción lateral no cambia significativamente, debido a que son independientes de la concentración del monómero. Tiempos prolongados dan conversiones casi completas y pueden no incrementar el valor de IPD ó bien los $M_n's_{(exp)}$ pero si puede inducir la pérdida de los grupos terminales.^[75] Se recomienda que para obtener polímeros con alto contenido de grupos funcionales terminales ó para la consecuente síntesis de copolímeros en bloques, la conversión no debe exceder el 95%.^[74]

1.4 Fundamentos de ATRP

Una ATRP exitosa no solamente tendrá una pequeña contribución de cadenas terminadas, sino también un crecimiento uniforme de todas las cadenas, lo cual estará dado a través de la rápida iniciación y la rápida desactivación reversible de las especies propagantes. Cuando la iniciación es más rápida, ó por lo menos comparable a la magnitud de la propagación, los polímeros obtenidos tendrán distribuciones estrechas de pesos moleculares (M_w/M_n = 1.01<1.05).^{[4],[5]}

1.4.1 El peso molecular (M_n) y la distribución de los pesos moleculares (M_w/M_n)

El M_n de un material polimérico sintetizado vía ATRP, puede ser predeterminado mediante la relación del consumo de monómero y la concentración inicial del inicaidor $[I]_0$ Ecuación 1 (Sección 1.1), mientras se mantiene una distribución estrecha de los pesos moleculares (1.01<1.05). Se han sintetizados satisfactoriamente polímeros y copolímeros bien definidos con M_n de 1000 a 150,000 y en algunos casos arriba del millón han sido satisfactoriamente sintetizados.^[76] No obstante, las reacciones de terminación y otras reacciones laterales también están presentes en ATRP y se vuelven más importantes mientras más alto sea el M_n .^[4,5]

El IPD, se refiere a la distribución de las longitudes de las cadenas poliméricas formadas. En una polimerización bien controlada el valor de IPD es usualmente menor a 1.5, la Ecuación 1.5, determina como varía el IPD suponiendo una baja o nula presencia de reacciones de terminación o transferencia.^[74]

$$\frac{M_{w}}{M_{n}} = 1 + \left(\frac{([I]_{0} - [I]_{t})k_{p}}{k_{desact}[X - M_{t}^{n+1}]}\right) \left(\frac{2}{p} - 1\right)$$
 Ecuación 1.5

Cuando se alcanza una conversión completa (p=1) con una iniciación total, la Ecuación 1.5 se simplifica a la Ecuación 1.6.

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p[I]_0}{k_{desact}[X - M_t^{n+1}]}\right)$$
 Ecuación 1.6

Donde $[I]_0$ es la concentración inicial del iniciador, $[X-M_t^{n+1}]$ es la concentración de la especie desactivadora (catalizador en estado de oxidación n+1), k_p y k_{desact} , son las constantes de propagación y desactivación respectivamente.

De esta manera, para un monómero dado, un catalizador que desactiva las cadenas en crecimiento rápidamente, (menor la relación de k_p/k_{desacl}) resultará un polímero con valores de IPD's bajos. Otras predicciones de la Ecuación 1.6 son la obtención de valores de IPD's altos para cadenas cortas (mayor la $[I]_0$) y la disminución de los valores de IPD's conforme incrementa la conversión del monómero.

La constante de velocidad de desactivación (k_{desact}) es afectada por una serie de factores, tales como el metal de transición comprendido en el catalizador, el contraión y el ligante.

Para el mismo sistema catalítico un factor importante es la labilidad del enlace halógenometal (*X-M_t*) en la especie desactivadora, siendo la encargada de transferir el halógeno a la especie activa para convertirla posteriormente en la especies durmiente, este proceso ocurre con una constante de activación (k_{act}) y una constante de desactivación (k_{desact})^[5,77] en ATRP la concentración de la especie desactivadora se incrementa notablemente al inicio de la polimerización y después lentamente hasta alcanzar una concentración estacionaria con la conversión del monómero.^[78]

1.4.2 Mecanismo de ATRP y velocidad de polimerización

Una de las principales características de ATRP, es que involucra complejos organometálicos y de coordinación los cuales actúan como catalizadores o controladores de reacción. ATRP esta basado en un ciclo catalítico (**Figura 1.16**), que involucra un rápido equilibrio entre los radicales propagantes (P_n ') y la especie durmiente (P_n -X), cuya concentración esta determinada por las constantes de activación (k_{act}) y desactivación (k_{desact}). Este equilibrio se establece en función de una reacción reversible de oxidación-reducción en el metal que esta comprendido en el complejo, el cual activa homolíticamente el enlace C-X del iniciador y posteriormente de las especies durmientes, para generar un radical propagante y el complejo metálico en un estado de oxidación mayor. En la reacción inversa, el complejo metálico en estado de oxidación M^{n+1} desactiva el radical en crecimiento por la transferencia del átomo de halógeno. Es importante comentar que las reacciones de terminación, no se eliminan completamente sino que se minimizan notablemente, no más de un 5% de éstas estarán presentes en una CRP.^{[79],[80]}



Figura 1.16: Reacción general de acción catalítica del complejo metálico en ATRP.

En la Ecuación 1.7 se representa el equilibrio dinámico de la **Figura 1.16**, donde conociendo los valores de la constante de activación (k_{act}) y constante de desactivación (k_{desact}) se puede calcular la constante de equilibrio (k_{eq}) , (Ecuación 1.8) y a su vez, relacionarla con la ley de velocidad para obtener la ecuación de la velocidad de polimerización (V_p) , (Ecuación 1.9).

$$P-X + M_t^n \xrightarrow{kact} P' + M_t^{n+1}$$
 Ecuación 1.7
 k_{desact}

$$k_{eq} = \frac{k_{act}}{k_{desact}} = \frac{[P^{*}][M_{t}^{n+1}]}{[P-X][M_{t}^{n}]}$$
Ecuación 1.8

$$V_{p} = k_{p} [M][P] = k_{p} k_{eq} [M][P-X] - \frac{[M_{t}^{n}]}{[M_{t}^{n+1}]} = k_{p}^{app} [M]$$
 Ecuación 1.9

> Velocidad de polimerización

De la Figura 1.16, y suponiendo que la contribución de terminación (combinación y desproporcionación), sean insignificantes (5 a 10%),^[5] debido al efecto del radical persistente^[81] y usando la aproximación de un rápido equilibrio, que es necesario para observar bajos valores de IPD's, la ley de velocidad de reacción para ATRP viene expresada por la Ecuación 1.9. Estudios cinéticos de la polimerización vía ATRP para St,^[55] MA^[33] y MMA^[82] bajo condiciones homogéneas, empleando catalizadores a base de Cu, indican que la velocidad de polimerización es de primer orden respecto a la concentración de monómero, iniciador y catalizador. En la etapa de la transferencia de átomo es generado un radical orgánico reactivo junto con una especie estable de (X-Mtⁿ⁺¹-Y) que puede ser nombrada un metalo-radical persistente.^[83] Si en la polimerización la concentración inicial del descativador (X-Mtⁿ⁺¹-Y), no es suficientemente alta para asegurar una rápida velocidad de desactivación (k_{desact} [X-M_tⁿ⁺¹-Y]), entonces se llevara a cabo el acoplamiento de los radicales orgánicos, dando un cambio en la relación $[M]_0/[I]_0$. Por lo tanto, la terminación de los radicales ocurrirá rápidamente en las primeras etapas, hasta que se acumule suficiente cantidad de desactivador (X-Mtnⁿ⁺¹-Y) y actúe para desactivar a los radicales tendiendo a bajar su concentración para después mantener una

concentración estacionaria. Típicamente una pequeña fracción (\approx 5%) del total de las cadenas poliméricas en crecimiento terminarán durante la etapa primaria de polimerización, pero la mayoría de las cadenas (>90%) continuarán creciendo eficientemente.

Las constantes de equilibrio dependerán directamente de diferentes componentes del sistema como: monómero, catalizador, iniciador, además de las condiciones de reacción, como temperatura, disolvente, concentración de catalizador e iniciador, los cuales pueden alterar el equilibrio dinámico del sistema de polimerización, reflejándose en los M_n's_(exp) y en los valores IPD's.^[84]

1.4.3 Efecto del radical persistente en ATRP

El efecto del radical persistente (PRE) es un principio que explica la alta selectividad observada para formar el producto de acoplamiento cruzado entre un radical persistente (ó de larga vida) y un radical transeúnte cuando ambas especies son generadas en iguales proporciones. Este tipo de efecto se presenta en diferentes reacciones como; reacciones de ciclación mediadas por complejos de Co, reacciones de *Adición tipo Kharasch*, catalizadas por metales de transición, reacciones mediante nitróxidos y reacciones de polimerización radicálica catalizadas con metales de transición ATRP.^[85] En años 60's Perkins publicó el primer reporte acerca PRE, en un artículo sobre la

descomposición térmica del fenil-azotrifenil-metano en benceno.^[86] Años más tarde Fischer retoma y sigue investigando sobre dicho efecto.^[87]

En el caso de las reacciones radicálicas catalizadas por metales de transición, los radicales generados presentan alta quimioselectividad minimizando las reacciones de terminación bimolecular. Tal es el caso del *metalo-radical* (Cu^(II)-halógeno) ó radical persistente generado en el mecanismo de ATRP, este *metalo-radical* es generado por la disociación del halógeno procedente del iniciador el cual interacciona con el centro metálico del catalizador sufriendo una oxidación de Cu(I) a Cu(II) generando así el *metalo-radical*, permaneciendo latente a lo largo de la reacción de polimerización, dicha especie también se le conoce como especie desactivadora, la cual es generada junto con los radicales alquílicos (radical del iniciador) estos a su vez reaccionarán con el monómero, iniciando así la polimerización.^[83]

El PRE esta presente en la reacción de adición radicálica por transferencia de átomo (ATRA), la cual es considerada pieza fundamental en el mecanismo de reacción en ATRP.

En la Figura 1.17, se muestra las etapas básicas de ATRA en presencia de un catalizador metálico. Un halogenuro de alquilo (1), reacciona con el metal de transición (6), el cual pasa a un estado de oxidación mayor (7), formando un radical (2) reaccionado con (3) para formar un nuevo radical (4), que será desactivado por la transferencia del átomo de halógeno del complejo (7) para formar el producto de adición (5) y regenerar el catalizador inicial (6).



Figura 1.17: Etapas básicas en la reacción de ATRA en presencia de un catalizador metálico.

A mitad de los años '90, Sawamoto^[88] y Matyjaszewski^[89] consideraron que la reacción de adición radicálica por transferencia de átomo (ATRA) podía ser extendida de activacióndesactivación para generar cadenas poliméricas como se muestra en la **Figura 1.18** donde se esquematiza el mecanismo de ATRA con su correspondiente extensión hacia ATRP.^[90] El mecanismo consiste en numerosos ciclos de activación y desactivación. El haluro de alquilo (1) es activado por el complejo metálico (3) para producir la especies radicálica (2) y una especie con un estado de oxidación mayor (4) la cual contiene el halógeno procedente del haluro, (2) reaccionara con la doble ligadura de (5), en presencia de (4) quien le transfiere el halógeno formando (6) y por consecuencia se produce (3). (6) es nuevamente activado por (3) para formar una especie radicálica activa (7) que reacciona con (5) en presencia de (4), para producir (9). (4) es activado y desactivado por la transferencia del halógeno sucesivamente para producir (8).



Figura 1.18: Mecanismo de ATRA y su extensión a ATRP.

La adición radicálica por transferencia de átomo (ATRA), se lleva acabo empleando una relación de 1:1 del haluro de alquilo y del alqueno. El complejo de metal de transición se adiciona en 1% respecto al sustrato.

1.5 Materiales obtenidos por ATRP

Aunque ATRP, es una técnica de polimerización relativamente reciente (en el año de 1995 fue reportada la primera publicación), el número de contribuciones de los diferentes materiales sintetizados mediante ATRP, es muy grande.

La obtención de polímeros funcionalizados es una gran contribución en el área de la síntesis de polímeros, la técnica de ATRP puede tolerar una gran variedad de grupos funcionales, ya sea en monómeros o iniciadores funcionalizados ó multifuncionalizados. Los polímeros obtenidos mediante ATRP, en su mayoría quedan funcionalizados con grupos halógenos, los cuales por su naturaleza química pueden ser transformados a otros grupos funcionales a través de reacciones orgánicas clásicas como sustitución nucleofílica, adición electrofílica, reacciones de adición, etc.,^{[4],[5]} (Figura1.19).



Figura 1.19: Ejemplo de reacciones orgánicas clásicas con polímeros funcionalizados obtenidos mediante ATRP.

1.6 Referencias

¹ Matyjaszewski, K.; Davis, T.; *Handbook of Radical Polymerization*, **2002**, John Wiley and Sons., Inc. Canada, cap. 8, p 363-405.

² Swarc, M.; Milkovich, R. J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 2656-2657.

³ Swarc, M. Nature, 1956, 178, 1168-1169.

⁴ Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Chem. Rev., 2001, 101, 3689-3745.

⁵ Matyjaszewski, K.; Xia, J. Chem. Rev., 2001, 101, 2921-2990.

⁶ Otsu, T.; Yoshida, M.; Makromol. Chem., Rapad Commun., 1982, 3, 127-132.

⁷ Odian, G. Principles of Polymerization, 1991, 3er ed; Wiley: New York, p.273.

⁸ Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; Gaynor, S. *Macromol.Chem. Phys.*, 1998, 199, 2289-2292.

⁹ Georges, M. K.; Veregin, R.P.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules*, 1993, 26, 2987-2988.

¹⁰ Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Macromolecules*, **1982**, *15*, 909-914.

¹¹ Mayadunne, R.T.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6977-6980.

¹² Bednarek, D.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H., *Macromolecules*, 1988, 21, 1522-1528.

¹³ Wang J. S.; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5614-5615.

¹⁴ Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; *Macromolecules*, 1995, 28, 1721-1723.

¹⁵ Kyoo, Y.; Dufour B.; Wu, W.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 9355-9365.

¹⁶ Gu, B.; Sen A. *Macromolecules*, 2002, 35, 8913-8916.

¹⁷ Schulze, U.; Fonagy, T.; Komber H.; Pompe, G.; Pionteck, J.; Ivan, B. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4719-4726.

¹⁸ Rebizant, V.; Abetz, V.; Tournilhac, F.; Court, F; Leibler, L. Macromolecules, 2003, 36, 9890-9896.

¹⁹ Shinoda H.; Miller P.J.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 2001, 34, 3186-3194.

²⁰ Jankova, K.; Chen, X.; Kops, J.; Batsberg, W. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 538-541.

²¹ Matyjaszewski, K. Polymeric Materials: Sci., & Energineering, 2001, 84, 52-53.

²² Deng, G.; Chen, Y. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 18-26.

²³ Matyjaszewski, K.; Ziegler, M; Arehart, S.; Greszta, D.; Pakula T. J. Phys. Org. Chem., 2000, 13, 775-786.

²⁴ Lee, S. B.; Russell, A.; Matyjaszewski, K. Biomolecules, 2003, 4, 1386-1393.

²⁵ Marsh, A.; Khan, A.; Haddleton, D.; Hannon, M. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8725-8731.

²⁶ Coutrot, D.; Haddleton D.; Jarvis A.; Kelly, R.; *European Polymer J.*, **2003**, *39*, 2243-2252.

²⁷ Qui J., Charleux B., Matyjaszewski K.; Prog. Polym Sci., 2001, 26, 2083-2134.

²⁸ Matyjaszewski K.; Macroml. Symp., 2000, 152, 29-42.

²⁹ Wang J. S.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1995, 28, 7901-7910.

³⁰Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8161-8164.

³¹ Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, 2001, 34, 4370-4374.

³² Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, 2000, 33, 6746-6751.

³³ Davis, K.; Paik, H.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1999, 32, 1767-1776.

³⁴ Simal, F.; Jan, D.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Spirlet, M.; Noels, A. F. Can. J. Chem. **2001**, 79, 529-535.

³⁵ Teodorescu, M.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 2000, 33, 2335-2339.

³⁶ Chen, P.; Qui, K. Chem.Commun., 1999, 233-234.

³⁷ Granel, C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8576-8582.

³⁸ Lecomote, I.; Drapier, L.; Dubois, P.; Teysseie, P.; Jerome, R. *Macromolecules*, 1997, 30, 7631-7633.

³⁹ Moineau, G.; Granel, C.; Dubois, P.; Jerome, P.; Teyssie, P. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 542-544.

⁴⁰ Matyjaszewski, K.; Jo, S. M.; Paik, H.-J.; Gaynor, S.G. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6398-6400.

⁴¹ Matyjaszewski, K.; Ziegler, M. J.; Arehart, S.V.; Greszta, D.; Pakula, T. J. Phys. Org. Chem., 2000, 13, 775.

⁴² Hung, X.; Wirth, M. J. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1694-1696.

⁴³ Ashford, E. J.; Naldi, V.; ODell, R.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. Chem. Commun., 1999, 1285.

⁴⁴ Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1070-1072.

⁴⁵ Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Tetrahedron, 1997, 53, 15445-15447.

⁴⁶ Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7970-7972.

⁴⁷ Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H-J. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 305-316.

48 Wang J. S.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1995, 28, 7572-7573.

⁴⁹ Grognec, E.L., Claverie, J. Poli. R.; J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 9513-9524.

⁵⁰ Kotani, Y. Kamigaito, M., Sawamoto, M. *Macromolecules*, 1999, 32, 2420-2424.

⁵¹ Kotani Y., Kamigaito, M., Sawamoto M. Macromolecules, 1999, 32, 6877-6880.

⁵² Braunecker, A.; Itami, Y.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 2005, 38, 9402-9404.

⁵³ Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda.; *Macromolecules*, 1996, 29, 3665-3668.

⁵⁴ Haddleton, D., Kukulj, D., Duncalf D., Heming, A., Shooter, A. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5201-5205.

⁵⁵ Matyjaszewski K. Patten T., Xia J.; J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 674-680.

⁵⁶ Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6461-6465.

⁵⁷ Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 538.

⁵⁸ Simal, F.; Sebille, S. Hallet, L. Demonceau, A.; Noels, A. F. *Macromol, Symp.* 2000, *161*, 73-85.

⁵⁹ Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3820-3823.

⁶⁰ Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, 2000, 33, 5825-5829.

⁶¹ Tesis de Licenciatura; *Estudio de la actividad catalítica del compuesto TpRuCl(PPh₃)*₂ en la polimerización radicálica controlada. Ing. Alemán Isaac R. CIQA-CINVESTAV, **2005**.

⁶²Matyjaszewski, K.; Ed.; ASC Symposium series 768; Am. Chem. Soc., Washington, DC, 2000, chapter 16, p 223-233.

63 Clercq, B.; Verpoort, F. Tetrahedron Lett., 2002, 43, 4687-4690.

⁶⁴ Kamigaito M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Polymer Preprints, 2002, 43 (2), 3-4.

⁶⁵ Simal, F.; Sebille, S.; Demonceau, A.; Noels, A. F; Nuñez, R.; Abad, M.; Teixidor, F.; Viñas, C. *Tetrahedron, Lett.*, **2000**, *41*, 5347-5351.

⁶⁶ Fuji, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Polym. Prepr., Jpn 1999, 48, 1123-1124.

⁶⁷ Del Río, I; Van Koten, G.; Lutz, J.; Spek, A.L. Organometallics, 2000, 19, 361-364.

68 Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. ACS Symp. Ser. 2000, 760, 207.

⁶⁹ Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, 1997, 30, 4507-4510.

⁷⁰ Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3665-3668.

⁷¹ Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6756-6761.

⁷² Hamasaki, s.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, 2002, 35, 2934-2940.

⁷³ Matyjaszewski, K; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M. Tetahedron, 1997, 53, 15321-15329.

⁷⁴ Matyjaszewski, K.; Davis, T.; *Handbook of Radical Polymerization*, **2002**, John Wiley and Sons., Inc. Canada, cap.11, p 523.

⁷⁵ Matyjaszewski, K., ACS Symp. Ser. 2000, 2, 768.

⁷⁶ Matyjaszewski, K.; Davis, T.; *Handbook of Radical Polymerization*, **2002**, John Wiley and Sons., Inc. Canada, cap.11, p 617-662.

⁷⁷ Matyjaszewski, K.; Davis, T.; *Handbook of Radical Polymerization*, **2002**, John Wiley and Sons., Inc. Canada, cap.11, p 525.

⁷⁸Matyjaszewski, K.; Woodworth, B. Macromolecules, 1998, 31, 4718-4723.

⁷⁹ Matyjaszewski, K.; Polymeric Material: Science & Engineering, 2001, 84, 52-53.

⁸⁰Matyjaszewski, K.; Polymer Preprints, 2000, 41 (1), 411-412.

⁸¹ Fischer, H. Chem. Rev. 2001, 101, 3581-3610.

⁸² Wang, J.; Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1997, 30, 6507-6512.

⁸³ Matyjaszewski, K.; Davis, T.; *Handbook of Radical Polymerization*, 2002, John Wiley and Sons., Inc. Canada, cap.8, p 380.

⁸⁴ Matyjaszewski, K.; Wei. M., Xia, J.; Gaynor, S. G. Macromol. Chem. Phys., 1998, 199, 2289-2292.

⁸⁵ Studer, A. Chem. Eur. J. 2001, 7, No.6, 1159-1164.

⁸⁶ Hey, D. H.; Perkins, G. H. Williams, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, *4*, 445-452.

⁸⁷ Fischer, H. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 3925-3927.

⁸⁸ Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Macromolecules 1995, 28, 1721-1723.

⁸⁹ Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614-5615.

⁹⁰ Clercq, D. B.; Verpoort, F. Tetrahedron Lett., 2002, 43, 4687-4690.

<u>CAPÍTULO 2</u> Justificación de Tesis Doctoral

2.1 Justificación

El uso de complejos organometálicos como catalizadores en ATRP, desempeña un papel muy importante en cuanto al control de la misma.

Los sistemas catalíticos a base de Cu, son los que han mostrado ser más eficientes en ATRP de diferentes monómeros vinílicos, sin embargo otros sistemas catalíticos a base de Ru,^[1,2,3] Fe,^[4,5] Pd^[6] y Mo,^[7] también han mostrado ser eficientes catalizadores, en particular los de estructuras medio sándwich conteniendo Ru(II),^[1,2,3] Fe(II)^[4] y Mo(II).^[7] La velocidad de reacción de polimerización en ATRP es un parámetro importante a mejorar debido a que las polimerizaciones radicálicas controladas son lentas por su naturaleza, sin embargo el incremento de la velocidad de polimerización ha sido mejorado mediante el diseño y desarrollo de nuevos catalizadores de alta actividad ó por la incorporación de aditivos o co-catalizadores. Sawamoto y colaboradores,^[1] pioneros en el uso de aditivos ó co-catalizadores, reportaron los primeros experimentos empleando IndRuCl(PPh₃)₂ e $[(\eta^2-CH_2=CH_2)(PPh_3)_2]^+[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$ IndRuCl (Ind= $\eta^5C_9H_7$) como catalizadores en las polimerizaciones de MMA, en presencia de aminas secundarias

y terciarias como co-catalizadores, las cuáles provocaron un incremento notable en la velocidad de polimerización, sin perdida del control de la misma.

En el trabajo realizado por la Ing. Sagrario López Ramírez,^[8] dentro de nuestro grupo de investigación sobre el estudio de ATRP de St y BuAc, en presencia del compuesto Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2) como catalizador, se observó que éste sufre reacciones laterales con los monómeros, los cuales se coordinan de forma π al metal de transición y en algunos casos, como en la polimerización del MMA, el catalizador se degrada perdiendo su actividad.

Tomando en cuenta lo anterior, surgió el interés de estudiar por primera vez la acción catalítica en ATRP del compuesto organometálico de estructura medio-sándwich, Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃)₂ (3), debido que reúne las características electrónicas (configuración de 18 e⁻ y estado de oxidación 2⁺) y estructurales (banquillo de piano de tres patas ó medio sándwich) propiedades que presentan muchos catalizadores reportados activos en ATRP.^[9,10,11,12] Otras características importantes del catalizador (3) es la de contener un ligante π coordinado que en principio se esperaría reduzca la densidad electrónica en el centro metálico por efecto de la retrodonación ocasionando una reducción en la actividad catalítica,^[13,14] comparada con la de complejos análogos con ligantes σ -donadores. Para incrementar la velocidad de polimerización, se tuvo el interés de investigar el efecto de diferentes aminas como co-catalizadores. La síntesis del complejo organometálico (3), así como acción como catalizador en reacciones de acoplamiento carbono-carbono, se encuentra reportada en la literatura.^[15]

2.2 Hipótesis

Se supuso que el compuesto organometálico Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) *(3)* de estructura medio sándwich, fuera activo como catalizador en la polimerización radicálica controlada vía ATRP de monómeros metacrílicos, estirénicos y sus derivados debido a que posee la estructura base que caracteriza a este tipo de catalizadores activos, la de banquillo de piano de tres patas, cuya buenas actividades catalíticas han sido reportadas para complejos análogos por diferentes grupos de investigadores en el mundo.^[9,10,11,12]

Además se consideró que la actividad catalítica de los compuestos será incrementada por la adición de aminas, ya que la fácil sustitución del correspondiente ligante π -coordinado

favorecerá la formación *in situ* de nuevas especies catalíticas más activas, favoreciendo así el incremento de la velocidad de polimerización.

2.3 Objetivo

Este proyecto de investigación doctoral tiene como objetivo general el estudio de la actividad catalítica del complejo organometálico Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (3) en la polimerización radicálica controlada por transferencia de átomo (ATRP) de monómeros vinílicos: metacrilato de metilo, estireno y estirenos sustituidos, así como la síntesis del copolímero en bloques del PSt-*b*-PMAG.

Para evaluar la actividad del catalizador, se efectuaron diversos estudios cinéticos de polimerización en solución para determinar las constantes aparentes de velocidad y algunos órdenes de reacción en la ley de velocidad. Así como la de evaluar el crecimiento del M_n y de los valores de IPD's en función de la conversión del monómero.

Objetivos particulares:

- Estudiar la polimerización radicálica controlada de estireno en solución de tolueno con y sin aminas como co-catalizadores vía ATRP.
- Estudiar el efecto de la temperatura y concentración de catalizador y cocatalizador en ATRP de estireno en solución.
- Estudiar la estabilidad del catalizador durante el proceso de polimerización de estireno en solución con y sin aminas como co-catalizadores.
- Estudiar las polimerizaciones por ATRP de diferentes monómeros estirénicos sustituidos con grupos electro-atractores: 4-cloroestireno, 4trifluorometilestireno, 4-bromoestireno y con grupos electro-donadores: Acetoxiestireno, 4-metilestireno, 4-terbutoxiestireno y 4-vinilanisol.
- Estudiar la polimerización radicálica controlada de metacrilato de metilo en solución de tolueno con y sin aminas como co-catalizadores vía ATRP, a 90°C, estudiando el efecto en la velocidad y control de la misma.
- Realizar la síntesis del copolímero en bloques PSt-b-PMAG empleando como macro-iniciador un poliestireno controlado ω funcionalizado con Br y el complejo (3) como catalizador.

2.4 Referencias

¹ Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Polymer Preprints, 2002, 43 (2), 3-4.

² Simal, F.; Jan, D.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Spirlet, M.; Noels, A. Can. J. Chem., 2001, 70, 529-535.

³ Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 2001, 34, 4370-4374.

⁴ Kotani, Y. Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 1999, 32, 6877-6880.

⁵ Louis, J.; Grubbs, R. Chem. Commun., 2000, 1479-1480.

⁶ Lecomte, I.;Drapier, Ph.; Dubois, Teyssie, R.; Jerome, R.; Macromolecule, 1997, 30, 7631-7633.

⁷ Stoffelbach, F.; Poli, R.; Richard, P. J. Organomet. Chem., 2000, 663, 269-276.

⁸ López, R. S.; Torres, L. J. R.; Resultados sin publicar, CIQA.

⁹ Kamigaito M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Polymer Preprints, 2002, 43 (2), 3-4.

¹⁰ Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6746-6751.

¹¹ Kamigaito M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 9994-9995.

¹² Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Chem. Rev. 2001, 101, 3689-3745.

¹³ Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, *33*, 5825–5829.

¹⁴ Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. *Macromol Chem Phys.*, **2000**, *201*, 1625–1631.

¹⁵ Yi, C.; Torres, R.; Liu, N.; Rhengold, A.; Guizei, A. Organometallics, **1998**, 17, 1257-1259.

CAPÍTULO 3

Parte Experimental

3.1 Introducción

La metodología experimental del presente trabajo doctoral se diseño tomando en cuenta la sensibilidad que presentan los compuestos organometálicos de Ru. En general son especies reactivas al contacto con el aire, ó bien en presencia de trazas de humedad oxigenándose de manera irreversible, preferentemente cuando se encuentran en solución. De ahí la importancia tanto de las técnicas empleadas como el cuidado en la manipulación de este tipo de complejos. En la preparación y estudio de la actividad catalítica del compuesto organometálico estudiado, fue necesario realizar todas las reacciones de síntesis y de polimerizaciones bajo rigurosa atmósfera de Ar usando la técnica del schlenk. Una vez obtenido los polímeros, su manipulación se realizó al aire.

3.2 Materiales y reactivos

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos en Aldrich Co. y en ciertos casos de J.T. Baker. Los reactivos utilizados fueron: ácido sulfúrico (H_2SO_4), alumina neutra, benzofenona, sodio metálico (Na), magnesio (Mg), yodo (I_2), cloruro de calcio anhidro

(CaCl), carbonato de calcio (CaCO₄), hidruro de calcio (CaH), óxido de calcio (CaO), trifenilfosfina (PPh₃), 2-bromopropianato de etilo (EtBrP), etilamina (EtNH₂), dietilamina (Et₂NH), trietilamina (Et₃N), butilamina (BuNH₂), dibutilamina (Bu₂NH), tributilamina (Bu₃N), triclororutenio hidratado (RuCl_{3·n}H₂O), pentóxido de fosforo (PO₅), isopropilamina (C₃H₈N), octilamina (C₈H₁₉N), octadecilamina (C₈H₃₉N), disopropilamina (C₆H₁₃N), dioctilamina (C₁₆H₃₅N), dioctadecilamina (C₃₆H₇₅N), trisopropoxido de aluminio (Al(O-*i*-Pr)₃). Estos fueron utilizados como se recibieron. Los disolventes empleados fueron: cloroformo (J.T. Baker), éter, etanol, hexano (J.T. Baker), metanol grado industrial, y tetrahidrofurano (THF) grado HPLC, THF y tolueno (J.T. Baker).

3.2.1 Purificación de disolventes

Etanol, se llevó a reflujo por 6h sobre CaO seguido de una destilación, para nuevamente ser llevado a reflujo sobre Mg/I durante 3h y finalmente ser destilado.

Éter etílico, se llevó a reflujo durante 6h sobre el complejo sodio metálico /benzofenona, seguido de una bi-destilación. El éter fue almacenado sobre el complejo sodio/benzofenona, evitando ser expuesto a la luz.

Tetrahidrofurano (THF), se purificó de igual manera que el éter etílico, tomando en cuenta las mismas condiciones de almacenamiento.

Tolueno, fue lavado con H_2SO_4 al 10%, a temperatura ambiente, seguido de algunos lavados con una solución de Ca_2CO_4 al 10%, hasta ser neutralizado, se adición de $CaCl_2$ dejándose reposar por 12h, posteriormente se filtró y se le añadió sodio metálico para ser destilado.

3.2.2 Purificación de reactivos y monómeros

Para las purificaciones de los monómeros se tomaron en cuenta las temperaturas de polimerización de cada monómero.

Acrilonitrilo (Aldrich, Co), fue destilado a vacío sobre PO₅.

Estireno (Aldrich, Co), fue bi-destilado a vacío y con atmósfera controlada de (Ar), la primera destilada fue sobre CaH₂, posteriormente fue destilado de manera similar sobre sodio metálico.

Estírenos ρ -sustituidos (Aldrich, Co): 4-cloroestireno: (4-Cl-St), 4-trifluorometilestireno: (4-F₃C-St), 4-bromoestireno (4-Br-St), Acetoxiestireno (4- CH₃CO₂-St), 4-metilestireno (4-Me-St), 4-terbutoxiestireno (4-*t*-BuO-St) y 4-vinilanisol (4-MeO-St), fueron pasados a través de una columna de alumina neutra para remover estabilizadores.

Metacrilato de metilo (MMA) y Metacrilato de Glicidilo (MAG), (Aldrich, Co): fueron purificados de manera similar al St.

Los disolventes deuterados que se utilizaron para los estudios de resonancia magnética nuclear (RMN), fueron adquiridos en Aldrich, Co., utilizados como se recibieron: benceno (C_6D_6) , cloroformo (CDCl₃), cloruro de metileno (CD₂Cl₂) y tolueno (C₅D₅CD₃).

3.3 Procedimiento experimental de síntesis del η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadieniltrifenilfosfina rutenio (II) Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (3).

La síntesis del catalizador comprende tres etapas sucesivas:

- La primera etapa: síntesis de Oligo μ-cloro pentametilciclopentadienil rutenio (III) [Cp*RuCl(μ-Cl]_n (1).^[1]
- La segunda etapa: síntesis de Bis(trifenilfosfina) cloro pentametilciclopentadienilrutenio(II) Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2).^[2]
- > La tercera etapa: síntesis de Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II) Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃)(II) (3).^[3]

3.3.1 Síntesis de oligo μ -cloro pentametilciclopentadienil rutenio (III) [Cp*RuCl(μ -Cl] (1).^[1]

En un matraz de 100 ml provisto de un refrigerante y un burbujeador, bajo atmósfera inerte (Ar ó N₂) y agitación constante, se hizo reaccionar 1.56 g (6.5 mmol) de RuCl₃·H₂O con 2.34 mL (15 mmol) de 1,2,3,4,5-Pentametilciclopentadieno (C₅HMe₅) en 40 mL de etanol por 3h a reflujo. El crudo de reacción fue filtrado a vacío, seguido de una serie de lavados con éter etílico, después fue llevado a sequedad, obteniendo un polvo de color café intenso con un rendimiento del 70%, el cual fue caracterizado por ¹H-RMN (CDCl₃; t.a; δ = ppm), 4.9 (s, ancha); sugiriendo fuertemente la presencia del carácter paramagnético del complejo (*1*), los datos espectroscópicos concuerda con los reportados en la literatura. 3.3.2 Síntesis de bis(trifenilfosfina) cloro pentametilciclopentadienil-rutenio(II) Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2).^[2]

En un matraz de 100 mL provisto de un refrigerante, y un burbujeador, bajo atmósfera inerte (Ar ó N₂) y agitación constante se hizo reaccionar 500 mg (16.2 mmol) de [Cp*RuCl₂]_n (1) con 4.3 g (16.3 mmol) de trifenilfosina (PPh₃), en 40 mL de EtOH, por 24h a reflujo continuo. En un inicio el color de la reacción fue naranja tenue y a medida que transcurre el tiempo de reacción, la coloración va cambiando paulatinamente a café intenso y después a naranja intenso, color característico del complejo (2). Posteriormente el crudo de reacción fue filtrado a vacío, seguido de una serie de lavados con éter etílico, después fue llevado a sequedad, obteniendo un polvo de color naranja intenso con un rendimiento del 90%, el cual fue caracterizado por ¹H-RMN (CDCl₃; t.a; δ = ppm): 1.02, (t, ⁴J=1.5Hz, 15H, **Cp***); 6.9-7.5,(m, 30H, **Ar**); ³¹P-RMN (CDCl₃, t.a): 40.1(s), los datos espectroscópicos concuerda con los reportados en la literatura.

3.3.3 Síntesis de Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II) Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃)(II) (3).^[3]

En un matraz balón de 100 mL, bajo atmósfera inerte (Ar ó N₂) y agitación constante se hizo reaccionar 500 mg (628 mmol) del complejo (2), con 165µL de acrilonitrilo, en 30 mL de THF como medio de reacción. La reacción se lleva a cabo en 4h a temperatura ambiente, la coloración de la reacción fue en un inicio naranja y posteriormente cambio lentamente a un café claro. Transcurrido el tiempo de reacción se evaporo el THF del crudo de reacción y se adicionaron 30 mL de éter etílico, precipitando el complejo (3) como un polvo amarillo. El crudo fue filtrado a vacío, seguido de una serie de lavados con éter etílico, obteniendo un rendimiento del 78%. El producto de reacción fue caracterizado por ¹H-RMN (C₆D₆; t.a.; δ = ppm): 1.27 (d, ⁴_{JP}H=1.3Hz; 15H, **Cp***), 2.22(dd s, ³J_{HcHa}=10.7Hz, ³J_{HcHb}=1.37Hz, 1H, **Hc**), 2.51(ddd, ³J_{HbP}=14Hz, ³J_{HbHa}=8.4Hz, ³J_{HbHc}=1.4Hz; 1H, **Hb**), 2.89(dd, ³J_{HaHb}=8.5Hz; ³J_{HaHc}=10.4Hz; 1H, **Ha**), 6.8-7.5(m, 15H, **Ar**), ³¹P-RMN (C₆D₆; t.a.; δ = ppm): 49.8(s), ¹³C-RMN (C₆D₆; t.a.; δ = ppm): 8.48 (s, **Me**-**Cp***), 97.3 (s, **C***i*-**Cp***), 31.3(s, **C** α), 42.1(d, J_{PC} =4Hz; **C** β), 126(s, **CN**), 129-136(m, **Ar**), los datos espectroscópicos concuerda con los reportados en la literatura. La asignación de las señales respectivas se muestra en la estructura de la Figura 3.1.



Figura 3.1: Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃): Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II) (3).

3.4 Procedimiento general para las reacciones efectuadas en tubo de RMN y schlenk.

Todos los estudios de reactividad discutidos en el *Capitulo 6*, se realizaron siguiendo la misma metodología. Las reacciones fueron llevadas a cabo a 90°C, las mezclas de reacción fueron desgasificadas, con ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento, en tubos de resonancia con llave de teflón ó en tubos de RMN sellados a vacío y monitoreadas por ¹H y ¹P-RMN a diferentes tiempos.

3.4.1 Reacciones del complejo (3) con aminas.

Reacción 1: 8 mg (0.0136 mmol) del complejo (3) y 2 μ L (0.0204 mmol) de Et₂NH, en C₆D₆.

Reacción 2: 10 mg (0.017 mmol) del complejo (3) y 11.5 μ L (0.069 mmol) de Bu₂NH, en CD₂Cl₂.

3.4.2 Reacciones de polimerización monitoreadas por RMN.

Tubo de RMN

Reacción 3: 5 mg (0.085 mmol) del complejo (3), 2.2 μ L (0.017 mmol) de EtBrP, 14.5 μ L (0.085 mmol) de la Bu₂NH y 195 μ L (1.7 mmol) del St, en C₆D₆. > Tubo Schlenk

Reacción 4: 10 mg (0.0181 mmol) del complejo (7), 4.5 μ L (0.035 mmol) de EtBrP, 29 μ L (0.17 mmol) de la Bu₂NH y 800 μ L (7.04 mmol) del St, en tolueno.

Reacción 5: 10 mg (0.017 mmol) del complejo (7), 4.5 μ L (0.035 mmol) de EtBrP y 800 μ L (7.04 mmol) del St, en tolueno.

Reacción 6: 10 mg (0.0125 mmol) del complejo (2), 2.2 μ L (0.025 mmol) de EtBrP, 20 μ L (0.12 mmol) de la Bu₂NH y 572 μ L (5 mmol) del St, en C₆D₆.

Reacción 7: 10 mg (0.0125 mmol) del complejo *(2)*, 2.2 μ L (0.025 mmol) de EtBrP y 572 μ L (5 mmol) del St, en C₆D₆.

3.4.3 Reacciones de Adición tipo Kharasch.

Reacción 8: 8 mg (0.014 mmol) del complejo (3), 177 μ L (1.36 mmol) de EtBrP, 6 μ L (0.054 mmol) de Et₂NH y 156 μ L (1.36 mmol) de St en CD₃C₅D₅.

Reacción 9. 8mg (0.014mmol) del complejo *(3)*, 177 μ L (1.36mmol) de EtBrP y 156 μ L (1.36mmol) de St en C₅D₅CD_{3.}

Purificación del primer producto de la Adición tipo Kharasch: el producto de reacción fue purificado a través de una columna de cromatografía, usando como fase estacionaria silca gel y como fase móvil una mezcla de eter/hexano 1:1, el producto fue llevado a sequedad y analizado por ¹H- RMN y ¹³C-RMN.

3.5 Procedimiento general para las reacciones de polimerización (técnica *Schlenk*) homopolimerización y copolimerización.

Todas las reacciones de polimerización discutidos en los correspondientes capítulos, se realizaron siguiendo la misma metodología bajo condiciones de la técnica del schlenk. A continuación se describen detalladamente dos de los ejemplos de la reacción de homopolimerización del St y copolimerización del St con MAG en presencia de Bu₂NH como co-catalizador.

3.5.1 Síntesis del homopolímeros de St en solución vía ATRP.

En un tubo Schlenk se adicionaron 3.9 mL (37 mmol) de St (monómero), 1 mL de tolueno como disolvente, 22 µL (0.17 mmol) de EtBrP como iniciador. Una vez adicionados todos estos reactivos (solución madre), se procedió a desgasificar con ciclos de congelación-vacío- descongelamiento. La concentración molar de cada componente en la solución madre fue de: (6.6M)/(33mM)/(16.5mM). Por otra parte en cinco tubos Schlenks, y bajo atmósfera de Ar se colocaron 10 mg (0.017 mmol) de complejo (3) en cada tubo, seguida se adicionaron a cada schlenk y bajo atmósfera de Ar un 1 mL de la solución madre. Inmediatamente después cada tubo schlenk fue desgasificado con tres ciclos de congelamiento-vació- descongelamiento, finalmente los tubos se colocaron en un baño de recirculación con glicerina a temperatura constante de 90°C. La polimerización fue interrumpida a determinados tiempos sacando los tubos del baño y colocándolos inmediatamente en un baño de hielo. Posteriormente se determinó la conversión del monómero por ¹H-RMN, el % de conversión por ¹H-RMN fue determinado de la siguiente manera, se ejemplificara con un espectro de PSt, se toma como referencia = 1 una de las señales del monómero residual, apareciendo entre 5.3 y 5.8 ppm, la cual se relacionará con la integración de la zona alifática entre ≈1.3-1.8 ppm, esta integración se va a dividir entre 3 (número de H del CH₃) al resultado se le sumará 1, esa cantidad será el 100% y la misma cantidad menos 1 sera el % de conversión del polímero. El crudo de polimerización fue disuelto en THF ó CHCl₃, seguido de la precipitación en MeOH grado industrial. Una vez precipitado el polímero fue recuperado a través de un filtro con vidrio sinterizado de poro de 4 μ , los polímeros obtenidos fueron secados por 24h en la estufa de vacío a 40°C. Secos los polímeros se determino nuevamente la conversión pero ahora por gravimetría, por ultimo los polímeros fueron preparados para sus respectivas mediciones por GPC.

La concentración molar de los componentes en las polimerizaciones fue de: (6.6M)/(33mM)/(16.5mM)/(165mM), tomando en cuenta sus correspondientes variantes como:

- Temperatura: se estudiaron cuatro temperaturas de reacción diferentes: 70, 80, 90 y 100°C, en presencia de Bu₂NH como co-catalizador.
- Co-catalizadores: se estudio el comportamiento de dos familias de aminas alifáticas: EtNH₂, Et₂NH, Et₃N, BuNH₂, Bu₂NH y Bu₃N. Así mismo se realizaron diferentes pruebas de polimerización con seis aminas de diferentes volúmenes estéricos: isopropilamina, octilamina, octadecilamina, disopropilamina, dicotilamina, dioctadecilamina, y un ácido de Lewis: tri-isopropoxido de aluminio (Al(O-*i*-Pr)₃).
- Concentraciones de catalizador: se estudiaron cuatro concentraciones diferentes de catalizador: (3.3 m M), (8.25 mM), (16.5 mM) y (24.5 mM). En cinco tubos *Schlenks* se colocaron 10mg (0.017 mmol) del complejo (3). *Solución madre*: 22 µL (0.17 mmol) de EtBrP, 140 µL (0.85 mmol) de Bu₂NH y 1 mL de tolueno a 90°C.
- Monómero: se estudio el comportamiento del MMA a 90°C, con y sin Bu₂NH como co-catalizador. En cinco tubos *Schlenks* se colocaron 10 mg (0.017 mmol) del complejo (3). Solución madre: MMA 3.6 mL (34 mmol), 1 mL de tolueno, 22 µL (0.17 mmol) de EtBrP como iniciador y 110 µL (0.85 mmol) de Bu₂NH.
- Consideraciones similares fueron empleadas para el estudio cinético de polimerización de los monómeros estirénicos sustituidos con grupos electrodonadores y electro-atractores.

3.5.2 Síntesis del copolímero en bloques PSt-b-PMAG en solución vía ATRP, en presencia de Bu₂NH como co-catalizador.

Se utilizó un homopolímero de St sintetizado por medio de ATRP, como macroiniciador funcionalizado con Br en el extremo ω de la cadena con un $M_{n(exp)}$ de 10,579 g/mol, y un IPD= 1.17. La copolimerización se realizó en tolueno con el complejo (3) como catalizador empleando la siguiente concentración molar de cada componente: [PSt-Br] = 6.6 M/[EtBrP]= 33 mM/[Ru]= 16.5 mM/[Bu2NH]=165 mM. En un *schlenk* se pesaron 5 mg (8.51×10^{-3} mmol) de (3) y 180 mg (0.017 mmol) de PSt, inmediatamente se inyectaron 0.45 mL (3.4 mmol) de MAG, 14 μ L (0.085 mmol) de Bu₂NH y 50 μ L de tolueno. Inmediatamente después la solución fue desgasificada por ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento. La reacción se llevó a cabo a 70°C, y se observó la viscosidad para tener una idea del avance de la polimerización.

Después de 3h de polimerización, el crudo de polimerización fue disuelto en CHCl₃, seguido de la precipitación en MeOH grado industrial. El precipitado fue recuperado a través de un filtro con vidrio sinterizado (porosidad de 4-10µ), seguido de una reprecipitación selectiva usando tolueno y éter, por último fue secado por 24h en la estufa de vacío a 30°C. Una vez seco fue preparado para su caracterización por GPC, ¹H RMN, IR y DSC.

3.6 Técnicas instrumentales de análisis y métodos de caracterización

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de ¹H, ¹³C y ³¹P-RMN fueron adquiridos en un equipo marca Jeol modelo Eclipse 300 de 7.07 teslas de intensidad de campo magnético. Para el análisis de las diferentes muestras se utilizaron tubos de vidrio de 5mm. Los desplazamientos químicos fueron medidos en partes por millón (ppm). Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como referencia interna para los espectros de ¹H y ¹³C y para los desplazamientos en ³¹ P son reportados relativos a la señal del ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85%.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio (M_n y M_w), e índices de polidispersidades (IPD= M_w/M_n) fueron obtenidos por medio de un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) HPLC 1100 Hewlett Packard con columnas en serie PLGel (40 M-1 K) y detector de índice de refracción, utilizando estándares de PSt (1x10⁶-400 Da) y PMMA, usando THF grado HPLC como eluente; con velocidad de flujo de 1 mL/ min a temperatura ambiente.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los análisis de DSC fueron realizados con un calorímetro TA instruyen MDSC 2920, utilizando una velocidad de calentamiento de 20°C/minuto (primera y segunda corrida), con atmósfera de N_2 y un flujo de 50mL/min.

3.7 Metodología

La metodología que se llevo a cabo para desarrollar la parte experimental descrita anteriormente se resume en el siguiente esquema, para una mejor apreciación de los resultados.



Figura 3.2: Esquema de metodología desarrollada.

3.8 Referencias

- ¹ Oshima, N.; Suzuki, H.; Moro-Oka, Y. Chemistry Letters, 1984, 1161-1164.
- ² Chinn, M.; Heinekey, M. J.Am. Chem. Soc., 1990, 112, 5166-5175.
- ³ Yi, C.; Torres, R.; Lui, N. Organometallics, 1998, 17, 1257-1259.

<u>CAPÍTULO 4</u>

<u>Polimerización Radicálica Controlada de St en</u> <u>Presencia del Complejo</u> <u>Cp*RuCl(η²CH₂=CHCN)(PPh₃) (3) como</u> <u>Catalizador</u>

4.1 Introducción

En las últimas dos décadas se han desarrollado nuevas técnicas especiales de polimerización, tales como: polimerizaciones mediante inifertes,^[1] nitróxidos,^[2] con metales de transición^[3] (ATRP) y adición fragmentación reversible (RAFT), las cuales son utilizadas para la obtención de polímeros específicos, dichas técnicas pueden ser llevas a acabo en solución, suspensión, masa entre otras.

El estireno (St) es probablemente uno de los monómeros más importantes encontrado en la literatura relacionado con el desarrollo de nuevos procesos de polimerización, especialmente radicálicos, y no solamente desde el punto de vista académico si no a nivel industrial.^[4]

Uno de los experimentos pioneros en ATRP, fue el reportado por Matyjaszewski y colaboradores^[5] en 1995 con un catalizador a base de Cu, con ligantes bipiridina, empleado en la polimerización en masa de St a 130°C, usando 1-cloro-feniletilo (1-PECl) como iniciador obteniendo un 95% de conversión en 3h, con valores de IPD de 1.3 a 1.45 y M_n 's_(exp) muy cercanos a los M_n 's_(calc).

Sin embargo, este tipo de polimerizaciones en la mayoría de los casos proceden con velocidades de reacción lentas debido a la baja concentración de radicales, como es requerido por el principio general del equilibrio entre especies activas y durmientes presentes en cualquier método de polimerización radicálica controlada. Se ha encontrado que el uso de aditivos ó co-catalizadores, tienen la capacidad de acelerar las reacciones de polimerización sin perder el control de la misma.

Se ha reportado en diferentes trabajos que el uso de aminas como co-catalizadores aceleran la velocidad de polimerización, prácticamente manteniendo el control de la misma. Aunque el mecanismo de reacción no se ha establecido, se presume que el metal del catalizador sufre interacciones con las aminas, incrementando de este modo su actividad catalítica, dando como resultado un aumento en la concentración de especies activas^[6] ó bien promoviendo la formación de un nueva especies catalíticas más activas^[7] que las originales.

A la fecha se han reportado diferentes compuestos que han sido empleados como cocatalizadores, uno de ellos es el Al $(O^{i}Pr)_{3}$ el cual ha sido efectivo junto con los diferentes sistemas catalíticos basados en Ru,^[8] Re,^[9] Fe^[10] y Ni^[11] polimerizando monómeros como St y MMA de manera controlada. Otros tipos de co-catalizadores han actuado acelerando las reacciones de polimerización como: aminas,^[12] fenoles,^[13] hiroquinonas, ^[13] ácido benzoico, ^[14] benzoato y acetato de sodio.^[15]

Con el fin de tener una idea sobre la actividad de los diferentes catalizadores usados en las polimerizaciones de St vía ATRP, así como de los tiempos y condiciones de reacción empleados, a continuación se enlistan algunos experimentos reportados en la literatura. (Tabla 4.1).

Catalizadores/ Co-catalizadores	Tiempo (h)	% Conv	T °C	IPD	Solvente	M _{n(calc)}	M _{n(exp)}	Ref
Cu/N-N-pentil-2- piridinilmetaimina	11	89	130	1.32	Xileno	11000	12700	[16]
CuBr/bPi (bipiridina)	7	70	110	1.07	-	7140	5900	[17]
CuBr/bPi/CH ₃ OH	6	60	110	1.18	-	5950	7740	[17]
$ReO_2I-(PPh_3)_2/Al(O'Pr)_3$	70	93	60	1.32	Tolueno	9800	9900	[9]
FeCpI(CO) ₂ /Ti(O'Pr) ₃	70	90	80	1,09	Dioxano	10100	10000	[18]
CpMoCl ₂ ['] Pr ₂	NR	50	90	1.30	-	20300	19000	[19]
$(2-Me_2N-Ind)$ RuCl $(PPh_3)_2/Al(O'Pr)_3$	33	91	100	1.26	Tolueno	9700	9600	[20]
Cp*Ru(PPh ₃) ₂ Cl/ Al(O'Pr) ₃	500	94	80	1.07	Tolueno	9790	9900	[21]
$CpFe(CO_2) / Ti(O'Pr)_4$	70	90	80	1.09	Tolueno	9900	12800	[10]
CpRu*(PPh ₃) ₂ Cl	90	72	85	1.18	-	29000	27800	[22]
RuCl ₂ (PCy ₃)CHPh	16	61	110	1.38	-	25000	29000	[23]
FeCl ₂ ['] PrIm	NR	82	85	1.17	Tolueno	≈9000	≈8400	[24]
Cp*RuCl (CH ₂ =CHCN) PPh ₃	70	72	90	1.04	Tolueno	14800	15156	Trabajo presente
Cp*RuCl (CH ₂ =CHCN) PPh ₃ /El ₂ NH	15	87	90	1.17	Tolueno	18100	14446	Trabajo presente
Cp*RuCl (CH ₂ =CHCN) PPh ₃ /Bu ₂ NH	15	81	90	1.17	Tolueno	17000	19207	Trabajo presente

Tabla 4.1: Obtención de PSt controlado vía ATRP empleando diferentes sistemas catalíticos.

NR: No reportado

Analizando los resultados mostrados en la **Tabla 4.1** se comenta lo siguiente; cada sistema catalítico presenta diferentes grados de actividad y control, en términos de mayor conversión en menor tiempo, menor temperatura y mejor control de los M_n 's, con estrechos valores de IPD's. Cabe mencionar que los sistemas con Cu (I), logran conversiones de moderadas a altas en tiempos cortos pero a temperaturas relativamente altas (110°C), con un control excelente. Con los complejos de Fe (II), se logra conversiones altas a temperaturas bajas (80°C), pero con tiempos de reacción prolongados (70h), con un buen control de la polimerización. Con el complejo de Re (II), se tiene el caso de la polimerización conducida a menor temperatura (60°C) con alta conversión. De los sistemas catalíticos de Ru (II), es con el complejo (2-Me₂N-Ind)RuCl(PPh₃)₂/Al(OⁱPr)₃ con el que se ha reportado la mayor conversión en menor tiempo, a la temperatura de 100°C, con un buen control de $M_{n(exp)}$ y regulares valores de IPD's. De esto podemos deducir, que nuestro sistema catalítico, basado en el complejo Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃)(*3*)/Et₂NH

resultó ser más activo, de los basados en Ru, ya que dió una alta conversión en el menor tiempo (15h), con un $M_{n(exp)}$ cercano al $M_{n(calc)}$, y con un estrecho valor de IPD.

4.2 Estudio de la polimerización de St en solución vía ATRP.

Con la finalidad de estudiar por primera vez la actividad catalítica del complejo organometálico *(3)*, en ATRP se decidió iniciar con la reacción de polimerización de St en tolueno vía ATRP, la cual se llevo acabo bajo las condiciones mostradas en la **Figura 4.1**.



Figura 4.1: Condiciones de la reacción de polimerización de St vía ATRP.

Esta reacción se realizó cinco veces con el fin de obtener los puntos necesarios para evaluar la cinética de polimerización, bajo la técnica del schlenk como fue descrito en la parte experimental, *Capítulo 3*.

Se inicio el estudio de polimerización monitoreando la conversión del monómero en función del tiempo. En su correspondiente gráfico (Figura 4.2), se observa que conforme avanza el tiempo de polimerización aumenta gradualmente la conversión de monómero, la polimerización procede con velocidad moderada, llegando a un 72% de conversión en 70h. *Capítulo 4:* Polimerización Radicálica Controlada de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(n²CH₂=CHCN)(PPh₃) *(3)* como Catalizador



Figura 4.2: Dependencia de la conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M, [Ru]₀= 17mM, [Et-BrP]₀= 33.8mM.

Uno de los criterios a considerar en las polimerizaciones radicálicas controladas en particular ATRP, es que los datos obtenidos en cuanto a la velocidad de polimerización (dependencia del $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo), se ajusten a un comportamiento cinético de primer orden respecto a la concentración de monómero.^[25] Para acreditar esta consideración se realizó el análisis de la dependencia del $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo, gráfico que es mostrado en **Figura 4.3**, donde se observa una tendencia lineal, indicando que la concentración de especies activas permaneció constante a lo largo de la polimerización, presentando una correlación (R^2) muy cercana a uno.

Otro dato importante que nos ofrece este gráfico (**Figura 4.3**), es el valor de la constante de velocidad aparente (k_p^{app}) , el cual proviene de la pendiente de la recta. La k_p^{app} es igual al producto de la k_{eq} por la constante de velocidad de propagación (k_p) , Ecuación 4.1, como fue presentado en el *Capítulo 1*, Ecuación 1.9.

$$k_p^{app} = k_{eq} k_p$$
 (Ecuación 4.1)

Capítulo 4: Polimerización Radicálica Controlada de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(η²CH₂=CHCN)(PPh₃) *(3)* como Catalizador



Figura 4.3: Dependencia del ln([M]₀/[M]) en función del tiempo, para la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM.

El segundo criterio a considerar y quizás el más importante en una polimerización radicálica controlada, es el peso molecular promedio en número M_n , los cuales deben evolucionar linealmente con la conversión del monómero, y que crezcan con valores cercanos a los $M_{n(calc)}$, los cuales se determinan por la Ecuación 4.2.^[5]

$$Mn_{(calc)} = \frac{[M]_0}{[I]_0} (PM_M) (\% conversion) + (PM_I)$$
 (Ecuación 4.2)

Donde:

[M]₀ = Concentración inicial de monómero

 $[I]_0$ = Concentración inicial del iniciador.

 $PM_M = Peso molecular del monómero$

 $PM_1 = Peso molecular del iniciador.$

El tercer criterio a considerar en este tipo de polimerizaciones, es el valor de índice de polidispersidad (IPD). Se ha establecido que este valor se encuentre en el intervalo de 1.01 a 1.50, para considerar una reacción de polimerización controlada, valores bajos reflejan un rápido intercambio entre especies activas y especies durmientes.^[7,25,26]

Tomando en cuenta lo anterior, se discute el análisis de la dependencia del $M_{n(exp)}$ respecto al % de conversión de St, gráfica mostrada en la **Figura 4.4**, donde el $M_{n(exp)}$ crece en proporción directa a la conversión del monómero y con valores cercanos ó iguales a los
$M_n's_{(calc)}$ (representado con una línea discontinua). Esto significa que todas las moléculas del iniciador EtBrP fueron activadas eficientemente por el complejo *(3)* para generar cadeneas en crecimiento, las cuales fueron creciendo homogéneamente de acuerdo al ciclo de activación-desactivación propuesto en el ciclo catalítico basado en ATRP. Los valores de IPD's, fueron estrechos desde el primer punto 1.07 y fueron bajando conforme la conversión, hasta 1.04 lo que concuerda con lo establecido por la teoría fundamental de ATRP (*Capítulo 1*), a mayor conversión menores valores de IPD's.^[27]



Figura 4.4: Dependencia del M_n y del IPD en función de la conversión de monómero, en la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM.

Es importante comentar que debido a lo estrecho de las distribuciones, la presencia de reacciones de terminación bimoleculares se manifestaron como pequeños hombros en la zona de altos pesos moleculares en los cromatógramas de GPC (**Figura 4.5**). Como se discutió en los antecedentes (*Capítulo 1*), en ATRP las reacciones de terminación están minimizadas debido a que el equilibrio esta desplazado hacia las especies durmientes, es decir k_{desact} >> k_{act} , se ha calculado que las especies activas se encuentran en una concentración de 10⁻⁸ y 10⁻⁷moles.^[27]

Analizando las curvas obtenidas de GPC, observamos que en la de 36% de conversión se hace presente un pequeño hombro en la zona de altos pesos moleculares, $M_{n(exp)}$ = 17596 que se presume sean cadenas terminadas tempranamente por combinación, ya que el $M_{n(exp)}$ es aproximadamente el doble de la curva principal. Se calculó el área bajo la curva de este hombro, encontrándose que corresponde a un 6 %^A del total, lo que

^A Valor obtenido del programa computacional PeakFit versión No.4, 1995.

concuerda con el valor establecido en la teoría de que un 5% de las especies propagantes terminan por combinación. ^[25] Es importante remarcar, que conforme incrementa el $M_{n(exp)}$ y por ende el % de conversión de monómero, el % por terminación va disminuyendo, llama la atención que en la primera curva ($M_{n(exp)}$ más bajo, curva color rojo), no se aprecian esos pequeños hombros en la zona de altos pesos moleculares, los cuales son considerados secuelas de la presencia de reacciones de terminación, debido posiblemente a que se encuentren traslapadas con la curva principal que además presenta la distribución más ancha 1.07.



Figura 4.5: Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM.

De acuerdo al mecanismo de polimerización los polímeros obtenidos deben poseer un halógeno al final de la cadena polimérica (posición ω a la cadena), es decir se obtienen funcionalizados con un halógeno (dependiendo del halógeno contenido en el iniciador), que puede convertirse en otro grupo funcional mediante una transformación química adecuada,^[28] ó bien este tipo de polímeros pueden servir como macro-iniciadores útiles para la formación de copolímeros.^[7,25]

Tomando en cuenta lo anterior consideramos la importancia de caracterizar los polímeros controlados obtenidos vía ATRP de los diferentes ensayos de polimerización, por medio de ¹H-RMN, además de comparar los valores de los M_n 's_(exp) determinados por RMN con los obtenidos por GPC.

En la Figura 4.6 se muestra el espectro de ¹H-RMN del PSt obtenido al 36% de conversión, la asignación fue la siguiente: el protón localizado en el carbón α al Br en 4.51 ppm (a), la señales en 3.95ppm fueron asignadas a los CH₂ del grupo etóxi del

iniciador (c), las señales anchas centradas en 1.25 y 0.85ppm respectivamente se asignaron a los CH₃ del fragmento del iniciador, uno β al oxigeno del ester (d) y (e) corresponde al CH₃ terminal de la cadena principal. (**Figura 4.6**). Esta asignación se realizó en base al análisis del espectro COSY, donde también puede deducirse que el hidrogeno (b) queda debajo de la zona alifática (**Figura 4.7**).

El grado de polimerización (DP_n) fue calculado por la relación de las integrales del protón α al Br (Ha) con respecto a la de los protones aromáticos.



Figura 4.6: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a) de un PSt obtenido vía ATRP.



Capítulo 4: Polimerización Radicálica Controlada de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(η²CH₂=CHCN)(PPh₃) *(3)* como Catalizador

Figura 4.7: Espectro de COSY (CDCl₃, t.a) de un PSt obtenido vía ATRP.

 $\label{eq:capitulo 4: Polimerización Radicálica Controlada de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(\eta^2CH_2=CHCN)(PPh_3) (3) como Catalizador$

Se compararon los M_n 's_(exp), obtenidos por dos diferentes técnicas de caracterización GPC y ¹H-RMN, observando que en su mayoría coinciden perfectamente, creciendo muy cercanos a los M_n 's_(calc), (**Figura 4.8**). El hecho de que los M_n 's_(exp) (por GPC y RMN) coincidan bien con los M_n 's_(calc) indican que todas las moléculas de iniciador (EtBrP), fueron activadas eficientemente por la especie catalítica e iniciaron simultáneamente las cadenas propagantes.



Figura 4.8: Comparación entre $M_{n(exp)}$ por GPC y $M_{n(exp)}$ por RMN en función de la conversión de monómero, en la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM.

En base a los resultados presentados y discutidos, podemos decir que la polimerización radicálica controlada de St catalizada por el complejo organometálico medio sándwich (3), tiene lugar de manera muy eficiente puesto que el comportamiento en la cinética de polimerización, resultó como lo establece la teoría de las polimerizaciones radicálicas controlada; crecimiento lineal de los M_n 's_(exp) y con valores cércanos a los M_n 's_(calc), una ley de velocidad de pseudo-primer orden respecto a la concentración de monómero e índices de polidispersidad (IPD's) estrechos y cada vez más estrechos conforme aumenta la conversión. De hecho los IPD's obtenidos con el complejo (3), son tan estrechos que igualan o mejoran a los publicados hasta la fecha, con los obtenidos con los mejores sistemas catalíticos de Cu, Ru y Fe (ver **Tabla 4.1**), si bien es cierto con una velocidad de polimerización lenta. Estos resultados valieron para ser publicados en Journal Polymer Science. Part A.^[29]

55

Capítulo 4: Polimerización Radicálica Controlada de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(η²CH₂=CHCN)(PPh₃) (3) como Catalizador

4.3 Estudio del efecto de las aminas alifáticas como co-catalizadores en la polimerización de St.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos del efecto de diversas aminas alifáticas en la polimerización de St en solución vía ATRP. Las condiciones de reacción se expresan en el siguiente esquema de reacción, **Figura 4.9**.



Figura 4.9: Condiciones de la reacción de polimerización de St en solución vía ATRP empleando aminas alifáticas como co-catalizadores.

Cada cinética de polimerización se realizó con cinco puntos, bajo la técnica shlenk, como fue descrito en la parte experimental, *Capítulo 3*.

4.3.1 Polimerización de St en presencia de EtNH₂, Et₂NH y Et₃N.

Iniciamos el monitoreo del % de conversión de monómero en función del tiempo para cada ensayo, usando las tres diferentes aminas como co-catalizadores, en los tres ensayos se observa un comportamiento similar, a medida que avanza el tiempo de reacción aumenta la conversión del monómero (Figura 4.10). En cuanto la velocidad de polimerización observamos que en los ensayos con la EtNH₂ y Et₂NH, presentan una velocidad moderada similar, 12 y 15h alcanzando un 85 y 88% de conversión del monómero respectivamente, en cambio con la Et₃NH la velocidad de reacción es lenta, comparada con las dos aminas anteriores, alcanzando 48% de conversión del monómero en 28h, (Tabla 4.2). Suponemos que entre más sustituida sea la amina más lenta se lleva a cabo la reacción de polimerización. No obstante, la presencia de las aminas en la reacción de polimerización incrementa la velocidad de polimerización,^[6] comparada con la de la polimerización de St sin amina (Figura 4.10).

Tabla 4.2: Resumen de resultados obtenidos de la polimerización de St a 90°C vía ATR	P
en presencia de EtNH ₂ , Et ₂ NH y Et ₃ N como co-catalizadores.	

Co-	Tiempo	Conversión ^{a)}	M _{n(exp)} ^{b)}	M _{n(exp)} ^{c)}	M _{n(calc)} ^{d)}	IPD")	f ^e)
Catalizador	(h)	(%)					
	3	25	4563	-	5305	1.17	1.16
EtNH ₂	5	39	6022	-	8242	1.18	1.37
	8	42	7969	-	8887	1.14	1.11
	10	65	12038	-	13678	1.16	1.13
	12	85	16098	-	17907	1.28	1.11
Et ₂ NH	2	10	2592	3075	2026	1.09	0.78
	5	37	5063	5499	7846	1.11	1.54
	9	68	10579	11804	14164	1.15	1.52
	12	77	13619	14060	16220	1.11	1.16
	15	88	14446	14485	18448	1.17	1.27
Et ₃ N	06	24	4795	-	5138	1.12	1.07
	12	38	6670	-	8033	1.13	1.20
	20	43	9461	-	9137	1.11	0.96
	28	47	9918	-	9906	1.18	0.99
Sin	8	20	4006	4341	4202	1.07	1.04
amina	21	36	7522	7223	7143	1.08	0.95
	30	49	9891	9622	9665	1.06	0.98
	46	57	12132	11052	12600	1.05	1.03
	70	70	15317	15156	14708	1.04	0.96

a) % de conversión determinados por gravimetría.

b) $M_{n(exp)} e IPD = Determinados por GPC (estándares de PSt)$

c) $M_{n(exp)}$ = Determinados por ¹H-RMN.

d) $M_{n(calc)} = ([M]_0/[I]) x (Mw St) x (\% Conv)$

e) $f = M_{n(calc)}/M_{n(exp)}$



Figura 4.10: Dependencia de la conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de St a 90℃ vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM [co-catalizadores: EtNH₂, Et₂NH y Et₃N]₀= 170mM.

Capítulo 4: Polimerización Radicálica Controlada de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(η^2 CH₂=CHCN)(PPh₃) (3) como Catalizador

Del análisis de la dependencia del ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo (**Figura 4.11**), se aprecia claramente el efecto de las aminas sobre la velocidad de reacción, observando para el ensayo con EtNH₂, que los punto no se ajustan a una ley de velocidad de primer orden respecto a las especies activas, R²=0.8317, por su parte en el ensayo con Et₂NH, se observa una tendencia lineal con una R²= 0.9827, correspondiente a una cinética de primer orden respecto a la concentración de monómero, indicando que existe una concentración constante de radicales propagantes ó especies activas a lo largo de la polimerización, presentando una k_p^{app}= 4.2x10⁻⁵s⁻¹, Para el ensayo con Et₃N se observa nuevamente la no linealidad, observando claramente que la concentración de especies activas decae gradualmente, al parecer este cambio de concentración de especies activas es la responsable en el bajo % de conversión de monómero, (**Tabla 4.2** y **Figura 4.10**).

Al comparar las k_p^{app} de la polimerización con Et₂NH ($k_p^{app} = 4.2x10^{-5}s^{-1}$) calculadas en la polimerización de St sin aditivo ($k_p^{app} = 4.33x10^{-6}s^{-1}$), se observa un incremento en la velocidad en un orden de casi 9.6 veces (k_p^{app} con amina / k_p^{app} sin amina).



Figura 4.11: Dependencia de ln([M]₀/[M]) en función del tiempo, en la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM [EtNH₂, Et₂NH y Et₃N]₀= 170mM.

Del análisis del comportamiento del $M_{n(exp)}$ en función del % conversión de monómero, se observa en la **Figura 4.12** el gráfico para las tres polimerizaciones de St en presencia de las tres diferentes aminas, donde los valores de los $M_n's_{(exp)}$ crecen linealmente con la conversión y con valores cercanos a los $M_n's_{(calc)}$. En los ensayos con EtNH₂ y Et₂NH, la evolución de los $M_n's_{(exp)}$ caen ligeramente por debajo de los $M_n's_{(calc)}$, comportamiento que puede deberse a la presencia de reacciones de transferencia de los radicales propagantes en baja proporción. En el caso de la EtNH₂, también se observan reacciones de terminación bimoleculares manifestándose en los cromatógramas obtenidos, presentando hombros en la zona de altos pesos moleculares (**Figura 4.13**), con una proporción del 7%^{*B*} respecto al total de la curva. Por su parte en el ensayo con Et₂NH, las curvas de GPC son unidomales con valores de IPD's bajos y estrechos (**Figura 4.14**) y en el caso de la Et₃N, el progreso del $M_{n(exp)}$ es lineal muy cercano al $M_{n(calc)}$, con valores de IPD's estrechos (1.11 a 1.18), presentando curvas de GPC, unimodales (**Figura 4.15**).



Figura 4.12: Dependencia del M_n en función del % de conversión en la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM [EtNH₂, Et₂NH y Et₃N]₀= 170mM.



Figura 4.13: Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM [EtNH₂]₀= 170mM.

^B Valor calculado con el programa computacional PeakFit versión No.4, 1995.



Figura 4.14: Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0 = 6.7M [Ru]_0 = 17mM [EtBrP]_0 = 33.8mM [Et_2NH]_0 = 170mM.$



Figura 4.15: Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0 = 6.7M [Ru]_0 = 17mM [EtBrP]_0 = 33.8mM [Et_3N]_0 = 170mM.$

El incremento en la velocidad de polimerización, por efecto de la adición de las aminas como co-catalizadores, es entendible como ha sido propuesto por otros investigadores, suponiendo que el átomo de nitrógeno de la amina se coordina al metal de transición (Ru) promoviendo la formación de otras especies catalíticas con mayor actividad que la del mismo catalizador de partida. En el *Capítulo 6* se presentarán y se discutirán algunas reacciones realizadas, entre el catalizador y las aminas para tratar de demostrar la coordinación del nitrógeno de la amina al complejo (3).

4.3.2 Polimerización de St en presencia de BuNH₂, Bu₂NH y Bu₃N vía ATRP.

Este tipo de ensayos se realizaron bajo las condiciones de reacción indicadas en la Figura 4.9, donde se muestra el esquema de reacción de polimerización.

Iniciamos con el monitoreo del % de conversión de monómero en función del tiempo para cada experimento, en los tres ensayos se observa un comportamiento similar, a medida que avanza el tiempo de reacción aumenta la conversión del monómero (Figura 4.16), en cuanto la velocidad de polimerización se observa que en los tres ensayos se presenta una velocidad moderada similar, con 15h de polimerización alcanza un 80% de conversión del monómero aproximadamente, al comparar estos resultados con el ensayo que se realizado sin amina, reafirmamos lo observado anteriormente, la presencia de los co-catalizadores aumenta significativamente la velocidad de reacción, (ver Tabla 4.3).



Figura 4.16: Dependencia de la conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM [BuNH₂, Bu₂NH y Bu₃N]₀= 170mM.

Tabla 4.3: Resumen de resultados obtenidos de la polimerización de St en solución de tolueno a 90°C vía ATRP en presencia de BuNH₂, Bu₂NH y Bu₃N como co-catalizador.

Co-	Tiempo	Conversión ^{a)}	M _{n(exp)} ^{b)}	$M_{n(exp)}^{c)}$	$M_{n(calc)}^{d)}$	IPD ^{b)}	f^{e}
Catalizador	(h)	(%)			. ,		
	3	34	9829	-	7143	1.16	0.73
BuNH ₂	5	58	15451	-	12186	1.18	0.79
	8	62	21244	-	13026	1.18	0.62
	12	82	22658	-	17229	1.12	0.76
	14	89	23985	-	18700	1.18	0.78
	2	15	3028	3540	3152	1.17	1.04
Bu ₂ NH	5	42	5158	5539	8824	1.17	1.71
	8	52	9526	8300	11976	1.15	1.25
	12	73	10616	10623	15338	1.09	1.44
Bu ₃ N	5	51	15801	-	10716	1.48	0.68
	8	72	22920	-	15128	1.53	0.66
	11	76	24116	-	15968	1.48	0.66
	15	79	28417	-	16598	1.52	0.58
	20	86	28884		18069	1.49	0.63
Sin	8	20	4006	4341	4202	1.07	1.04
amina	21	36	7522	7223	7143	1.08	0.95
	30	49	9891	9622	9665	1.06	0.98
	46	57	12132	11804	12600	1.05	1.03
	70	70	15317	15156	14708	1.04	0.96

a) % de conversión determinados por gravimetría.

b) M_{n(exp)} e IPD = Determinados por GPC (estándares de PSt)

c) $M_{n(exp)} = Determinados por ¹H-RMN.$

d) $M_{n(calc)} = ([M]_0/[I]) \times (Mw \text{ St}) \times (\% \text{ Conv})$

e) $f = M_{n(calc)} / M_{n(exp)}$

Del análisis de la dependencia del ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo (**Figura 4.17**), se observa el efecto de las aminas sobre la velocidad de reacción, la velocidad de polimerización incrementa en un orden de 7 veces. El comportamiento que siguen los ensayos con BuNH₂ y Bu₃NH, no siguen una tendencia estrictamente lineal presentando pequeñas variaciones, en contraste observamos en el ensayo con Bu₂NH, una tendencia lineal, con una R²= 0.9815, correspondiente a una cinética de primer orden respecto al monómero, indicando la constante concentración de especies activas a lo largo de la polimerización, con una k_p^{app} = $3.05 \times 10^{-5} s^{-1}$. Capítulo 4: Polimerización Radicálica Controluda de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(n²CH₂=CHCN)(PPh₃) (3) como Catalizador



Figura 4.17: Dependencia de ln([M]₀/[M]) en función del tiempo, en la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM [BuNH₂, Bu₂NH y Bu₃N]₀= 170mM.

Del análisis del comportamiento del $M_{n(exp)}$ en función del % conversión de monómero, se observa en la **Figura 4.18** que los valores de M_n 's_(exp) crecen linealmente cercanos a los valores de los M_n 's_(calc) (representado con una línea discontinua), en los ensayos con BuNH₂ y Bu₃N, la evolución de los M_n 's_(exp) caen por arriba de los M_n 's_(calc), comportamiento adjudicado a una baja eficiencia del iniciador ($f = M_{n(exp)}/M_{n(calc)}$),^[26] presentando IPD que van de 1.12 a 1.18 y 1.49 a 1.52 respectivamente, cabe notar que las reacciones de transferencia y de terminación así como la velocidad de polimerización, la conversión final, M_n e IPD, dependen del largo de cadena y así como de la concentración de iniciador.^[30]

En contraste la evolución del $M_{n(exp)}$ del ensayo con Bu_2NH se encuentra ligeramente por debajo del $M_{n(calc)}$, lo que sugiere la presencia de reacciones de transferencia en pequeña proporción. Por otra parte en ATRP los pesos moleculares son significativamente más bajos comparados con el proceso radicálico convencional, por consiguiente aunque la proporción de cadenas terminadas pueda ser similar en ambos procesos (la constante de velocidad de terminación es presuntamente la misma), la proporción relativa de cadenas terminadas en ATRP son significativamente más pequeñas en un orden de 5 %.^[31] En contraste en un proceso radicálico convencional, todas las cadenas son terminadas, sin embargo en ATRP las reacciones de terminación son más frecuentes al inicio de la polimerización debido a que las especies desactivadoras Ru(III), se encuentren en la etapa de formación y su concentración es baja, hasta que

alcanzan cierta concentración y actúan por el efecto del *radical persistente*^[32] (ver *Capítulo I* introducción), para eliminar las reacciones de terminación.

En cuanto se refiere a los valores de IPD's estos fueron bajos y estrechos, fluctuando entre 1.09 a 1.17, con curvas de GPC unimodales (Figura 4.19).



Figura 4.18: Dependencia del M_n en función del % de conversión en la polimerización de St a 90°C vía ATRP [St]₀= 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM [BuNH₂, Bu₂NH y Bu₃N]₀= 170mM.



Figura 4.19: Curvas de GPC normalizadas en la polimerización St a 90°C vía ATRP $[St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM [Bu_2NH]_0= 170mM.$

En base a los resultados antes presentados y discutidos podemos concluir parcialmente que en los ensayos empleando las aminas secundarias Et_2NH y Bu_2NH ,

arrojaron los mejores resultados en cuanto al control de polimerización de St, obtenido un 90 y 80% de conversión respectivamente en 15h de polimerización, con valores de IPD de 1.09 en ambos casos.

Los polímeros obtenidos de los dos estudios de polimerización vía ATRP en presencia de Et₂NHy Bu₂NH como co-catalizadores, fueron caracterizados por RMN con el fin de demostrar la funcionalidad y compararlos los $M_n's_{(exp)}$ contra los $M_n's_{(exp)}$ determinado por GPC. En las **Figuras 4.20** y **4.21**, se muestran los dos diferentes espectros de ¹H-RMN de PSt usando Et₂NH y Bu₂NH. La asignación fue la siguiente: en el protón localizado en el carbón α al Br en 4.51 ppm (**a**), la señales en 3.95ppm fue asignada a los CH₂ del grupo etóxi del iniciador (**c**), las señales anchas centradas en 1.25 y 0.85ppm respectivamente asignándose a los CH₃ del fragmento del iniciador, uno β al oxigeno del éster (**d**) y (**e**) corresponde a el CH₃ terminal de uno de los extremos de la cadena principal.



Figura 4.20: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a) de un PSt obtenido vía ATRP a 90°C, $[St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM [Et_2NH]_0= 170mM.$



Figura 4.21: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a) de un PSt obtenido vía ATRP a 90°C, $[St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM [Bu_2NH]_0= 170mM.$

4.3.3 Polimerización de St en presencia de diferentes aminas.

No obstante se tuvo la inquietud de experimentar con otras aminas para poder entender y tratar de investigar el efecto de la basicidad y del volumen estérico de los sustituyentes tanto en la velocidad como en el control de la polimerización, así que se decidió realizar algunas pruebas de polimerización de St empleando diferentes aminas como cocatalizadores, trabajando bajo las mismas condiciones de reacción indicadas en el esquema de reacción de la **Figura 4.22**.



Figura 4.22: Condiciones de la reacción de polimerización de St vía ATRP empleando diferentes aminas con diferente volumen estérico como co-catalizadores.

Los resultados de las pruebas de polimerización de St en solución vía ATRP, se resumen en la Tabla 4.4.

Analizando los resultados obtenidos de las pruebas de polimerización de St, observamos que en el caso de las aminas secundarias presentan mayor avance de polimerización en menor tiempo de reacción, es decir la velocidad de polimerización es mayor con las aminas secundarias que con las aminas primarias. En cuanto a los M_n 's_(exp) observamos que caen muy cercanos a los M_n 's_(calac), a excepción del caso con la diisopropilamina. Los valores de IPD's más estrechos, se obtienen con las aminas secundarias. En base a estos resultados, se puede decir que las polimerizaciones llevadas a cabo en presencia de las aminas secundarias procedieron con mayor y mejor control que las aminas primarias. Llama la atención los resultados que se lograron del ensayo empleando la di-octilamina, alcanzando en 15 h de reacción un 83% de conversión de monómero, resultado similar a los obtenidos con Et₂NH y Bu₂NH con un M_n (calc) muy cercano al M_n (exp) y con un valor de IPD de 1.10. Estos resultados nos ayudan en buena medida a sustentar lo que habíamos propuesto anteriormente en los estudios cinéticos de polimerización de St, empleando aminas alifáticas (Et₂NH y Bu₂NH), donde concluíamos catalizadores que las primarias y las terciarias, posiblemente debido a que las aminas secundarias promueven la formación de especies catalíticas más reactivas que el mismo catalizador en estudio y que en su momento actuaran como nuevos controladores de la polimerización, (ver *Capítulo 6*, Reacciones secundarías que sufre el catalizador).

Tabla 4.4: Pruebas de polimerización de St a 90°C vía ATRP, empleando diferentes aminas como co-catalizadores.

Co-catalizador	Estructura	Tiempo (h)	Conversión ^{*)}	M _{n(exp)} b)	M _{n(calc)} c)	IPD ^{b)}
Isopropilamina	H ₃ C CH ₃	28	50	16251	15945	1.12
Octilamina	H ₁₇ C ₈	25	20	10659	4347	1.86
Octadecilamina	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	42	18	1131	3889	1.13
Di-isopropilamina	СH ₃ СH ₃ H ₃ C СH ₃ СH ₃ CH ₃ CH ₃	20	76	17538	15970	1.10
Di-octilamina	H ₁₇ C ₈ N H	15	83	14209	14345	1.10
Di-octadecilamina	H ₃₇ C ₁₈ C ₁₈ H ₃₇ NH	22	42	8224	8932	1.11

a) % de conversión determinado por gravimetría y RMN

b) $M_{n(exp)}$ e IPD = Determinados por GPC (estándares de PSt)

c) $M_{n(calc)} = ([M]_0/[I]) x (Mw St) x (% Conv)$

Un parámetro importante a considerar es la basicidad de las aminas,^C Sawamoto y colaboradores^[6] pioneros en el uso de aminas como co-catalizadores en ATRP, han reportado que la habilidad de coordinación de las aminas depende de la densidad electrónica del átomo de nitrógeno así como del efecto estérico, lo anterior es estimado considerando la basicidad ó pK_b,^D el cual incrementa en el siguiente orden Bu₃N (9.93) <BuNH₂ (10.61) <Bu₂NH (11.25) en agua a 25°C.^[33] Esto justifica parcialmente por que

 $^{^{}C}$ La basicidad y la nucleofilicidad es causada por el par de electrones no compartido del nitrógeno debido a este par las aminas son compuestos que se comportan como bases y nucleófilos, reaccionan con ácido para formar sales ácido/base, y reaccionan con electrófilos, (ver Referencia 35)

^{*D*} pK se define como el logaritmo negativo de la constante de disociación de un ácido (ver Referencia 35).

las aminas secundarias presentaron mejores resultados en cuanto al control y velocidad de polimerización con nuestro sistema catalítico, complejo (3).

En cuanto al efecto estérico éste decrece en el siguiente orden Bu₃N<Bu₂NH<BuNH₂, esto puede ejercer un mayor efecto sobre la velocidad de polimerización, debido a que entre menos voluminosa sea la amina, la coordinación entre el centro metálico del catalizador con la amina se lleva a cabo más fácilmente.^[6]

Para establecer un orden en cuanto a la basicidad que presentan las diferentes aminas empleadas como co-catalizadores estudiadas en el presente trabajo a continuación se enlistan los valores de pK en agua a 25°C,^[34,35] Tabla 4.5.

Amina	рК
EtNH ₂	10.75
Et ₂ NH	10.94
Et ₃ N	10.75
BuNH ₂	10.61
Bu ₂ NH	11.25
Bu₃N	9.93
Isopropilamina	>10
Octilamina	>10
Octadecilamina	>10
Di-isopropilamina	10.55
Di-octilamina	10.67
Di-octadecilamina	≈10.50

Tabla 4.5: Valores de pK de las diferentes aminas empleadas como co-catalizadores en la polimerización de St en solución vía ATRP.

En base a los resultados obtenidos, confirmamos lo reportado en la literatura, donde se reporta que las aminas secundarias son las que presentan mayor pKa y mejores resultados en la velocidad y control de polimerización, en nuestro caso las aminas secundarias Et₂NH y Bu₂NH, presentan mejores resultados en cuanto a control de polimerización de St en solución vía ATRP con nuestro sistema catalítico.

No obstante las aminas no son los únicos co-catalizadores que han actuado como aceleradores de velocidades de polimerización, existen diferentes compuestos como: $Al(O^{i}Pr)_{3}^{[21]}y$ Ti $(O^{i}Pr)_{3}^{[18]}$ que tienen la capacidad de acelerar y controlar las polimerizaciones por ATRP, así que se decidió ensayar la polimerización de St en solución, en presencia de $Al(O^{i}Pr)_{3}$. De este co-catalizador se ha reportado que ocasiona, tanto el incremento en la velocidad de polimerización como del control, para la polimerización de MMA y St en presencia de sistemas catalíticos a base de Ru.^[21]

Capítulo 4: Polimerización Radicálica Controlada de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(n²CH₂=CHCN)(PPh₃) *(3)* como Catalizador

Para este tipo de ensayos se varió la concentración del Al(O'Pr)₃ respecto al monómero, con la finalidad de encontrar las condiciones adecuadas en cuanto a control y velocidad de polimerización.

Las diferentes pruebas de polimerización se llevaron acabo bajo las condiciones de reacción mostradas en el esquema de la **Figura 4.23**. Obtenido resultados interesantes, los cuales se muestran en la **Tabla 4.6**



Figura 4.23: Condiciones de reacción para la polimerización de St a 90°C vía ATRP, empleando Al(O'Pr)₃ a diferentes concentraciones como co-catalizadores.

Cada polimerización se realizó, bajo la técnica schlenk, como fue descrito en la parte experimental, *Capítulo 3*.

Tabla 4.6: Pruebas de polimerización de St a 90°C vía ATRP empleando diferentes concentraciones del Al(O'Pr)₃ como co-catalizador.

[Al(O'Pr) ₃] mM	Tiempo (h)	Conversión ^{b)} (%)	M _{n(exp)} ^{c)}	M _{n(calc)} ^{d)}	IPD ^{c)}
16.5	20	39	8731	8300	1.09
33	20	46	10140	9800	1.09
82.5	20	47	8609	9970	1.04
165	42	40	44274	8513	1.15
40 ^{a)}	33	91	9600	9700	1.26

a) Resultados reportados en la literatura por Sawamoto y colaboradores (ver Referencia [21])

b) % de conversión determinado por gravimetría y RMN

c) $M_{n(exp)}$ e IPD = Determinados por SEC (estándares de PSt)

d) $M_{n(calc)} = ([M]_0/[I]) \times (Mw \text{ St}) \times (\% \text{ Conv})$

Analizando los resultados obtenidos concluimos que en los dos primeros experimentos la velocidad de polimerización se incrementa con el aumento de la concentración de $Al(O^{i}Pr)_{3}$, en el tercer experimento la conversión de los monómeros, es prácticamente igual e incluso en el cuarto experimento baja este valor. Respecto al control de la polimerización, los M_n 's_(exp) fueron muy cercanos a los M_n 's_(calc), prácticamente a cualquier

concentración de $Al(O'Pr)_{3}$, exceptuando el experimento cuatro, presentando valores de IPD's bajos hasta 1.04. Estos valores superan a lo reportado por Sawamoto.^[21]

Este tipo de ensayos nos ayudó a comprobar que el complejo organometálico en estudio (3), promueve el excelente control aunque con menor velocidad que los reportados por Sawamoto en la polimerización de St en solución vía ATRP en presencia de cocatalizadores, tipo $Al(O'Pr)_3$ (Tabla 4.6, *Fila 6*), asegurando que el catalizador (3) en estudio, además de ser activo en presencia de aminas, como co-catalizadores, también presenta excelente control en presencia de $Al(O'Pr)_3$, como co-catalizador.

4.4 Estudio de la naturaleza viviente de un PSt sintetizado vía ATRP.

Otra forma de demostrar que los polímeros sintetizados vía ATRP quedan funcionalizados con el átomo de halógeno en la posición ω de las cadenas es mediante la extensión de la polimerización a partir del polímero aislado. Esto se le conoce en la literatura, como prueba de "naturaleza viviente", para hacer alusión al hecho de que las cadenas poliméricas están "vivas" y pueden seguir creciendo si más monómero y catalizador son adicionados al sistema. En la **Figura 4.24** se muestra las condiciones usadas en la realización de este experimento.



Figura 4.24: Condiciones de reacción para el estudio de naturaleza viviente con PSt obtenido vía ATRP empleando el catalizador (3).

Se ensayo la reacción bajo la técnica de schlenk, descrita como se especifica en el *Capítulo 3*.

Para este ensayo se utilizó un polímero obtenido vía ATRP con el complejo (3), como catalizador, ($[St]_0= 6.7M$, $[Ru]_0= 17mM$, $[EtBrP]_0= 33.8mM$.), con un $M_n=10347$ y con un valor de IPD = 1.06. Al inicio del experimento se colocaron 202mg (0.0204mM) de PSt, 389µL (3.4mM) de St y 10mg (0.017mM) del complejo (3), el sistema de dejo reaccionando por 30h a 90°C, en solución de tolueno. Al cabo de este tiempo se recupero todo el PSt y se cuantificó por gravimetría, obteniendo 173mg que equivale al 49% de conversión. La caracterización del PSt obtenido dio los siguientes valores $M_{n(exp)}=21538$, con un valor de IPD= 1.14, como se puede apreciar la cantidad de PSt antes y después del experimento resultó ser muy similar además el peso molecular obtenido, resultó ser el doble del homopolímero ($M_n=10347$) inicialmente puesto, por lo que se concluyó que el homopolímero dimerizó en lugar de seguir adicionado monómero para incrementar la longitud de las cadenas. Se piensa que esto pueda ser debido a una rápida activación del enlace C-Br por parte del catalizador (3) y tal vez por un problema de difusión los macroradicales dimerizarón en lugar de adicionar monómero. Otra forma de realizar la prueba de "naturaleza viviente", consiste en interrumpir una homopolimerización y adicionar más monómero, este ensayo se realizó con y sin co-catalizador las condiciones de reacción se muestran en la Figura 4.25



Figura 4.25: Condiciones de reacción para el estudio de naturaleza viviente en la polimerización de St a 90°C, vía ATRP empleando el catalizador (3).

Se ensayo la reacción bajo la técnica de schlenk, descrita como se especifica en el *Capítulo 3*.

En ambos ensayos se colocaron 0.800mL (6.8M) de St, 4.4 μ L (0.034mM) de EtBrP y 10mg (0.017mM) del complejo (*3*), en el ensayo con co-catalizador añadieron 18 μ L de Bu₂NH (0.17mM). En el ensayo sin Bu₂NH el sistema de dejo reaccionando por 20h, obteniendo una alícuota de la cual se determinó un 24 % de conversión de monómero, presentando un M_{n(exp)}= 4657 y un valor de IPD = 1.51. Una vez tomado la alícuota se agrego al sistema un exceso de St 0.800mL (6.8M) y se continuo con la polimerización hasta completar 15h más alcanzando un 41% de conversión obteniendo un M_{n(exp)}=6978 con un valor de IPD= 1.52.

En el caso del ensayo con Bu₂NH, al cabo de 9h de polimerización se tomo una alícuota para determinar la conversión de monómero por medio de RMN, obteniendo un

47.5%, con un $M_{n(exp)}$ = 5123, menor al $M_{n(calc)}$ =9181, con un valor de IPD= 1.62. Una vez determinando estos valores, se continúo con la polimerización hasta completar 24h. Obteniendo al final una conversión de 55% con un $M_{n(exp)}$ = 16787 y con un valor de IPD = 1.47. Este incremento del $M_{n(exp)}$ después de abrir el sistema de polimerización para adicionar más monómero, prueba que las cadenas quedan "vivas" con capacidad de seguir creciendo.

En base al conjunto de los resultados obtenidos mostrados anteriormente, podemos concluir parcialmente, que del primer ensayo no se demostró la naturaleza viviente del polímero, mientras que en el segundo y tercer ensayo nos sorprende la actividad del catalizador (3) ya que sigue reaccionado favorablemente en cuanto al control de la misma, después de agregar un exceso de monómero en la reacción de polimerización. Sin embargo hay que considerar que en los dos últimos ensayos los M_n 's_(exp) aparece por debajo de los M_n 's_(calc), comportamiento detectado en el respectivo estudio de ATRP de St en solución, con Bu₂NH como co-catalizador, esto debido a las diferentes reacciones secundarias que sufre el catalizador (3), (las cuales serán discutidas en el *Capítulo 6*)

4.5 Conclusiones

Los resultados indican que el complejo organometálico en estudio Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) *(3)*, actuó eficientemente como catalizador, en la polimerización radicálica controlada de St vía ATRP, bajo las condiciones de reacción indicadas, presentando una velocidad la polimerización moderada, obteniendo valores de IPD's muy estrechos oscilando entre de 1.04 a 1.07. Hay que resaltar el hecho de que la temperatura de polimerización fue de 90°C que para polimerizar St es relativamente baja. Los métodos de polimerización radicálica clásica y radicálica controlada para St, típicamente se llevan cabo a temperaturas superiores de 100°C. Cabe destacar que el control de la polimerización fue de los mejores logrados y reportados en la literatura, en cuanto a los valores de IPD, al comparar éstos con los reportados hasta el momento con sistemas catalíticos a base de Cu^[17] sin co-catalizador, (sistemas catalíticos de mayor actividad reportados para ATRP), obtenido PSt con un valor de IPD de 1.07. Con esto podemos decir que el catalizador *(3)* en estudio puede ser ubicado entre los catalizadores que presentan excelente actividad para a la polimerización de St vía ATRP.

Capítulo 4: Polimerización Radicálica Controlada de St en Presencia del Complejo Cp*RuCl(η²CH₂=CHCN)(PPh₃) (3) como Catalizador

Por otra parte, los resultados de la polimerización de St en presencia de aminas alifáticas, en particular las secundarias Et_2NH y Bu_2NH , provocaron un incremento de aproximadamente 9.6 veces sobre la velocidad de polimerización, prácticamente sin perdida del control en la misma. En contraste los correspondientes estudios con aminas primarias y terciarias, si bien es cierto que se observó el incremento en la velocidad de polimerización, también es cierto que hubo perdida en el control de la polimerización, puesto que los M_n 's_(exp) presentan ligeras desviaciones respecto a los M_n 's_(calac) y con valores de IPD's más amplios(1.2 a 1.5).

Se encontró que los poliestirenos obtenidos vía ATRP de los diferentes estudios realizados, poseen la funcionalidad terminal ω -Br, los cuales pueden ser útiles como macro-iniciadores en la preparación de un copolímero en bloque. En *Capítulo 9*, se demuestra esta posibilidad en la síntesis del copolímero en bloque poliestireno-*b*-polimetacrilato de glicidilo, (PSt-*b*-PMAG).

Hace algunos años Sawamoto y colaboradores, reportaron que el sistema catalítico $(2-Me_2N-Ind)RuCl(PPh_3)_2/Al(OiPr)_3$ conduce la polimerización de St vía ATRP, con la mejor velocidad de polimerización hasta ese momento reportada para catalizadores basados en rutenio, obteniendo un 91% de conversión, en 33 h a 100°C, con valores de IPD de 1.26 y con M_{n(exp)} muy cercanos a M_{n(calc)}. Comparando la actividad de este complejo con el estudiado en la presente tesis, se puede ser considerar que el catalizador *(3)* esta entre los mejores que se han estudiado hasta el momento para la polimerización de St en solución vía ATRP.

Por último del estudio de la naturaleza viviente, observamos que el catalizador (3) tiene la capacidad de seguir actuando eficazmente, después de interrumpir la reacción y agregar un exceso de monómero, observando que las cadenas siguen creciendo.

4.6 Referencias

¹ Chen, X. P.; Qui, K. Y.; Swift, G.; Westmoreland, D. G.; Wu, S. Q. J. Eur. Polym., 2000, 36, 1547-1554.

² Studer, A.; Harás, K.; Knoop, C.; Müller, C.; Schulte, T. Macromolecules, 2004, 37, 27-34.

³ Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. Acc. Chem. Res., 1999, 32, 895-903.

⁴ Perrier, S.; Berthier, D.; Willoughby, I.; Batt-Coutrot, D.; Haddleton, D. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2941-2948.

⁵ Wang, J.; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5614-5615.

⁶ Hamasaki, S.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 2002, 35, 2934-2940.

⁷ Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Chem. Rev., 2001, 101, 3689-3745.

⁸ Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Polymer Preprints, 2002, 43 (2), 3-4.

⁹ Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules*, 1999, 32, 2420-2424.

¹⁰ Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6877-6880.

¹¹ Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2249-2253.

¹² Hamasaki, S.; Sawauchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, J. Polymer. Sci., Part A: Chem., 2002, 40, 617-623.

¹³ Haddleton, D. M.; Kukulj, D.; Duncalf, D. J.; Herming, A. M.; Shooter, A. J. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5201-5205.

¹⁴ Haddleton, D. M.; Herming, A. M.; Kukulj, D.; Duncalf, D. J. Shooter, A. J. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2016-2018.

¹⁵ Van der Siluis, M.; Barboiu, B.; Pesa, N.; Percec, V. Macromolecules, 1998, 31, 9409-9412.

¹⁶ Terrier, S.; Berthier, D.; Willoughby, I.; Batt-Coutrot, D.; Haddleton. D. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2941-2948.

¹⁷ Matyjaszewski, K.; Patten, T.; Xia, J. J. Am.Chem. Soc., 1997, 119, 674-680.

¹⁸ Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6746-6751.

¹⁹ Stofffelbach, F.; Poli, R.; Richard, P. J. Organomet. Chem, 2002, 663, 269-276.

²⁰ Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 9994-9995

²¹ Watanabe, Y.; Ando T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 2001, 34, 4370-4374.

²² López, R. S.; Torres, L. J. R.; Resultados sin publicar, CIQA.

²³ Simal, F.; Delfosse, S.; Demonceau, A.; Noels, A.; Denk, K.; Kohl, F.; Weskamp, T.; Wolfang, H. Chem. Eur. J., **2002**, *8*, No.13, 3047-3051.

²⁴ Louie, J.; Grubbs, R. Chem. Commun., 2000, 1479-1480.

²⁵ Matyjaszewski, K.; Xia, J.; Chem. Rev., 2001, 101, 2921-2990.

²⁶ Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; Gaynor, S. *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 2289-2292.

²⁷ Hong, S.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 2002, 35, 7592-7605.

²⁸ Garamszegi, L.; Doncel, C.; Carrot, G.; Nguyen, T.; Hilborn, J. *Reactive and Functional Polymers* **2002**, 1-5.

²⁹ Saenz, A.; Textle, H.; Jasso, A.; Torres, R. J. Polymer Sci., Part: A. 2006, 44, 676-680.

³⁰ Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1787-1788.

³¹ Davis, K.; Paik, H-J.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1999, 32, 1767-1776.

³² Fischer, H. Macromolecules, 1997, 30, 5666-5667.

³³ Perrin, D. D. Dissociation constants of Organic Bases in Aqueous Soluction; 1965; supplement 1972, Butterworth: London.

³⁴ Pine, S.; Hendrickson, J.; Cram, D.; Hammond, G. *Química Oráganica*, **1988**, 4a ed. McGraw Hill, México, p 210.

³⁵ Síntesis y reacciones de aminas: <u>http://dta.utalca.cl/quimica/profesor/astudillo/Capitulos/capitulo26.htm</u>

<u>CAPÍTULO 5</u>

<u>Efecto de la Temperatura, Concentración</u> <u>del Catalizador y Concentración del Co-</u> <u>catalizador en la Velocidad de</u> <u>Polimerización de St</u>

5.1 Introducción

La velocidad de equilibrio entre las especies activas y durmientes en ATRP y por lo tanto la velocidad de polimerización se incrementa con el aumento de la temperatura, como resultado de una mayor activación de especies activas. Sin embargo también las reacciones de transferencia de cadenas, pueden ser más acentuadas a temperaturas elevadas,^[1] asociando perdida en el control de polimerización.

Arrhenius postulo que: la energía de activación y por ende la velocidad de una reacción determinada es dependiente de la temperatura, por lo general un aumento de 10° C, en la temperatura provoca un incremento aproximadamente de dos veces la velocidad de reacción.^[2]

También la solubilidad del catalizador aumenta con la temperatura, lo que daría como resultado una polimerización más homogénea, sin embargo es importante considerar

que la descomposición ó degradación del catalizador puede ser promovida por altas temperaturas.^[3,4] La temperatura optima de reacción de polimerización en ATRP, depende en su mayoría del monómero a polimerizar y del catalizador.^[5] En ATRP la velocidad de polimerización se incrementa con el incremento de la temperatura debido al aumento en la constante de propagación y la constante de equilibrio en la transferencia de átomo. La constante de propagación (k_p), es apreciablemente más grande que la de terminación (k_t) por combinación radicálica ó desproporcionación, y a altas temperaturas la relación de constante de propagación entre constante de terminación, (k_p/k_t), aumenta y por consiguiente hay un mejor control de polimerización, esto es lo que hasta el momento se ha observado.^[6]

Las concentraciones de catalizador y co-catalizador tienen gran influencia en la velocidad de reacción, ya que se ha establecido, para los catalizadores basados en Cu (I) la ley de cinética de velocidad, es de primer orden respecto a la concentración del catalizador, monómero é iniciador, por lo que fue interesante probar si la polimerización de St con el complejo (3) obedece la misma ley que los complejos Cu (I).

5.2 Efecto de la temperatura en la velocidad y control de polimerización de St.

Desde el punto de vista de nuestra investigación, al variar la temperatura de reacción en la polimerización de St en solución nos permito ubicar la temperatura óptima de reacción a la cual la especie catalítica presentó su mejor desempeño en cuanto al control y velocidad de polimerización.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de la polimerización de St variando la temperatura en presencia de Bu_2NH , las condiciones de reacción se expresan en el siguiente esquema de reacción (**Figura 5.1**).



Figura 5.1: Condiciones de la reacción de polimerización de St vía ATRP empleando diferentes temperaturas de polimerización.

Cada cinética de polimerización se realizó con cinco puntos, bajo la técnica schlenk, como fue descrito en la parte experimental, *Capítulo 3*.

En la **Tabla 5.1**, se muestran de manera resumida y comparativa, los datos obtenidos de las cuatro cinéticas de polimerización de St realizadas a 80, 90 y 100°C.

Tabla 5.1: Resultados del estudio de la polimerización de St en presencia de Bu₂NH como co-catalizador a tres diferentes temperatura.

Temperatura	Tiempo	Conversión ^{*)}	M _{n(exp)} ^{b)}	M _{n(calc)} ^{c)}	IPD ^{b)}	f ^{d)}
(°C)	(h)	(%)				
80	5	20	2224	4202	1.13	1.89
	12	37	3351	7774	1.15	2.31
	22	46	5810	9665	1.27	1.66
	36	49	6871	10295	1.15	1.50
	80	83	7209	17439	1.11	2.42
90	2	15	3028	3152	1.17	1.04
	5	42	5158	8824	1.17	1.71
	8	52	9526	11976	1.15	2.09
	12	73	10616	15338	1.09	1.44
100	2	20	3369	4202	1.55	1.25
	4	45	5773	9454	1.52	1.64
	8	75	9683	15758	1.62	1.63
	10	88	11912	18488	1.57	1.55
	12	94	13257	19750	1.51	1.49

a) % de conversión determinados por gravimetría.

b) $M_{n(exp)}e$ IPD = Determinados por SEC (estándares de PSt)

c) $M_{n(calc)} = ([M]_0/[I]) \times (Mw \text{ St}) \times (\% \text{ Conv})^{[7]}$

d) $f = M_{n(calc)} / M_{n(exp)}$

En cuanto al % de conversión de monómero en función del tiempo para cada ensayo con las tres diferentes temperaturas de polimerización se aprecia que a 80°C, la polimerización es la más lenta, aproximadamente un 80% de conversión en 80h, incrementándose en buena medida a las temperaturas de 90 y 100°C, al cabo de 12h alcanzando un 73 y 94% de conversión respectivamente (Figura 5.2).

80



Figura 5.2: Dependencia de % de conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de St vía ATRP a las temperaturas 80, 90 y 100°C, [St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM [Bu₂NH]₀= 165mM.

Para realizar el análisis comparativo de la velocidad a la que procede cada reacción de polimerización, en la **Figura 5.3** se muestra el gráfico de la dependencia del ln([M]₀/[M]) en función del tiempo, de las pendientes de las rectas se determinaron los valores de k_p^{app} para cada ensayo, se puede observar que la velocidad de polimerización se incrementa con la temperatura, en el caso a 80°C la polimerización proceden con una $k_p^{app}=5.86 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$. La velocidad de polimerización a 90°C sufre un fuerte incremento (de 5.4 veces) respecto a la de 80°C, con una $k_p^{app}=3.17 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ y con una $R^2=0.9992$ muy cercano a 1, lo que sugiere que la concentración de especies activas fue constante a lo largo de la polimerización, discutido anteriormente en el *Capítulo 4*. En el caso del ensayo a 100°C muestra un incremento de 2.2 veces respecto a la de 90°C, con una $k_p^{app}=7.06 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

81



Figura 5.3: Dependencia del ln([M]₀/[M]) en función del tiempo en la polimerización de St vía ATRP a las temperaturas 80, 90 y 100°C. [St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM [Bu₂NH]= 165mM.

Al graficar el valor de la k_p^{app} de la velocidad respecto a la temperatura, en la **Figura** 5.4, se observa aparentemente una tendencia lineal, que es dificil asegurar con presición, ya que solo se disponen de tres puntos experimentales, además como se vio al analizar las k_p^{app} el incremento de la velocidad de 80 a 90°C fue de 5.4 veces mientras que de 90 a 100°C fue de 2.2 veces.



Figura 5.4: Dependencia de la k_p^{app} en función de la temperatura en la polimerización de St vía ATRP [St]₀=6.6M [Ru₀= :16.5mM [EtBrP]₀= 33mM [Bu₂Nt₁]=1.65mM.

Por otra parte, el comportamiento del crecimiento de los $M_n's_{(exp)}$ en función del % de conversión del monómero (**Figura 5.5**), se observa que los $M_n's_{(exp)}$ se aleja por debajo de los $M_n's_{(eale)}$, al incrementar la temperatura de reacción. En el caso a 100°C, los $M_n's_{(exp)}$ se alejan sucesivamente de los $M_n's_{(cale)}$ (representado con una línea discontinua en la gráfica de la **Figura 5.5**), posiblemente como consecuencia de la presencia de reacciones de transferencia, que como se ha comentado anteriormente se incrementa con la temperatura. Los valores de las constantes de transferencia de cadena a tolueno, St y Bu₂NH, son bajos,^[8] por lo que es más fácil inclinarse por la transferencia de cadena a especies de rutenio en estado de oxidación (III) ó más alto. Por su parte el ensayo a 90°C presentó un comportamiento similar al obteniendo a 100°C, con $M_n's_{(exp)}$, que crecen linealmente por debajo de los $M_n's_{(cale)}$, cabe resaltar el comportamiento que se presentó en estos dos ensayos al inicio de las polimerizaciones, donde observamos que los primeros $M_n's_{(exp)}$ coinciden con los $M_n's_{(cale)}$, asumiendo que al inicio de la polimerización cada molécula de iniciador genera una cadena en crecimiento.

Respecto a los $M_n's_{(exp)}$ a 80°C, presentan básicamente la misa tendencia que los observados a 90 y 100°C, creciendo por debajo de los $M_n's_{(eale)}$ desde el inicio de la polimerización, con una marcada desviación cuando la polimerización alcanza arriba del 50% de avance.



Figura 5.5: Dependencia del $M_{n(exp)}$ en función del % de conversión en la polimerización de St vía ATRP variando la temperatura de polimerización. [St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM [Bu₂NH]= 165mM.

83

El análisis de los datos correspondientes a los valores de IPD's en función del % de conversión del monómero **Figura 5.6**, muestra a primera vista dos intervalos de valores: uno entre 1.50 a 1.60, correspondientes al ensayo a 100°C, y el otro 1.09 a 1.30, correspondientes a los ensayos a 80 y 90°C.



Figura 5.6: Dependencia de los valores de IPD's en función del % de conversión en la polimerización de St vía ATRP variando la temperatura de polimerización. [St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM [Bu₂NH]= 165mM.

Como se pudo observar, a 100°C los valores de IPD's fueron elevados, sugiriendo que esta temperatura no favorece un adecuado equilibrio entre las especies de Ru(II) activadoras y las correspondientes de Ru(III) desactivadoras, requerido para obtener distribuciones estrechas. Se puede considerar que a 90°C es la temperatura óptima ya que presenta una buena velocidad de polimerización con una concentración constante de especies activas a lo largo de la polimerización, característicos de las reacciones de primer orden, con $M_{n(exp)}$ controlados, ligeramente por debajo de los M_n 's_(cale) y con valores de IPD's estrechos.

5.3 Efecto de la concentración del catalizador en la velocidad y control de la polimerización de St.

Una vez estudiado el efecto de las aminas como co-catalizadores en la polimerización de St (*Capítulo 4*) y la variación de temperatura de polimerización, se considero importante estudiar el efecto de la concentración del complejo catalítico Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (3), manteniendo constante las otras variables. Este tipo de estudio se ha reportado con el uso catalizadores de Cu(I), donde la velocidad de polimerización corresponde a una reacción de primer orden respecto a la concentración de Cu(I), sin embargo para el caso de catalizadores de Ru(II), no se ha reportado un estudio similar.

Se decidió llevar a cabo el estudio a 90°C en presencia de Bu₂NH ya que de lo discutido anteriormente son las mejores condiciones para lograr la polimerización controlada de St. Las condiciones de reacción se expresan en el siguiente esquema de reacción (Figura 5.7).



Figura 5.7: Condiciones de la reacción de polimerización de St a 90°C vía ATRP empleando diferentes concentraciones de catalizador.

Cada ensayo de polimerización se realizó con cinco puntos, bajo la técnica schlenk como fue descrito en la parte experimental, *Capítulo 3*. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 5.2**.

El estudio inicia con la determinación de %'s de conversión en función del tiempo de polimerización para cada una de las diferentes concentraciones de catalizador (**Figura 5.8**), donde apreciamos en primera instancia que a mayor concentración de catalizador se obtiene mayores conversiones de monómero en menor tiempo.

Tabla 5.2: Resultados del estudio de la polimerización de St a 90°C vía ATRP, en presencia de Bu_2NH como co-catalizador variando la concentración del catalizador.

Concentración mM	Tiempo (h)	Conversión (%) ^{a)}	M _{n(exp)} ^{b)}	M _{n(exp)} ^{c)}	M _{n(calc)} ^{d)}	IPD ^{b)}	f ^{e)}
	13	29	3541	-	6093	1.50	1.72
3.3	22	37	5027	-	7774	1.52	1.55
	38	50	7631	-	10505	1.57	1.38
	48	64	8766	-	13447	1.58	1.53
	66	76	9788	-	15968	1.66	1.63
8.25	5	23	2861	-	4832	1.48	1.69
	9	33	4094	-	6934	1.53	1.69
	20	63	8635	-	13236	1.48	1.53
	29	76	10177	-	15968	1.52	1.57
	40	93	12695	-	19540	1.48	1.54
16.5	2	15	3028	3540	3151	1.17	1.04
	5	42	5158	5539	8824	1.18	1.71
	8	52	5713	8300	11976	1.15	2.09
	12	73	10616	10623	15338	1.09	1.44
24.5	2	21	3703	-	4412	1.14	1.19
	4	38	4789	-	7984	1.14	1.67
	6	48	6828	-	10085	1.10	1.47
	8	59	8083	-	12396	1.10	1.53
	12	75	11882	-	15758	1.08	1.33

a) % de conversión determinados por gravimetría.

b) M_{n(exp)}e IPD= Determinados por GPC (estándares de PSt)

c) $M_{n(exp)}$ = Determinados por RMN

d) $M_{n(calc)} = ([M]_0/[I]) \times (Mw \text{ St}) \times (\% \text{ Conv})$

e) $f = Min_{(calc)} / Min_{(exp)}$



Figura 5.8: Dependencia de la conversión de monómero en función del tiempo para la polimerización de St a 90°C vía ATRP variando la concentración del catalizador. [St]₀= 6.6M [Ru]₀= 3.3, 8.25, 16.5 y 24.5mM [EtBrP]₀= 33mM [Bu₂NH]₀= 165mM.
Analizando la dependencia del $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo (**Figura 5.9**), para los cuatro ensayos de polimerización, se aprecia claramente que a mayor concentración de catalizador, mayor es la velocidad de polimerización, alcanzando el limite cuando la concentración de rutenio [Ru] = 16.5, ya que en el ensayo donde se uso [Ru] = 24mM, no hubo incremento notorio en la velocidad de reacción.



Figura 5.9: Dependencia del ln([M]₀/[M]) en función del tiempo para la polimerización de St a 90°C vía ATRP variando la concentración de catalizador. [St]₀= 6.6M [Ru]₀= 3.3, 8.25, 16.5 y 24.5mM [EtBrP]₀= 33mM [Bu₂NH]₀= 165mM.

Para apreciar mejor el incremento en la velocidad de polimerización respecto a la [Ru], en la **Figura 5.10**, se muestra el gráfico donde se correlaciona estos parámetros observando una tendencia casi lineal (desechando el cuarto punto), deduciendo que la velocidad de polimerización es de primer orden respecto a la concentración de Ru(II), lo que concuerda con lo establecido para los catalizadores a base de Cu(I).



Figura 5.10: Dependencia de la k_p^{app} en función de [Ru] para la polimerización de St a 90°C vía ATRP. [St]₀= 6.6M [Ru]₀= 3.3, 8.25, 16.5 y 24.5mM [EtBrP]₀= 33mM [Bu₂NH]₀= 165mM.

En cuanto al análisis del $M_{n(exp)}$ en función del % de conversión en general se observa que los $M_{n(exp)}$ crecen alejándose ligeramente por debajo de los $M_{n(calc)}$ (línea discontinua **Figura 5.11**), presentando similitud en todos los experimentos. Al igual que en el comportamiento de los M_n 's observados en los experimentos donde se varío la temperatura se piensa que es debido a la presencia de reacciones de transferencia a especies de Ru(III), sin embargo es interesante observar que en los ensayos de 16.5 y 24.5mM, los primeros punto caen en la línea de los $M_{n(calc)}$ sugiriendo que la etapa inicial fue llevada a cabo correctamente, donde cada molécula de iniciador generó una cadena en crecimiento.

88





Respecto al análisis de las curvas de GPC, estas son en su mayoría unimodales, en los casos de 3.3 y 8.25mM, presentan ligero ensanchamiento en la base en la zona de bajos pesos moleculares, los cuales se reflejan en valores más grandes de IPD, Figuras 5.12 y 5.13.



Figura 5.12: Curvas de GPC normalizadas del PSt obtenido a 90°C vía ATRP. $[St]_0= 6.6M [Ru]_0= 3.3 \text{ mM}$ $[EtBrP]_0= 33 \text{ mM}$, $[Bu_2\text{NH}]_0= 165 \text{mM}$.



Figura 5.13: Curvas de GPC normalizadas del PSt obtenido a 90°C vía ATRP. [St]₀= 6.6M [Ru]₀= 8.5 mM [EtBrP]₀= 33mM, [Bu₂NH]₀= 165mM.

Para los casos de 16.5 y 24.5mM, los valores de IPD's son más estrechos, incluso se observa que a más alta concentración de [Ru] = 24.5, se tiene la mejor distribución, como consecuencia tal vez de una rápida interconversión de especies activas y especies durmientes, (Figura 5.14 y 5.15).



Figura 5.14: Curvas de GPC normalizadas del PSt obtenido a 90°C vía ATRP. [St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5 mM [EtBrP]₀= 33mM, [Bu₂NH]₀= 165mM.



Figura 5.15: Curvas de GPC normalizadas del PSt obtenido a 90°C vía ATR 90°C. [St]₀= 6.6M, [Ru]₀= 24.5mM, [EtBrP]₀= 33mM, [Bu₂NH]₀= 165mM.

En general se observa que a concentraciones bajas de catalizador los valores de IPD's son amplios, tal vez por la baja concentración de especies desactivadoras Ru(III), mientras que a concentraciones altas de catalizador, los valores de IPD son estrechos, tal vez por la alta concentración de especies desactivadoras, (**Figura 5.16**).



Figura 5.16: Dependencia de los valores de IPD's en función del % de conversión, para la polimerización de St a 90°C vía ATRP $[St]_0=6.6M$, $[Ru]_0=3.3$, 8.25, 16.5 y 24.5mM, $[EtBrP]_0=33mM$, $[Bu_2NH]_0=165mM$.

91

En la **Figura 7.10** se muestran los diferentes avances de reacción para cada uno de los ensayos realizados en esta sección, presentándose en el siguiente orden: St, 4-*t*-BuO-St, 4-CH₃-St y 4-CH₃O-St, en primera instancia observamos que el avance de polimerización es más lento comparado con los monómeros estirénicos con sustituyentes electro-atractores, confirmando lo reportado por Matyjaszewski, K. y colaboradores.^[2] Encontrando una tendencia similar al polimerizar estírenos sustituidos con catalizadores a base de Cu(I).



Figura 7.10: Dependencia de las conversiones de monómero en función del tiempo, para la polimerización de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores en solución de tolueno a 90°C vía ATRP: 4-CH₃-St, 4-t-BuO-St, 4-CH₃O-St, 4-CH₃CO₂-St y St, vía ATRP en tolueno. [X-St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM.

En la **Figura 7.11**, se muestra el análisis comparativo de la velocidad de polimerización, al graficar el ln([M]₀/[M]) en función del tiempo. Para de cada una de las pendientes de las rectas se determinaron los valores de k_p^{app} presentando el siguiente orden de velocidades de polimerización: CH₃CO₂-St $k_p^{app}=1.70 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, St $k_p^{app}=4.33 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, 4t-BuO-St $k_p^{app}=2.72 \times 10^{-6} \text{s}^{-4}$ -CH₃St $k_p^{app}=2.69 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ y por último el 4-CH₃O-St presentando $k_p^{app}=2.1942 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$. En la mayoría de los casos, las rectas obtenidas se aproximan a una tendencia de reacción de primer orden respecto a la concentración de monómero, con velocidades menores a la del St como se esperaba que fuera por la presencia de los grupos electro-donadores.

129

Tabla	5.3:	Resultados	del	estudio	de	la	polimerización	de	St	a	90°C	vía	ATRP,	en
presen	cia de	Bu ₂ NH cor	no c	o-cataliz	ado	r va	riando la concer	ntrac	ción	de	el co-o	atal	izador.	

[Bu ₂ NH] mM	Tiempo (h)	Conversión ^{a)} (%)	M _{n(exp)} ^{b)}	M _{n(exp)} ^{c)}	M _{n(calc)} ^{d)}	IPD ^{b)}	f ^{e)}
165	2	15	3028	3540	3151	1.17	1.04
	5	42	5158	5539	8824	1.18	1.71
	8	52	5713	8300	11976	1.15	1.25
	12	73	10616	10623	15338	1.09	1.44
65	2	13	2598	-	2888	1.14	1.11
	5	18	4897	-	3930	1.10	0.80
	8	32	7014	-	6846	1.10	0.97
	12	37	7834	-	7888	1.10	1.00
	24	66	12807	-	13928	1.11	1.08
Sin amina	8	20	4006	4341	4202	1.07	1.04
	21	36	7522	7223	7143	1.08	0.95
	30	49	9891	9622	9665	1.06	0.98
	46	57	12132	11804	12600	1.05	1.03
	70	70	15317	15156	14708	1.04	0.96

a) % de conversión determinados por gravimetría.

b) M_{n(exp)}e IPD = Determinados por GPC (estándares de PSt)

c) $M_{n(exp)} = Determinados por RMN$

d) $M_n(_{calc}) = ([M]_0/[I]) \times (Mw St) \times (\% Conv)$

e) $f = M_{n(calc)} / M_{n(exp)}$





Analizando la dependencia del $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo (Figura 5.19), se aprecia claramente el notable incremento en la velocidad de polimerización, aumentando 2.7 veces del ensayo sin amina, su vez del ensayo con 65mM al de 165mM se incrementa 2.6 veces, en todos los experimentos la concentración de especies activas permaneció constante a lo largo de la polimerización.



Figura 5.19: Dependencia del ln([M]₀/[M]) en función del tiempo para la polimerización de St a 90°C vía ATRP variando la concentración de co-catalizador. [St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5 mM [EtBrP]₀= 33mM [Bu₂NH]₀= 66 y 165mM.

Para apreciar mejor el incremento en la velocidad de polimerización respecto a la [Bu₂NH], en la **Figura 5.20**, se muestra el gráfico donde se correlaciona estos parámetros observando una tendencia casi lineal deduciendo que la velocidad de polimerización es de primer orden respecto a la concentración de co-catalizador (Bu₂NH).



Figura 5.20: Dependencia de la k_p^{app} en función de [Bu₂NH] para la polimerización de St a 90°C vía ATRP. [St]₀= 6.6M [Ru]₀= 3.3, 8.25, 16.5 y 24.5mM [EtBrP]₀= 33mM [Bu₂NH]₀= 165mM.

En cuanto al análisis del $M_{n(exp)}$ en función del % de conversión se observa que los $M_n's_{(exp)}$ en ambos casos crecen cercanos al los $M_n's_{(calc)}$ conforme avanza el % de conversión, presentando más linealidad al usar una [Bu₂NH]= 66mM. Los IPD's obtenidos son estrechos en un intervalo de 1.10 a 1.14 para la [Bu₂NH]= 66mM y para la [Bu₂NH]= 165 de 1.09 a 1.17. (Figura 5.21).



Figura 5.21 Dependencia del M_{n(exp)} en función del % de conversión para la polimerización de St a 90°C vía ATRP variando la concentración del co-catalizador. [St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM [Bu₂NH]₀= 66 y 165mM.

5.5 Conclusiones

En términos generales la velocidad de polimerización aumenta conforme aumenta la temperatura. En cuanto al control de la polimerización, el crecimiento del $M_{n(exp)}$ fue lineal por debajo del $M_{n(calc)}$ en los tres ensayos y como ya se ha comentado se puedo adjudicar a la presencia de reacciones de transferencia a especies de Ru(III) que en algunos ensayos fueron más pronunciadas. Se obtuvieron altos valores de IPD's para el ensayo a 100°C y valores estrechos para 80 y 90°C.

Respecto al estudio de la variación de concentración de catalizador se concluye que la velocidad de polimerización se incrementa al aumentar la concentración del catalizador, logrando una polimerización óptima controlada con una $[Ru]_0 = 16.5$ mM, percatándonos que al usar una $[Ru]_0 = 24.5$, ya no hay incremento en la velocidad de polimerización en función del tiempo, al igual que con la velocidad de polimerización. Respecto al comportamiento de los M_n 's_(exp) crecen linealmente por debajo de los M_n 's_(calc), haciendo hincapié en el comportamiento que presenta los ensayos con [Ru] = 16.5 y 24.5mM, donde los primeros puntos concuerdan con los M_n 's_(calc) asumiendo que al inicio de la polimerización cada una de las moléculas del iniciador promueven el crecimiento

controlado de una cadena polimérica. Los valores de IPD's obtenidos para los ensayos de $[Ru]_0$ = 16.5y 24.5mM son estrechos, en contraste para los ensayos de $[Ru]_0$ = 3.3 y 8.25mM, son amplios, sin embargo en todo los casos se presenta unimodalidad en las curvas de GPC.

Por su parte del estudio de la variación de la concentración de co-catalizador se concluye que la mejor concentración de co-catalizador $[Bu_2NH] = 165mM$, presentando un buen control y velocidad de polimerización, con IPD's estrechos, tomando en cuenta que la velocidad de polimerización es de primer orden respecto a la concentración de co-catalizador (Bu₂NH).

5.6 Referencias

³ Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2249-2253.

⁴ Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J.; Zhao, M. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3665-3668.

⁵ Matyjaszewski, K.; Xia, J. Chem. Rev. 2001, 101, 2921-2990.

⁶ Patten, T.; Matyjaszewski, K. Advanced Materials, 1998, 10, 901-964.

⁷ Wang, J.; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614-5615.

⁸Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. *Polymer Handbook*, **1999**, Wiley Interscience, II/97.

¹ Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M. Tetrehedron, 1997, 53, 15321-15329.

² Latham, J. L.; Burgess, A. E. *Elementos de Cinética de Reacciones*, **1980**, El Manual Moderno, México, p 37.

<u>CAPÍTULO 6</u>

<u>Estudio de las Reacciones Secundarias del</u> <u>Complejo (3) con la Bu₂NH In situ</u> <u>Durante la Polimerización de St</u>

6.1 Introducción

El mecanismo de polimerización vía ATRP en presencia de aminas como cocatalizadores, todavía queda por explorar. Se presume que la amina sustituye a algunos ligantes del catalizador de partida, para generar otra nueva especie de mayor actividad catalítica, sin embargo esto aún no ha sido demostrado por ningún grupo de investigación en el mundo, en el caso particular de los complejos de rutenio. Por tal razón, fue nuestro interés tratar de comprender y estudiar las diferentes reacciones que pudiera presentar el complejo organometálico Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃)(II) *(3)* con una amina durante la polimerización de St vía ATRP.

El catalizador (3) Figura 6.1, posee cuatro diferentes ligantes los cuales le proporcionan cierta estabilidad y además las características de solubilidad en medios orgánicos. También, los ligantes tienen la propiedad de ajustar el potencial redox de el centro metálico del catalizador, necesario para lograr una apropiada reacción de

transferencia de átomo.^[1] Para complejos de Ru se han reportado diferentes clases de ligantes auxiliares como: nitrogenados,^[2] fosforados,^[3] ciclopentadienilos, indenilos y *p*-xileno, entre otros.^[4]

Una de las principales características estructurales del complejo (3), es la de tener un ligante π coordinado (el acrilonitrilo (CH₂=CHCN)), que en principio puede ser sustituido fácilmente por otros ligantes σ -donadores, como las aminas. En la literatura se ha reportado un sólo caso de catalizador de Ru(II) conteniendo etileno π -coordinado: [Ind(Ru)(η^2 -CH₂=CH)(PPh₃)]⁺ [B(C₆H₃)(C₂F₆)₄]⁻, el cual fue activo a la polimerización de MMA.^[5]



Figura 6.1: Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II) Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (3).

Por otra parte, como ha sido discutido anteriormente el complejo (3) resultó activo para promover controladamente la polimerización radicálica de St vía ATRP. En presencia de aminas alifáticas como co-catalizadores, la actividad del complejo (3) se incrementó promoviendo las polimerizaciones a mayor velocidad, tal como lo reporto Sawamoto y colaboradores,^[6,7] pioneros en el uso de aminas como co-catalizadores.

Así que en el presente capítulo, se mostrarán los estudios realizados para tener alguna evidencia de la coordinación de la amina al complejo (3), en condiciones de polimerización ó no. También fue de nuestro interés investigar si el complejo (3) presenta actividad a la reacción de *Adición tipo Kharasch*, ya que es la primera vez que se ha estudiado en ATRP.

6.2 Estudio de reactividad del complejo (3) con aminas secundarias.

Se realizaron una serie de reacciones con el fin de probar si realmente está presente algún tipo de reacción entre el complejo (3) y las aminas secundarias (Et₂NH y/o Bu₂NH) en el proceso de la polimerización de St. Químicamente, la posibilidad más simple de reacción entre el catalizador (3) y la amina es la mono y bi sustitución de la PPh₃ y del acrilonitrilo por la Bu₂NH ó Et₂NH **Figura 6.2**.



Figura 6.2: Posibles productos de reacción entre el complejo (3) y la Bu₂NH.

Recientemente se reportó en la literatura la reacción entre el Cl₂Ru(PPh₃)₃ y la amina secundaria cíclica piperidina (Pip),^[8] para generar el producto monosustituido Cl₂Ru(PPh₃)₂(Pip). Otra reacción análoga ha sido reportada entre un complejo organometálico y una amina secundaria^[9] pero en esto caso el producto final fue un complejo tipo amido. Otra reacción interesante es la reportada entre un complejo dinuclear de Rh, con ligantes fosfinas reaccionando con 2 equivalente de aminas secundarias, dando como producto final dos moles de una moléculas de Rh conteniendo como nuevos ligantes las aminas secundaria, estos complejo presentando alta estabilidad.^[10] Estos antecedentes muestran que la reacción propuesta en la **Figura 6.2** es viable.

Para demostrar las ideas arriba expuestas se realizaron las siguientes reacciones, que fueron realizadas en tubo de RMN y monitoreadas por ¹H y ³¹P-RMN. Reacción 1, esquematizada en la **Figura 6.3**.



Figura 6.3: Reacción 1, condiciones de reacción.

Al final de 110h de calentamiento el análisis de los correspondientes espectros de ¹H-RMN y ³¹P-RMN muestran una mezcla formada por los siguientes compuestos, **Figura 6.4**.



Figura 6.4: Productos de la reacción 1.

En las **Figuras 6.5 y 6.6** se muestran los espectros de ¹H y ³P-RMN del crudo de esta reacción.



Figura 6.5: Espectro de ¹H-RMN (C_6D_6 , t.a.) de los productos formados en la de reacción 1.



Figura 6.6: Espectro de ³¹P-RMN (C₆D₆, t.a.) de los productos formados en la de reacción 1

El producto más notable de la reacción 1 fue el complejo catiónico (6), el cual fue aislado y cuantificado determinando que se formó en \approx 35%. Este producto es el resultado de la reacción del catalizador (3) y el disolvente de la reacción, (Figura 6.7). En la literatura se encuentran muchos ejemplos de metalocenos de este tipo formados entre el fragmento [Cp*RuCl]⁺ con compuestos aromáticos bencénicos como el tolueno,^[11] los xilenos, antracenos^[12] e incluso estireno.^[12,13] Del complejo (6) no se conoce y no se sospecha que tenga actividad catalítica en ATRP.

Hace algunos años, Demonceau y colaboradores^[14] estudiaron la actividad de rutenocenos como Cp₂Ru; Cp*₂Ru y Ind₂Ru en la polimerización de MMA vía ATRP,

encontrando pésimos resultados en cuanto a actividad y control. Este trabajo sirve de antecedentes para suponer que el complejo (6) no presenta actividad en la polimerización de St.

También es importante comentar que el complejo (6), sólo se forma en $\approx 35\%$ respecto al total de moles del complejo de rutenio (3) inicialmente puesto, lo que garantiza que siempre haya complejo (3) para controlar la polimerización, (resultados similares se encontraron cuando se monitoreo la reacción bajo condiciones de polimerización). La caracterización del complejo (6), se realizó por ¹H y ¹³C-RMN, cuyos espectros se muestran en las **Figuras 6.8** y 6.9 respectivamente. El punto de fusión $\approx 259^{\circ}$ C, sugiere que efectivamente se trata de una sal. El complejo (6) es un sólido blanco soluble en disolventes halogenados, e insoluble en disolventes como benceno y tolueno.



Figura 6.7: Producto de reacción entre el complejo (3) y el disolvente.



Figura 6.8: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a.) del complejo (6).

Otro producto de esta reacción que se pudo detectar es el compuesto de la hidroaminación formado entre la Et_2NH y el acrilonitrilo libre. La hidroaminación es una reacción que se lleva a cabo entre aminas y olefinas (alquenos y alcanos), este tipo de reacción puede ser ó no catalizada por complejos metálicos conteniendo metales de transición (II),^[15] cuando procede en ausencia de complejos metálicos es por la activación de las olefinas, es decir las olefinas contienen un grupo funcional electro-atractor conjugado al doble enlace como son grupos como cianos, carbonilos, etc.^[16, 17]



Figura 6.9: Espectro de ¹³C-RMN (CDCl₃, t.a.) del complejo (6).

La disociación de la PPh₃ y del acrilonitrilo provenientes del complejo (3) pudiera sugerir la coordinación de la Et₂NH al fragmento $[Cp*RuCl]^+$, sin embargo en el espectro de ¹H-RMN no se tuvo evidencia de esto, otro producto formado fue el complejo (2), es muy lógica su formación debido a una reacción de sustitución entre el complejo (3) y la PPh₃ libre que esta presente en el medio (**Figura 6.10**).



Figura 6.10: Reacción reversible que sufre el complejo (3).

Respecto al último compuesto detectado por ³¹P-RMN, la sal de fosfonio (no aislada de este experimento), se supone su formación en base a un compuesto de sal de fosfonio $[CH_3CHClCH_2PPh_3]^*CI^{-}$, el cual fue aislado de la reacción de polimerización de MMA vía ATRP con el complejo Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2) como catalizador^[13] y cuyo desplazamiento químico en ³¹P esta en 25.00ppm.

Con el fin de eliminar la reacción de coordinación del C_6D_6 con el fragmento $[Cp*RuCl]^+$ proveniente de *(3)*, decidimos llevar a cabo la misma reacción ahora en CD_2Cl_2 , reacción 2. En la **Figura 6.11** se muestran las condiciones de reacción usadas.



Figura 6.11: Reacción 2, condiciones de reacción.

Al final de 30h a 90°C, los espectros de ¹H-RMN y ³¹P-RMN muestra una mezcla formada por los siguientes productos, en la **Figura 6.12**.



Figura 6.12: Productos de la reacción 2.

La formación del complejo (7) se justifica debido a la fácil disociación del ligante π -coordinado (acrilonitrilo), en el complejo (3). De hecho se supone que lo que ocurre primero es la activación del enlace C-Cl del CD₂Cl₂ para generar la especie intermediaria Cp*RuCl₂(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) y después la disociación del acrilonitrilo para formar el complejo (7), que es muy estable cinética y termodinámicamente. ^[18,19] Este complejo ha sido reportado anteriormente y la caracterización reportada por ¹H-RMN coincide con las señales observadas en el espectro, **Figura 6.13**. La naturaleza paramagnética del complejo (7) queda de manifestó por la anchura de la señales en desplazamientos hasta 26 ppm en el espectro de ¹H-RMN observándose también acrilonitrilo libre y Bu₂NH sin reaccionar. Por ³¹P-RMN (**Figura 6.14**), se evidencia la presencia de la posible sal de fosfonio y complejo (3) en pequeña proporción. Nuevamente en esta reacción 2 no tuvimos evidencia de la formación de especies de rutenio con Bu₂NH coordinada, ni por ¹H-RMN ni por ³¹P-RMN.



Figura 6.13: Espectro de ¹H-RMN (CD₂Cl₂, t.a.) de los productos de reacción 2.



Figura 6.14: Espectro de ³¹P-RMN (CD₂Cl₂, t.a.,) de los productos de reacción 2

Dado que en las dos reacciones anteriores no detectamos ningún complejo con Bu_2NH coordinada, se decidió monitorear la misma reacción pero bajo condiciones de polimerización, es decir además del complejo (3) y la Bu_2NH adicionar St e iniciador. Se trabajo bajo las siguientes condiciones de polimerización, expuestas en la Figura 6.15.



Figura 6.15: Condiciones de trabajo para la reacción de polimerización 3.

La reacción fue monitoreada por ³¹P-RMN observando que a medida que avanza la polimerización el complejo (3) se va consumiendo y la señal de la PPh₃ aumenta, indicando la transformación del complejo (3).

Después de 30h de calentamiento a 90°C, se adquiere el último espectro de ³¹P-RMN (**Figura 6.16**) donde se observa que existe una mezcla de productos que coinciden con las observadas en el espectro de la **Figura 6.6**, donde se estudio la reacción entre el complejo (*3*) y la Bu₂NH, aunque en el espectro de la **Figura 6.16**, el complejo (*3*) prácticamente se ha consumido y la PPh₃ está aparentemente como producto mayoritario. El único producto que apareció nuevo en este experimento, a diferencia del realizado en condiciones de no polimerización, **Figura 6.6**, es el complejo cuya formación se debe a la oxidación de (*2*) ó (*3*) con oxígeno del aire^[20] que posiblemente entró al sistema para promover la formación del compuesto oxigenado Cp*RuCl(O₂)(PPh₃) (*8*). Por su parte, del espectro de ¹H-RMN no fue posible derivar información respecto a los productos formados debido a que el poliestireno que se va formando tapa las señales pequeñas. Para tener información sobre la concentración de las especies detectadas en este experimento se recurrió a la integración de las señales respectivas, en el espectro de ³¹P-RMN (**Figura 6.17**), para esto el espectro de ³¹P fue adquirido suprimiendo el efecto NOE y utilizando "pulses delays" de aproximadamente 60s.^[21, 22]



Figura 6.16: Seguimiento de la reacción de polimerización de St por ³¹P-RMN (C₆D₆, t.a.) [St]₀= 1.57M, [Complejo (3)]₀= 8.5mM, [EtBrP]₀= 16.9mM, [Bu₂NH]₀=85mM en C₆D₆, a 90°C, el primer espectro adquirido sin calentamiento (T=0). Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar el tubo a 90°C en los tiempos indicados.





En el último espectro del seguimiento por ³¹P-RMN (**Figura 6.17**), todas las señales se asignaron a las especies químicas respectivas y posteriormente con el valor de las integrales se determino la concentración molar de éstas especies asumiendo que la suma de todas las integrales es igual al total de moles del catalizador *(3)* inicialmente puesto, que fueron 5 mg; 8.55×10^{-6} moles. Para tener un elemento de comparación de este cálculo, también se determinó la concentración molar de cada especie formada al final del seguimiento usando una referencia externa de concentración conocida, un capliar contiendo etano bis(difenilfosfina) (dppe); 1.8mg; 4.5×10^{-6} moles en C₆D₆ el cual fue introducido al tubo de RMN al final del seguimiento y cuyo espectro de ³¹P-RMN se muestra en la **Figura 6.18**. Básicamente se observan el mismo número de señales con los

mismos desplazamientos químicos que los del espectro del la Figura 6.17, a excepción de una nueva señal en 30.3 ppm que fue asignada a OPPh₃ (9) originada por la entrada de oxígeno al sistema. También se observa que la señal en 40.19ppm, disminuyó su intensidad respecto a la observada en el espectro de la Figura 6.17, debido a su oxidación con el oxígeno del aire. Las integrales de cada una de las señales fueron comparadas con la integral de la dppe para determinar su concentración en la solución.En la Tabla 6.1, se resumen las concentraciones molares usando los moles iniciales de (3) y las determinadas usando la referencia externa

Asignación	δ(³¹ P)ppm	Integrales (proporción molar)	Concentración molar usando moles iniciales de (3)	Integrales (referencia externa)	Concentración molar usando referencia externa
dppe	-12.27			32.1*	4.5x10 ⁻⁶
(3)	49.86	1.16	5.83x10 ⁻⁷	2.10	2.94x10-7
(2)	41.13	1.835*	9.23x10 ⁻⁷	3.565*	4.99x10 ⁻⁷
(8)	40.19	1.0	5.03x10 ⁻⁷	1.0	1.40x10 ⁻⁷
(9)	30.30			1.018	1.43x10 ⁻⁷
(Sal de fosfonio)	25.87	0.815	4.09x10 ⁻⁷	2.17	3.04x10 ⁻⁷
(PPh_3)	-4.925	12.19	6.13x10 ⁻⁶	25.63	3.59x10 ⁻⁶
Concentración total de especies			8.54x10 ⁻⁶		4.97x10 ⁻⁶

Tabla 6.1: Integrales y proporciones molares de las especies detectadas en la reacción de polimerización 3.

* Estas integrales se dividieron entre dos debido a que estas moléculas contienen dos átomos de fósforos.

Al comparar las concentraciones determinadas por ambos métodos podemos observar que los valores encontrados al usar la referencia externa son menores aproximadamente la mitad, que la de los valores determinados usando los moles iniciales del complejo (3), por lo que creemos que éstos valores son más confiables que los determinados usando la referencia externa, que se encuentran más alejados de los esperados. Ya que la liberación de la PPh₃ es el proceso más claro de la transformación que sufre el complejo (3), entonces el número de moles de PPh₃ más los de la sal de fosfonio, (no hay evidencia de que algún otro compuesto orgánico que contenga fósforo se halla precipitado en la reacción de polimerización), nos indicaran indirectamente cuantos moles de (3) se han descompuesto. También es importante comentar, que al final de este experimento, precipitó de forma natural el compuesto catiónico (6).

Así, de las concentraciones molares determinadas para cada especie, **Tabla 6.1**, se derivó que cantidad de catalizador se destruyo:

- > \approx 7% de catalizador complejo (3), quedo integro.
- > $\approx 17\%$ del catalizador (3) generó otras especies de rutenio que contienen PPh₃ coordinada.
- > $\approx 35\%$ generó el compuesto (6)
- ≈41% generó especies que se presume contienen aminas coordinadas de Ru y que son las responsables del incremento en la velocidad de polimerización.

Así, bajo condiciones de polimerización y de manera indirecta logramos tener una primera evidencia de la coordinación de la Bu₂NH al átomo de rutenio.



Figura 6.18: Espectro de ³¹P-RMN (C_6D_6 , t.a.) al final de la reacción de polimerización, reacción 3: $[St]_0$ = 1.57M, $[Complejo (3)]_0$ = 8.5mM, $[EtBrP]_0$ = 16.9mM, $[Bu_2NH]_0$ =85mM en C_6D_6 , con capilar de dppe en C_6D_6 , como referencia.

6.3 Pruebas de ATRP de St en solución usando como catalizadores, el complejo Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2) y complejo Cp*RuCl₂(PPh₃) (7).

Con el único fin de eliminar la posibilidad de que el complejo (7) pudiera tener actividad catalítica en la polimerización de St se ensayaron las siguientes polimerizaciones con y sin Bu₂NH. La estequiometría y condiciones de polimerización se muestran en la **Figura 6.19**.



Figura 6.19: Condiciones de trabajo para la reacción de polimerización 4 y 5.

Después de 70h de calentamiento a 90°C, en ambos experimentos no se obtuvo polímero.

Con estos se prueba que el complejo paramagnético (7) es inactivo en ATRP. Por otra parte se investigó la actividad catalítica del complejo (2), ensayándose dos reacciones de polimerización con y sin co-catalizador (reacción 6 y 7 respectivamente), bajo las condiciones, mostradas en la Figura 6.20.



Figura 6.20: Condiciones de trabajo para la reacción de polimerización 6 y 7.

Obteniendo un 77 y 72 % de conversión de monómero al cabo de 28h y 100h de polimerización con y sin Bu₂NH respectivamente, lo que indica una velocidad de polimerización más lenta que la obtenida con el complejo (3) con y sin amina (ver *Capítulo 4*). Este resultado es importante porque indica que la Bu₂NH no logra sustituir a la PPh₃ en el complejo (2), como si logra la sustitución de acrilonitrilo en el complejo (3).

Por su parte los M_n 's_(exp) obtenidos de estos dos experimentos aparecen cercanos a los M_n 's_(calc) con valores de IPD de 1.32 y 1.40, respectivamente.

Con los resultados de estos experimentos se puede decir que el complejo paramagnético (7), no tiene acción catalítica en ATRP, por lo que si llegara a formarse bajo condiciones de polimerización de St con el complejo (3) como catalizador, no tendría efecto alguno sobre el control. Por su parte el complejo (2), si es activo a la polimerización controlada de St, pero su actividad es menor que la del complejo (3), incluso con Bu₂NH.

Como se estableció en los monitoreos de polimerización por RMN, el complejo (2) se forma en pequeñas cantidades por lo que su efecto sobre el control de polimerización debe de ser muy bajo.

6.4 Prueba de la reacción de Adición tipo Kharasch.

Como se ha discutido en los antecedentes, las reacciones de adición de compuestos orgánicos poli halogenados a olefinas catalizadas por complejos de metales de transición, han sido conocidas como reacciones de Adición tipo Kharasch, consideradas como las antecesoras de la polimerización radicálica controlada por transferencia de átomo (ATRP). También, se han reportado diferentes estudios, que muestran que los catalizadores empleados en la reacción de Adición tipo Kharasch resultan también activos en ATRP, sin embargo se sabe de catalizadores que siendo activos a Adición tipo Kharasch resultan inactivos a ATRP y viceversa.^[23,24,25]

Así que fue de interés probar si el complejo (3), que como se vio, fue activo en ATRP de St, es ahora activo a Adición tipo Kharasch. Para este estudio se realizaron dos experimentos con y sin Et_2NH , mostrando las condiciones de reacción en la Figura 6.21.



Figura 6.21: Condiciones de trabajo para la reacción Adición tipo Kharasch 8 y 9.

En ambas reacciones se logró identificar el compuesto 4-bromo-2-metil-4fenilbutanoato de etilo *(9)*, que es el producto de Adición tipo Kharasch. En la reacción 9, llevada a cabo sin Et_2NH , como co-catalizador se observó un rendimiento del compuesto de adición del 37% en 4h, determinado por ¹H-RMN. En cambio, para la reacción realizada con Et_2NH , la velocidad fue mayor así como el rendimiento (65%, en 2h), **Figura 6.22.**



Figura 6.22: Dependencia del % de conversión en función del tiempo reacciones 8 y 9.

Resultó interesante observar que en este tipo de reacciones, la presencia de Et₂NH incrementa la velocidad de reacción, al igual que lo incrementa en la polimerización de St vía ATRP, lo que sugiere que el proceso catalítico involucrado en ambas reacciones son parecidos. Esto también demuestra que el mecanismo de adición del iniciador al sustrato olefínico (St), es el mismo en ambas reacciones; de hecho el primer producto de adición en la Adición de tipo Kharasch puede seguir creciendo dentro de un ciclo de adiciones, activaciones y desactivaciones, para generar cadenas poliméricas.

El compuesto obtenido 4-bromo-2-metil-4-fenilbutanoato de etilo (10), fue caracterizado por RMN de ¹H y ¹³C (Figuras 6.23 y 6.24 con sus correspondientes asignaciones).

116



Figura 6.23: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a) del producto de Adición tipo Kharasch, purificado por cromatografía.



Figura 6.24: Espectro de ¹³C-RMN (CDCl₃, t.a) del producto 4-bromo-2-metil-4-fenilbutanoato de etilo purificado por cromatografía.

6.5 Conclusiones

En base a el conjunto de resultados obtenidos a través de las diferentes reacciones, ensayadas para tratar de entender un poco más la química del complejo (3), en su actividad catalítica podemos concluir parcialmente que la reacción 1 y 2 se da la formación de los complejos (6) en un \approx 35% y el complejo paramagnético (7) respectivamente, y no se tuvo evidencia de la coordinación del átomo nitrógeno de la Bu₂NH al átomo de Ru del complejo (3).

Por su parte en la reacción llevada a cabo bajo condiciones de polimerización, reacción 3, se logró detectar y cuantificar diferentes productos de reacción que se forman por la transformación parcial del complejo de partida *(3)*. Los productos detectados al final de esta reacción fueron: los complejos *(3)*, *(2)* y *(8)*, PPh₃ libre, y una sal de fosfonio. Se realizó la cuantificación por ³¹P-RMN, obteniendo que aproximadamente un 35% del

catalizador adicionado inicialmente forma otras especies con aminas coordinadas al rutenio.

Las reacciones de polimerización 4 y 5 (con y sin Bu₂NH), con el complejo paramagnético (7), no presenta actividad catalítica en la polimerización vía ATRP de St en solución. Por lo que se desecha la posibilidad de que influya en la obtención de PSt controlado con el complejo (3). También se demostró que el complejo (2), (reacción 6 y 7) tiene menor actividad catalítica que el complejo (3) en la polimerización de St, aún con Bu₂NH.

Por su parte las reacciones de Adición tipo Kharasch con y sin Et_2NH , nos permitieron identificar y caracterizar el producto de Adición entre el St y el iniciador, indicando que el complejo (3) es activo a la reacción de Adición tipo Kharasch.

Todos estos experimentos mostraron que el complejo (3), no sólo promueve la activación de un átomo de halógeno del iniciador, sino que además sufre de otras reacciones laterales típicas de los sistemas organometálicos, como son la sustitución de ligantes. Estas reacciones laterales están presentes con y sin la Bu_2NH como cocatalizador, sin embargo al final de las polimerizaciones siempre se detecto el complejo (3), responsable de la reacción catalizada por transferencia de átomo.

6.6 Referencias

¹ Matyjaszewski, K.; Xia, J.; Chem. Rev. 2001, 101, 2921-2990.

² Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N.; *Macromolecules*, 1997, 30, 8161-8164.

³ Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 1999, 32, 2420-2424.

⁴ Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 1999, 32, 3820-3823.

⁵ Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Polymer Preprints, 2002, 43 (2), 3-4.

⁶ Hamasaki, S.; Sawauchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, J. Polymer. Sci., Part A: Chem., 2002, 40, 617-623.

⁷ Hamasaki, S.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 2002, 35, 2934-2940.

⁸ Milton, J.; Matos, B. S.; Neto, L. J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 222, 81-85.

⁹ Yi, C. S.; Yun, S.Y.; Guzei, I. A. Organometallics, 2004, 23, 5392-5395.

¹⁰ Petrucci, L. M. G.; Lebuis, A.M.; Kakkar, K. A. Organometallics, 1998, 17, 4966-4975

¹¹ Bosch, W. H.; Hund, U. H.; Nietlispach, D.; Salzer, A. Organometallics, 1992, 11, 2087-2098.

¹² Fagan, P.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1698-1719.

¹³ López R. S; Torres, L. J.R.; Resultados sin publicar.

¹⁴ Delfosse, S.; Guillaume, B.; Richel, A.; Demonceau, A.; Noels, A. F.; Tutusaus, O.; Núñez, R.; Viñas, C.; Teixidor, F.; Baran, J. Polymer Preprints, **2002**, 43 (2), 5-6.

¹⁵ Hegedus, L.; Fleming, I. Comp. Org. Synth. 1991, 4, 551.

¹⁶ Jung, M.; Fleming, I. Comp. Org. Synth. 1991, 4, 1.

¹⁷ Cornils, B.; Herrmann, W.A. "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds" 2000, Special Work-Bench Edition, Wiley-VCH, p 507.

¹⁸ Arliguie, T.; Border, C.; Chaudret, B.; Devillers, J.; Poilblanc, R. Organometallics, 1989, 8, 1308-1314.

¹⁹ Koelle, U.; Kossakowski, J. J. Organomet. Chem. 1989, 362, 383-398.

²⁰ Torres, J. R.; Sánchez, M. E.; Juárez, P.; Hernández, J.; Gordillo, B.; Paz, M. A. J. Organometal. Chem., **2002**, 663, 127-133.

²¹ Bryndza, H.E.; Domaille, P.J.; Paciello, R. A.; Bercaw, J.E., Organometallics, 1989, 8, 379-385.

²² Verkade, J. G.: Quin, L. D.; "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Sterochemical Analysis", **1987**, VCH, p 130.

²³ Simal, F.; Wlodarczak, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. Tetrahedron, Lett. 2000, 41, 6071-6074.

²⁴ Simal, F.; Wlodarczak, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. Eur. J.Org. Chem. 2001, 2689-2695.

²⁵ Petrucci, M. G.; Lebuis, A.M.; Kakkar, A. K. Organometallics, 1998, 17, 4966-4975.

<u>CAPÍTULO 7</u>

<u>ATRP en Solución de Diferentes</u> <u>Monómeros Estirénicos Sustituidos con</u> <u>Grupos Electro-Atractores y Electro-</u> <u>Donadores</u>

7.1 Introducción

El efecto electrónico de los sustituyentes en los monómeros estirénicos juega un papel importante en la velocidad y control de la polimerización vía ATRP. Existen pocos casos de estudio de este efecto en la literatura, en el año de 1997 Matyjaszewski y colaboradores,^[1] reportaron una comunicación sobre la polimerización de monómeros estirénicos sustituidos, poco después en el mismo año reportaron el estudio más detallado.^[2]

Los monómeros estirénicos sustituidos con grupos electro-atractores y electrodonadores,^[3] son de gran interés tanto por sus aplicaciones industriales como por los estudios teóricos a los que han sido sometidos además presentando importancia en la correlación entre la velocidad de polimerización con la estructura del monómero.^[2] Vía ATRP diferentes monómeros estirénicos sustituidos (**Figura 7.1**) han sido polimerizados satisfactoriamente en presencia de diferentes sistemas catalíticos como: (Re),^[4] (Fe)^[4], (Cu)^[2] y (Ru)^[5]

121



Figura 7.1: Monómeros estirénicos polimerizables vía ATRP.

Se sabe que el efecto de los sustituyentes juega un papel importante en la polimerización en cadena de diferentes monómeros vinílicos polimerizables por diferentes métodos de polimerización como: radicálica, aniónica ó catiónica. El efecto electrónico (inductivo y de resonancia) de los sustituyentes se manifiesta por el cambio de la densidad electrónica del doble enlace polimerizable.^[6]

La polimerización radicálica principalmente es afectada por los sustituyentes y su polaridad. La relación entre la velocidad de polimerización y los sustituyentes ha sido estudiada por Mayo y colaboradores^[7] quienes concluyeron de un análisis de copolimerización por radicales libres, que la velocidad de polimerización se incrementa cuando los alquenos presentan sustituyentes electro-atractores.

7.2 Polimerización radicálica controlada de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-atractores: 4-Cl-St, 4-CF₃-St y 4-Br-St.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos del estudio de polimerización de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-atractores en solución vía ATRP, con el complejo (3) como co-catalizador, las condiciones de reacción se expresan en el siguiente esquema de reacción (Figura 7.2).


Figura 7.2: Condiciones de las reacciones de polimerización de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-atractores a 90°C vía ATRP.

Cada estudio de polimerización se realizó con cinco puntos, bajo la técnica schlenk, como fue descrito en la parte experimental, *Capítulo 3*.

En la **Tabla 7.1**, se resumen los datos obtenidos de las cuatro cinéticas de polimerización antes mencionadas de manera comparativa.

Tabla 7.1: Resultados del estudio de la polimerización radicálica controlada de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-atractores, a 90°C vía ATRP.

Monómero	Tiempo	Conversión ^{a)}	Mn _(exp) ^{b)}	Mn _{calc} ^{c)}	IPD ^{b)}	f ^{d)}
	(h)	(%)				
	1	20	4324	5580	1.12	1.30
4-Cl-St	2	30	8183	8370	1.11	1.02
	3	40	10943	11160	1.09	1.02
	5	54	16438	15067	1.10	0.92
	8	82	21307	22879	1.11	1.07
4-Br-St	6	30	3878	11034	1.16	2.85
	10	51	9413	18759	1.15	1.99
	22	67	9453	24643	1.15	2.60
	50	82	29487	30160	1.24	1.02
	80	90	33202	33103	1.34	0.99
4-F ₃ C-St	1	26	4809	8999	1.83	1.87
-	2	40	8375	13844	2.29	1.65
	3	53	13288	18344	1.28	1.38
	4	71	25008	24573	1.46	0.98
	5	89	29451	30804	1.13	1.05
St	8	20	4006	4347	1.07	1.09
	21	36	7522	7680	1.07	1.02
	30	49	9891	10387	1.06	1.05
	46	57	12123	12054	1.05	0.99
L	70	70	15317	14762	1.04	0.96

a) % de conversión determinados por ¹H-RMN, comprobado por gravimetría.

b) M_{n(exp)} e IPD= Determinados por GPC (estándares de PSt)

c) $M_{n(caic)} = ([M]_0/[I]) x (Mw St) x (% Conv)$

d) $f = M_{n(caic)} / M_{n(exp)}$

En la **Figura 7.3**, se muestra el gráfico de la dependencia de % conversión de monómero en función del tiempo donde se aprecia la similitud de los comportamientos del 4-Cl-St y 4-CF₃-St obteniendo altos valores de conversión a cortos tiempos de

polimerización. En contraste el ensayo con 4-Br-St presentó un lento avance de polimerización al cabo de 80h llega a un 90% de conversión, esto posiblemente por la influencia del sustituyente, ya que el Br presenta mayor volumen atómico.



Figura 7.3: Dependencia de conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-atractores: 4-Cl-St, 4-F₃C-St, 4-Br-St y St a 90°C vía ATRP [X-St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM.

Para realizar el análisis comparativo de la velocidad de polimerización, en la **Figura** 7.4 se muestra el gráfico de la dependencia del ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo, de cada una de las pendientes de las rectas se determinaron los valores de k_p^{app} , observándose que la mayor velocidad de polimerización es la obtenida con el, 4-Cl-St $k_p^{app}=5.65 \times 10^{-5} s^{-1}$ seguida del 4-F₃C-St con $k_p^{app}=3.88 \times 10^{-5} s^{-1}$ a su vez la del St $k_p^{app}=4.33 \times 10^{-6} s^{-1}$ y por último con la velocidad más lenta el 4-Br-St $k_p^{app}=1.88 \times 10^{-6} s^{-1}$. En los casos de 4-Cl-St y 4-F₃C-St la velocidad se polimerización de aproxima a un comportamiento de reacción de primer orden respecto a la concentración de monómero, indicativo que la concentración de especies activas fue constante a lo largo de la polimerización, en contraste a la del ensayo con el 4-Br-St.

Al comparar estos resultados con los obtenidos con el St, claramente se muestra que la velocidad de polimerización se incrementa cuando un grupo electro-atractor esta presente sobre el anillo aromático, excluyendo al 4-Br-St que no sigue con esta tendencia debido al efecto del tamaño del átomo de bromo.^[2]



Figura 7.4: Dependencia del ln([M]₀/[M]) en función del tiempo, en para la polimerización de monómeros estirénico con sustituyentes electro-atractores: 4-Cl-St, 4-F₃C-St, 4-Br-St y St a 90°C vía ATRP [X-St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM.

Respecto al control de las polimerizaciones, se realizó el análisis del los datos del comportamiento del $M_{n(exp)}$ en función del % de conversión de monómero, en la **Figura** 7.5, se muestra el caso de la polimerización del 4-Cl-St, donde se observa un buen control en el crecimiento lineal de los M_n 's_(exp) con valores muy cercanos a los M_n 's_(cale) presentado valores de IPD's estrechos con curvas unimodales de GPC (Figura 7.6), además los valores de IPD's disminuyen con la conversión, como es de esperarse para las polimerizaciones por ATRP bien controladas. El complejo (3) resultó muy eficiente para promover la polimerización controlado de 4-Cl-St, con alta velocidad.



Figura 7.5: Dependencia del M_n en función del % de conversión y del IPD en la polimerización de Cl-St en solución vía ATRP con una relación molar de: [4-Cl-St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM.



Figura 7.6: Curvas de GPC normalizadas del PCl-St obtenido a 90°C vía ATRP en [Cl-St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5 mM [EtBrP]₀= 33mM.

El control en el crecimiento de los M_n 's_(exp) en función del % de conversión para la polimerización del 4-F₃C-St (**Figura 7.7**) mostró un crecimiento lineal con valores cercanos al $M_{n(calc)}$ sin embrago, los valores de IPD's fueron amplios indicativos del lento intercambio entre especie activas y especies propagantes, por su parte las curvas de GPC presentaron importantes contribuciones en la zona de altos M_n , cabe resaltar que conforme avanza la polimerización el comportamiento del $M_{n(exp)}$ tiende a corregirse, y los valores de IPD's a disminuir.



Figura 7.7: Dependencia del M_n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4-F₃C-St a 90°C vía ATRP [4-F₃C-St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM.

En la **Figura 7.8**, se muestra el gráfico correspondiente al comportamiento del $M_{n(exp)}$ para la polimerización del 4-Br-St, observando el crecimiento irregular del $M_{n(exp)}$, primero se observa un crecimiento con tendencia a alejarse de la línea teórica (sugiriendo reacciones secundarias con los radicales propagantes es decir reacciones de transferencia) y posteriormente se disparan a valores de 30,000 coincidiendo con los M_n 's_(calc). Los valores de IPD's obtenidos son estrechos, caen en el intervalo de las polimerizaciones radicálicas controladas, sin embrago con tendencia a crecer con la conversión.



Figura 7.8: Dependencia del M_n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4-Br-St a 90°C vía ATRP [Br-St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM

De los resultados antes mencionados podemos considera que la polimerización mejor controlada con el complejo (3) fue la del 4-Cl-St, ya que presentó una excelente velocidad de polimerización (en 5h alcanzo un 89% de conversión), con concentración constante de especies activas a lo largo de la polimerización, característicos de las reacciones de primer orden, con $M_{n(exp)}$ controlados y con valores de IPD's estrechos.

7.3 Polimerización radicálica controlada de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores: 4-Me-St, 4-*t*-BuO-St, 4-MeO-St y 4-CH₃-CO₂-St

A continuación se muestran los resultados obtenidos del estudio de polimerización de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores en solución vía ATRP, las condiciones de reacción se expresan en el siguiente esquema de reacción (**Figura 7.9**).



Figura 7.9: Condiciones de las reacciones de polimerización de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores a 90°C vía ATRP.

Cada estudio de polimerización se realizó con cinco puntos, bajo la técnica *Schlenk* como fue descrito en la parte experimental, *Capítulo 3*.

En la **Tabla** 7.2, se resumen los datos obtenidos de las cinco cinéticas de polimerización antes mencionadas.

Tabla 7.2: Resultados del estudio de la polimerización radicálica controlada de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores a 90°C vía ATRP.

Monómero	Tiempo	Conversión ^{a)}	$M_{n(exp)}^{b)}$	M _{n(calc)} ^{c)}	IPD ^{b)}	f ^{d)}
	(h)	(%)				
	8	21	3649	5707	1.13	1.56
4-CH ₃ -St	22	32	6995	9512	1.10	1.36
	50	41	7881	13793	1.10	1.75
	71	47	17625	19739	1.11	1.11
	94	50	18140	20214	1.16	1.11
4-CH ₃ O-St	20	15	33202	4047	2.35	0.13
	30	29	33666	7824	1.97	0.23
	50	35	34899	9443	2.30	0.27
	70	40	36120	10792	2.24	0.30
	100	51	47969	13760	1.77	0.29
4-CH ₃ -CO ₂ -St	2	13	8551	4239	1.23	0.50
	3	16	8559	5218	1.24	0.61
	4	23	8726	7500	1.20	0.86
	6	32	9186	10435	1.31	1.14
	8	39	10840	12718	1.29	1.17
4-t-BuO-St	10	28	7313	9907	4.65	1.35
	21	43	11600	15214	6.22	1.31
	33	51	16474	18044	5.76	1.09
	50	64	17940	22644	4.05	1.26
	75	84	29194	29720	3.80	1.02
St	8	20	4006	4347	1.07	1.09
	21	36	7522	7680	1.07	1.02
	30	49	9891	10387	1.06	1.05
	46	57	12123	12054	1.05	0.99
	70	70	15317	14762	1.04	0.96

a) % de conversión determinados por ¹H-RMN, comprobado por gravimetría.

b) M_{n(exp)} e IPD= Determinados por GPC (estándares de PSt)

c) $M_{n(calc)} = ([M]_0/[I]) \times (Mw \text{ St}) \times (\% \text{ Conv})$

d) $f = M_{n(calc)} / M_{n(exp)}$

En la **Figura 7.10** se muestran los diferentes avances de reacción para cada uno de los ensayos realizados en esta sección, presentándose en el siguiente orden: St, 4-*t*-BuO-St, 4-CH₃-St y 4-CH₃O-St, en primera instancia observamos que el avance de polimerización es más lento comparado con los monómeros estirénicos con sustituyentes electro-atractores, confirmando lo reportado por Matyjaszewski, K. y colaboradores.^[2] Encontrando una tendencia similar al polimerizar estírenos sustituidos con catalizadores a base de Cu(I).



Figura 7.10: Dependencia de las conversiones de monómero en función del tiempo, para la polimerización de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores en solución de tolueno a 90°C vía ATRP: 4-CH₃-St, 4-t-BuO-St, 4-CH₃O-St, 4-CH₃CO₂-St y St, vía ATRP en tolueno. [X-St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM.

En la Figura 7.11, se muestra el análisis comparativo de la velocidad de polimerización, al graficar el ln([M]₀/[M]) en función del tiempo. Para de cada una de las pendientes de las rectas se determinaron los valores de k_p^{app} presentando el siguiente orden de velocidades de polimerización: CH₃CO₂-St $k_p^{app}= 1.70 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, St $k_p^{app}= 4.33 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, 4t-BuO-St $k_p^{app}= 2.72 \times 10^{-6} \text{s}^{-4}$ 4-CH₃St $k_p^{app}= 2.69 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ y por último el 4-CH₃O-St presentando $k_p^{app}= 2.1942 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$. En la mayoría de los casos, las rectas obtenidas se aproximan a una tendencia de reacción de primer orden respecto a la concentración de monómero, con velocidades menores a la del St como se esperaba que fuera por la presencia de los grupos electro-donadores. Capítulo 7: ATRP en Solución de Diferentes Monómeros Estirénicos Sustituidos con Grupos Electro-Atractores y Donadores



Figura 7.11: Dependencia del ln([M]₀/[M]) en función del tiempo, para las polimerizaciones de monómeros estirénicos con sustituyentes electro-donadores: 4-CH₃-St, 4-t-BuO-St, 4-CH₃O-St y St, en a 90°C vía ATRP. [X-St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM.

En la **Figura 7.12**, se muestra el gráfico de la dependencia del $M_{n(exp)}$ en función del % de conversión para las polimerizaciones del 4-CH₃CO₂-St observando que el $M_{n(exp)}$ crece por arriba del $M_{n(eale)}$ presentando una tendencia irregular, esto posiblemente debido a una mala eficiencia del iniciador, sin embrago los valores de IPD son estrechos con curvas de GPC unimodales.



Figura 7.12: Dependencia del M_n y de los IPD's en función del % de conversión, en la polimerización de 4-CH₃CO₂-St a 90°C vía ATRP [CH₃CO₂-St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM.

En la Figura 7.13, se muestra el comportamiento del $M_{n(exp)}$ en función del % de conversión de monómero obtenido con el 4-CH₃-St, observando el crecimiento lineal de

los M_n 's_(exp) muy cercano a los M_n 's_(calc), con valores de IPD estrechos con curvas unimodales de GPC (**Figura 7.14**).



Figura 7.13: Dependencia del M_n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4-CH₃-St a 90°C, vía ATRP [CH₃-St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM



Figura 7.14: Curvas de GPC normalizadas del 4-CH₃-St obtenido a 90°C vía ATRP [CH₃-St]₀= 6.6M, [Ru]₀= 16.5 mM, [EtBrP]₀= 33mM.

Por su parte en la **Figura 7.15** se muestran los resultados correspondientes al ensayo de 4-*t*-BuO-St, donde se observa el comportamiento de los M_n 's_(exp). Los cuatro primeros punto crecen lineales ligeramente por debajo cercanos a los M_n 's_(calc), en cambio el último punto tiene una marcada desviación sugiriendo la presencia de reacciones de

transferencia. Los valores de IPD's que se obtuvieron son bastante anchos con curvas de GPC bimodales.



Figura 7.15: Dependencia del M_n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4-*t*-BuO-St a 90°C vía ATRP [4-*t*-BuO-St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM

Del análisis del comportamiento del $M_{n(exp)}$ en función del % de conversión de monómero, en la polimerización de 4-CH₃O-St, gráfico que es muestra en la **Figura 7.16** observamos que los M_n 's_(exp) evolucionan por arriba de los $M_{n(calc)}$, este comportamiento es consecuencia de una mala eficiencia del iniciador. Además presenta altos valores de IPD's con curvas de GPC bimodales, reflejando un pobre control en esta polimerización.



Figura 7.16: Dependencia del M_n y del IPD en función del % de conversión en la polimerización de 4-CH₃O-St a 90°C vía ATRP [CH₃O-St]₀=6.6M [Ru]₀=16.5mM [EtBrP]₀=33mM.

Resumiendo, los resultados obtenidos en los estudio de polimerización antes mostrados y discutidos, podemos observar que del primer estudio de polimerización con monómeros sustituidos con grupos electro-atractores, siguió los lineamentos de ATRP para el caso del ensayo con 4-Cl-St, y del correspondiente con los sustituyentes electrodonadores, el que resultó con mejor control fue el ensayo con 4-CH₃-St. También se corroboro que los estírenos con sustituyentes electro-atractores aceleran la velocidad de polimerización respecto a la polimerización de St y con los electro-donadores la retardan.

7.4 Correlación del parámetro de Hammett.

El parámetro de Hammett, determina la influencia electrónica de los sustituyentes en el anillo aromático, (nuestro caso en el St). En la literatura ^[8] se encuentran reportadas las constantes de Hammett (σ) para las posiciones *para* y *meta* del anillo aromático para diferentes sustituyentes, reportándose que:

Cuando $\sigma > 0$ se trata de sustituyentes más electrodonadores que el H, y

Cuando $\sigma < 0$ se trata de sustituyentes menos electrodonadores que el H.

En la Tabla 7.3 se muestran los valores de σ_{para} , de los sustituyentes en estudio. Con los resultados obtenidos hasta el momento respecto a las polimerizaciones de los estírenos sustituidos se observa que las velocidades de polimerizaciones obtenidas con sustituyentes electro-atractores disminuyen en el siguiente orden 4-Cl-St >4-F₃C-St>4-CH₃CO₂-St >St>4-Br-St. En el caso de los sustituyentes electro-donadores la velocidades de polimerización son más lentas que con los electro-atractores y la velocidad de polimerización disminuye en el siguiente orden St>4-*t*-BuO-St >CH₃-CO-St.

Sustituyentes Electro- Atractores	σ _{para}	Sustituyentes Electro- Doandores	$\sigma_{ m para}$	
F ₃ C	0.54	CO ₂ CH ₃	0.45	
Cl	0.23	Me	-0.17	
Br	0.23	Ter-BuO	-027	
H	0	MeO	-027	

 Tabla 7.3. Constante de Hammett de monómeros estirénicos sustituidos.

 $\sigma_{oara} = constante de Hammett reportada en la literatura^[8]$

En la **Tabla 7.4** se enlistan las k_p^{app} obtenidas experimentalmente de nuestro estudio para los monómeros estirénicos sustituidos.

Monómero Estirenicos	o _{para} a)	k _p ^{app}
4-F ₃ C-St	0.54	3.88x10 ⁻⁵
4-Cl-St	0.23	5.65x10 ⁻⁵
4-Br-St	0.23	1.88x10 ⁻⁶
4-CH ₃ CO ₂ -St	0.45	1.70x10 ⁻⁵
4-CH ₃ -St	-0.17	2.69x10 ⁻⁶
4-t-BuO-St	-0.27	2.72X10 ⁻⁶
4-CH ₃ O-St	-0.27	2.19x10 ⁻⁶
St	0.00	4.33x10 ⁻⁶

Tabla 7.4. Valores de k_p^{app} de monómeros estirénicos sustituidos.

a)= $\overline{\text{Ref}[8]}$,

b)=Sistemas homogéneos de polimerización: X-Sty/EtBrP/Cp*RuCl(η 2-CH₂=CHCN)(PPh₃)= 200/1/0.5, en solución de tolueno, 6M a 90° C.

Otra relación importante a considerar en la ecuación de Hammett es:

 $\log k_X/k_H = \rho \sigma$

Donde k_x = Constante de propagación aparente del monómero sustituido.

k_H = Constante de propagación aparente del monómero sin sustituir.

 ρ = pendiente de la línea.

 σ = parámetro de Hammett, del monómero en cuestión.

Respecto al valor de ρ , se tiene que cuando;

 $\rho > 0$ la reacción es acelerada por sustituyentes electro-atractores.

 ρ <0 la reacción es acelerada por sustituyentes electro-donadores.

La Figura 7.17 se muestra la grafica de la dependencia del log k_X/k_H en función de σ , observando un valor de ρ = 1.853 con un coeficiente de correlación de R²= 0.7593.

Capítulo 7: ATRP en Solución de Diferentes Monómeros Estirénicos Sustituidos con Grupos Electro-Atractores y Donadores



Figura 7.17: Correlación del parámetro de Hammett contra log k_X/k_H para diversos monómeros estirénicos sustituidos en la polimerizados vía ATRP.

Al comparar estos resultados contra los obtenidos en una polimerización radicálica clásica **Figura 7.18**, observamos que esta tiene un valor de $\rho = 0.47$, en cambio para la controlada es aproximadamente 4 veces mayor debido a que la polimerización radicálica clásica involucra en su correlación dos constantes: la constante de propagación k_p , y la constante de velocidad de propagación aparente k_p^{app} y para el caso de la radicálica controlada vía ATRP, igualmente intervienen las dos constantes antes mencionadas pero en este caso la k_p^{app} depende de cuatro factores: la constante de propagación k_p , la constante de equilibrio k_{eq} , la concentración de iniciador y la concentración de Ru^{II} a Ru^{III}. Es por esta razón que se obtiene un valor de ρ más grande.^[2]



Figura 7.18: Comparación de los valores ρ (en la función de Hammett) de una polimerización de St vía radicálica convencional y la polimerización de St vía ATRP para diversos monómeros estirénicos.

7.5 Caracterización de los poliestirenos sustituidos con grupos electro-atractores y donadores por ¹H-RMN obtenidos vía ATRP.

Los diferentes polímeros obtenidos en los ensayos discutidos anteriormente, fueron caracterizados por medio de GPC, (determinación del M_n e IPD) y por ¹H-RMN para evidenciar la funcionalidad del halógeno en posición ω -(Br) procedente del iniciador, así como comparar los valores de los M_n obtenidos por GPC.

En la **Figura 7.19** se muestran los espectros de PCI-St y en la **Figura 7.20** el espectro de PCH₃-St obtenido vía ATRP, en los dos casos se acredita la funcionalidad final de la cadena polimérica del ω -Br, identificando el protón (Ha), en posición α al Br, aproximadamente en 4.64ppm, y el CH₂-O, proveniente del iniciador en 3.9ppm, así como las señales características de la cadenas alifática comprendida entre 0.8 y 2.6pmm y la región aromática entre 6.5 y 7.5ppm.

El grado de polimerización (DPn) para estos polímeros fue calculado por la relación de las integrales respectivas de la parte aromática contra el protón asignado como Ha.

Los M_n 's obtenidos por RMN, concuerdan en buena medida con los obtenidos por GPC, indicando que todas las moléculas del iniciador fueron activadas eficientemente por el complejo (3) propagando al mismo tiempo cadenas poliméricas.



Figura 7.20: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a) de PCI-St a 90°C $[St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM.$



Figura 7.21: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a) de PCH₃-St a 90°C, $[St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM$ [EtBrP]₀= 33.8mM.

7.6 Conclusiones

Se encontró que las velocidades de polimerización para los estírenos sustituidos con grupos electro-atractores, fueron mayores que la del St, a excepción del 4-Br-St. Todos estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros grupos de investigación usando otros sistemas catalíticos.

En lo que concierne a control de polimerización, de estos monómeros estirénicos, se encontró que los mejores resultados fueron con el 4-Cl-St, y con el 4-CH₃-St, en cuanto a crecimiento lineal del $M_{n(exp)}$ respecto a la conversión con valores cercanos a los M_n 's_(calc) y con distribuciones de peso molecular (M_w/M_n) muy estrechos. La actividad catalítica del complejo (3) en la polimerización del 4-Cl-St, es comparada con la obtenida por otros

sistemas catalíticos, por ejemplo se reportó^[2] con un sistema catalítico a base de Cu una conversión del 96% en 10h, mientras que con el complejo *(3)* se obtuvo un 89% conversión en 5h a 90°C.

Años más tarde Demonceau y colaboradores^[9] reportaron un estudio similar, donde usaron un sistema catalítico RuCl₂(*p*-cymeno)PCy₃, alcanzando un % de conversión del 96% en 10h con $k_p^{app} = 2.05 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ y 55% en 30h para el 4-Me-St, con $k_p^{app} = 9.7 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$.

Esta comparación nos ayuda a situar la actividad catalítica del complejo (3) en estudio, concluyendo que puede ser colocado entre los más activos a la polimerización de St y estírenos sustituidos de los que se encuentran reportados en la literatura.

7.7 Referencias

¹ Qiu, J.; Matyjaszewski, K. Polymer Preprit., ASC, 1997, 38 (1), 711-712.

² Qui, J.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1997, 30, 5643-5648.

³ Pine, S.; Henderickson, J.; Cream, D.; Hammond, G. *Química Orgánica*, 4a ed. McGraw Hill, p 220.

⁴ Kotani, Y.; Kamigaito M., Sawamoto, M. Macromolecules, 2000, 33, 6746-6751.

⁵ Simal, F.; Jan, D.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Spirlet, M.; Noels, A. Can. J. Chem., **2001**, 529-535.

⁶ Kamigaito, M., Ando T., Sawamoto, M.; Polymer Preprints, 2002, 43 (2), 3-4.

⁷ Mayo, F. R.; Lewis, F. M.; Walling, C. J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 1529-1542.

⁸ Barry, K., C., *Determination of Organic Reaction Mechanisms*, **1984**, Jonh Wiley & Sons, Inc, Canada.

⁹ Simal, F.; Jan, D.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Spirlet, M.; Noels, A. Can. J. Chem., 2001, 529-535.

<u>CAPÍTULO 8</u> <u>Estudio de la Polimerización de MMA Vía</u> <u>ATRP, con el Complejo (3) como</u> <u>Catalizador</u>

8.1 Introducción

Diferentes monómeros metacrílicos han sido polimerizados satisfactoriamente mediante ATRP^[1,2] (**Figura 8.1**), con diferentes sistemas catalíticos: ($Ru^{[3,4,5]}$), ($Cu^{[6,7,8]}$), ($Ni^{[9,10]}$), ($Fe^{[11,12,13]}$), ($Pd^{[14]}$) y ($Mo^{[15]}$). Para el caso del metacrilato de metilo (MMA), es común que polimerice relativamente más fácil que el estireno (St), debido a que tiene una constante de propagación mayor ($^{MMA}k_p^{app}=1615.9L$ mol s⁻¹, St $k_p^{app}=895.4L$ mol s⁻¹ en masa a 90°C),^[16] pero también es más difícil obtener polimetacrilato de metilo (PMMA) mejor controlado. Sin embargo existen ejemplos de catalizadores a base de Fe(II) con los cuales se ha obtenido PMMA muy bien controlado y con velocidades de polimerizaciones muy altas.^[13]

Los estudios pioneros sobre ATRP de MMA fueron desarrollados empleando catalizadores de Ru(II), trabajo publicado por Sawamoto y colaboradores^[3] en el año de 1995. A partir de esta publicación otros grupos de investigadores como los de: Matyjaszewski,^[6] Demonceau,^[5] Teyssié,^[10] y Haddleton,^[8] han publicados interesantes estudios de polimerización de MMA por ATRP con diversos sistemas catalíticos e iniciadores.

Cabe comentar que el primer estudio realizado sobre el uso de aminas como cocatalizadores en ATRP de MMA, fue reportado por Sawamoto y colaboradores,^[17,18,19] empleando un sistema catalítico a base de Ru. De lo anterior, resultó interesante probar la actividad catalítica del complejo (3) con y sin Bu₂NH como co-catalizador en la polimerización controlada de MMA.

Con el fin de tener una idea sobre la actividad de los diferentes catalizadores usados en las polimerizaciones de MMA vía ATRP, así como de los tiempos y condiciones de reacción empleados, a continuación se enlistan algunos experimentos reportados en la literatura. (Tabla 8.1).



Figura 8.1: Monómeros metacrílicos polimerizables por ATRP.

Catalizadores/ Co-catalizadores	Tiempo (h)	% Conv	T °C	IPD	Solvente	M _{n(calc)}	M _{n(exp)}	Ref
CuBr/bPi	4	88	60	1.30	Tolueno	10000	9800	[20]
CuBr	1.5	NR	100	1.40	Acetato de Etilo	10000	9800	[21]
CuBr/bPi/Fenol	1	47	70	1.50	Xileno	4896	8978	[22]
$Ru(Cp^*)Cl(PPh_3)_2/Al(OiPr)_3$	300	90	80	1.17	Tolueno	9236	9600	[23]
Ru(2-Me ₂ N-Ind)Cl (PPh ₃) ₂ /Al(OiPr) ₃	16	90	80	1.07	Tolueno	9236	11600	[24]
FeCl2(PPh3)2	NR	90	80	1.18	Tolueno	9182	6400	[11]
Ru(Ind)Cl(PPh ₃) ₂ /Bu ₂ NH	5	90	100	1.17	Tolueno	9213	11300	[25]
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ /Bu ₂ NH	≈20	90	80	1.19	Tolueno	9236	13500	[18]
NiBr ₂ (PPh ₃) ₂ /PPh ₃	≈50	90	82	1.3	Tolueno	8282	8300	[10]
Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	24	76	70	1.60	Tolueno	14100	30000	[14]
CpMoCl ₂ ('Pr ₂ -dad)	144	50	100	1.40	Tolueno	8600	8500	[15]
Ru(Tp)Cl(PPh ₃) ₂	100	≈90	80	1.13	Tolueno	9236	10800	[26]
RuCp*Cl(PPh ₃) ₂	20	60	85	1.42	-	21744	24117	[27]
Ru(Tp)Cl(PPh ₃) ₂	60	53	85	1.04	Tolueno	20000	21000	[28]
TD-FeCl ₃ /PPh ₃	0.133	≈80	100	1.11	Anisol	8000	7500	[13]
CpRu*Cl (CH ₂ =CHCN) PPh ₃	17	45	90	1.26	Tolueno	9081	13855	Este Trabajo
CpRu*Cl (CH ₂ =CHCN) PPh ₃ /Bu ₂ NH	10	96	90	1.34	Tolueno	19381	21613	Este Trabajo

 Tabla 8.1: Obtención de PMMA controlado vía ATRP empleando diferentes sistemas catalíticos.

NR: No reportado

El análisis de los resultados reportados, de la **Tabla 8.1** nos permite situar la actividad catalítica del complejo organometálico Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) *(3)* en la polimerización de MMA la cual es más baja que la de los complejos con Cu y Fe y similar a los de Ru, reportados hasta el momento.

8.2 Estudio de la polimerización de MMA vía ATRP con y sin Bu₂NH como cocatalizador.

Con la finalidad de estudiar por primera vez la actividad catalítica del complejo organometálico (3) en la polimerización de MMA en solución de tolueno a 90°C vía ATRP, se decidió iniciar los experimentos simultáneamente con y Bu_2NH como cocatalizador, para observar el efecto sobre el control y la velocidad de polimerización, empleando las siguientes condiciones de reacción, (Figura 8.2).



Figura 8.2: Esquema de condiciones de reacción de polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con y sin Bu₂NH como co-catalizador.

Cada cinética de polimerización se realizó con cinco puntos, bajo la técnica schlenk, como fue descrito en la parte experimental, *Capítulo 3*.

En la **Tabla 8.2**, se resumen los datos obtenidos para una mejor comparación de las dos cinéticas de polimerización antes mencionas.

Tabla 8.2: Resultados del estudio de la polimerización de MMA vía ATRP a 90°C con y sin Bu₂NH.

Bu ₂ NH mM	Tiempo (h)	Conversión ^{a)}	Mn _{exp} ^{b)}	Mn _{calc} ^{c)}	IPD ^{b)}	f ^{d)}
111111	(11)	(70)				0.54
0	1	30	10947	6181	1.25	0.56
	5	34	11841	6981	1.20	0.59
	8	37	13220	7581	1.24	0.57
	10	38	13705	7781	1.19	0.57
	17	45	13855	9181	1.26	0.66
165	0.5	44	15132	8981	1.32	0.59
	1	54	16420	10981	1.30	0.67
	2	66	18771	13381	1.49	0.71
	6	85	20664	17181	1.34	0.83
	10	96	21613	19381	1.34	0.89

a) % de conversión determinados por ¹H-RMN

b) M_{n(exp)} e IPD= Determinados por GPC (estándares de PMMA)

c) $M_{n(calc)} = ([M]_0/[I]) \times (Mw \text{ St}) \times (\% \text{ Conv})$

d) $f = M_{n(calc)} / M_{n(exp)}$

En la **Figura 8.3**, se muestra el gráfico del % de conversión de monómero en función del tiempo de los dos ensayos con y sin Bu_2NH , donde se demuestra nuevamente el marcado incremento en la velocidad de polimerización.

Llama la atención la alta velocidad de polimerización que se logra apreciar en los dos ensayos entre 0 y 1hora, para posteriormente disminuir gradualmente, lo que sugiere que al inicio de la polimerización hay una alta concentración de especies activas.



Figura 8.3: Dependencia de % de conversión de monómero en función del tiempo, para la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con y sin Bu₂NH como co-catalizador [MMA]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM, [Bu2NH]₀= 165mM.

Al comparar las velocidades de polimerización, provenientes del gráfico de la dependencia del ln($[M]_0/[M]$) en función del tiempo, el cual se muestra en la **Figura 8.4**, se aprecia claramente lo siguiente, aumento de 18 veces en la velocidad de polimerización en presencia de Bu₂NH (k_p^{app} con Bu₂NH= 7.38x10⁻⁵s⁻¹/ k_p^{app} (sin amina)= 4.1x10⁻⁶s⁻¹). En ambos casos se presentan correlaciones lineales, a partir de la primera hora de polimerización. Antes de la primera hora, en el intervalo de 0 a 1h, la pendiente de la recta es mucho mayor indicando que la velocidad de polimerización es mayor en este intervalo, es decir, que en los inicios de la polimerización se generó una alta concentración de radicales, para después disminuir y permanecer en una concentración estacionaria a lo largo de la polimerización.



Figura 8.4: Dependencia del ln([M]₀/[M]) en función del tiempo para la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con y sin Bu₂NH como co-catalizador [MMA]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM, [Bu₂NH]₀= 165mM.

Al analizar el comportamiento del $M_{n(exp)}$ en función del % conversión, **Figura 8.5**, observamos en general un crecimiento lineal con la conversión de monómero, pero con valores por arriba del $M_{n(calc)}$. La alta velocidad de polimerización en los primeros tiempo de reacción, seguramente fue como consecuencia de una alta concentración de radicales iniciantes (especies activas), los cuales terminaron prematuramente y por ende cambiaron la relación [M]₀/[I]₀ inicialmente puesta,^{[29],[30]} lo que ocasionó que los $M_{n(exp)}$'s sean mayores que los M_n 's_(calc).

La eficiencia del iniciador, se define como $f=M_{n(calc)}/M_{n(exp)}$ e indica el buen desempeño del iniciador en una polimerización. Una buena eficiencia es aquella que de un valor cercano a 1, en los dos casos observamos que la eficiencia oscila de un 0.59 a 0.90 (Tabla 8.2).

Por su parte los valores de IPD's obtenidos oscilan en un intervalo de 1.2 a 1.49 presentando curvas de GPC unimodal, Figuras 8.6 y 8.7.

Capítulo 8: Estudio de la Polimerización de MMA Vía ATRP, con el Complejo (3) como Catalizador



Figura 8.5: Dependencia del M_n e IPD en función del % de conversión, para la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con y sin Bu₂NH como co-catalizador [MMA]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM, [Bu₂NH]₀= 165mM.



Figura 8.6: Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP sin Bu₂NH como co-catalizador [MMA]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM.



Figura 8.7: Curvas de GPC normalizadas de la polimerización de MMA a 90°C vía ATRP con Bu₂NH como co-catalizador. [MMA]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM [Bu2NH]₀= 165mM.

8.3 Caracterización de PMMA obtenido vía ATRP por medio de ¹H-RMN.

En principio todos los PMMA's obtenidos por ATRP con el complejo (3) como catalizador poseen un átomo de halógeno como grupo funcional al final de la cadena polimérica, que puede convertirse en otro grupo funcional mediante una transformación química adecuada,^[31] ó bien este tipo de polímeros pueden servir como macro-iniciadores útiles para la formación de copolímeros en bloques por ATRP^[1,2].

Es por eso que se considera importante complementar la caracterización de los polímeros controlados obtenidos vía ATRP de los diferentes ensayos de polimerización, por medio de ¹H-RMN útil para demostrar la presencia de los grupos funcionales del iniciador y de esta manera deducir los pesos moleculares por RMN y compararlos con los obtenidos por GPC.

En las **Figuras 8.8 y 8.9** se muestran dos diferentes espectros de PMMA, con y sin Bu_2NH respectivamente. La presencia del bromo se evidencia por la pequeña señal en 2.5ppm, asignada a los metilenos en β al bromo.

La asignación de los CH₃ de la a unidad repetitiva es: (f) se observan como tres señales simples anchas de diferentes valores de integración, debido a la tacticidad, en 0.8, 0.95 y 1.2ppm, traslapándose los CH₃ (a, b y d), los CH₂ de la cadena principal (e) se observan como una señal ancha en 1.8ppm. Por su parte los (O-CH₃) de la cadena (g) se observan como señales anchas en 3.6ppm. Por último las señales de los grupos funcionales en los extremos α de las cadenas es: CH₂ (c), α al oxigeno del grupo ester se observa una señal ancha en 4.2ppm.

El grado de polimerización (DPn) fue calculado, como se explico en el *Capitulo 4*. Obteniendo valores en que concuerdan en buena medida con los obtenidos por GPC.



Espectro de 'H-RMN (CDCl₃, t.a) de PMMA obtenido via ATRP a 90°C sin amina [M 6.7M [Ru]₀= 17mM [EtBrP]₀= 33.8mM.



Figura 8.9: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a) de PMMA obtenido vía ATRP 90°C con $Bu_2NH [St]_0= 6.7M [Ru]_0= 17mM [EtBrP]_0= 33.8mM [Bu2NH]_0= 165mM.$

8.4 Conclusiones

De los dos estudios cinéticos discutidos en el presente capítulo consideramos que el sistema catalítico en estudio complejo (3), logra parcialmente la polimerización controlada vía de MMA, así por ejemplo se obtiene crecimiento lineal del $M_{n(exp)}$ con la conversión prácticamente para todos las dos polimerizaciones ensayadas, sin embargo en ambos casos con eficiencias de iniciación menores a uno. Presentando valores de IPD's estrechos en un intervalo de 1.20 a 1.49.

Un efecto muy marcado es el incremento en la velocidad de polimerización de 18 veces más en presencia de Bu₂NH como co-catalizador, lo que indica que al igual que en la polimerización de St en presencia de Bu₂NH, una nueva especie catalítica sea responsable del incremento en la velocidad de polimerización.

Ambas polimerizaciones fueron caracterizadas por una alta velocidad de polimerización en la primera hora de reacción indicando una alta concentración de radicales iniciantes (especies activas), los cuales terminaron prematuramente y por ende cambian la relación $[M]_0/[I]_0$ inicialmente puesta, lo que ocasiona que los $M_{n(exp)}$'s sean mayores que los M_n 's_{(calc).}

Por ultimo cabe resaltar que el PMMA obtenido vía ATRP, queda funcionalizado ω -Br terminal.

8.5 Referencias

¹ Matyjaszewski, K.; Xia, J. Chem. Rev. 2001, 101, 2921-2990.

² Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Chem. Rev. 2001, 101, 3689-3745.

³ Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules*, 1995, 28, 1721-1723.

⁴ Simal, F.; Delfosse, S.; Demonceau, A.; Noels, A.; Denk, K.; Kohl, F.; Weskamp, T.; Herrmann, W. Chem. Eur. J. 2002, 13, 3047-3052.

⁵ Simal, F.; Jan, D.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Spirlet, M.; Noels, A. Can. J. Chem. **2002**, 529-535.

⁶ Wang, J.; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem.Soc., 1995, 117, 5614-5615

⁷ Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1997, 30, 2216-2218.

⁸ Haddleton, D. M.; Jasieczek, C.B.; Hannon, M. J.; Shooter, A. J. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2190-2193.

⁹ Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigato, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6756-6761.

¹⁰ Moineau, G.; Minet, M.;Dubois, P.; Teyssié, P.; Senninger, T.; Jerome, R. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 27-35.

¹¹ Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4507-4510.

¹² Louis, J.; Grubbs, R. H. Chem. Commun. 2000, 1479-1480.

¹³ Chen, X-P; Qui, K-Y. Chem Comm., 1999, 233-234.

¹⁴ Lecomte, Ph.; Drapier, I.; Dubois, Ph.; Teyssié, Ph.; Jérome, R. *Macromolecules*, 1997, 30, 7631-7633.

¹⁵ Stoffelbach, F.; Haddleton, D.; Poli, R. J.Europan Polym. 2003, 39, 2099-2105.

¹⁶ Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1997, 30, 2216-2218.

¹⁷ Hamasaki, S.; Sawauchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2002, 40, 617-623.

¹⁸ Hamasaki, S.; Sawauchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2934-2940.

¹⁹ Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Polymer Preprints, 2002, 43 (2), 3-4.

²⁰ Wang, J.; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5614-5615.

²¹ Wang, J.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1995, 28, 7901-7910.

²² Haddleton, D.; Shooter, A. Polymer Preprints, 1997, 38 (1), 738-739.

²³ Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, 2001, 34, 4370-4374.

²⁴ Kamigaito M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 9994-9995.

²⁵ Hamasaki, S.; Sawauchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **2002**, 40, 617-623.

²⁶ Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5825-5829.

²⁷ López, R., S.; Torres, L., J. R. Resultados sin publicar CIQA.

²⁸ Tesis de Licenciatura; *Estudio de la actividad catalítica del compuesto TpRuCl(PPh₃)*₂ en la polimerización radicálica controlada. Ing. Alemán Isaac R. CIQA-CINVESTAV, 2005.

²⁹ Xue, L.; Agarwal, U. S.; Lemstra, P. *Macromolecules*, 2002, 35, 8650-8652.

³⁰ Fischer, H. Chem. Rev. 2001, 101, 3581-3610.

³¹ Garamszegi, L.; Doncel, C.; Carrot, G.; Nguyen, T.; Hilborn, J. Reactive and Functional Polymers 2002, 1-5.

<u>CAPÍTULO 9</u> <u>Aplicación del Sistema Catalítico (3) en la</u> <u>Obtención de Copolímero en Bloques</u> <u>PSt-b-PMAG</u>

9.1 Introducción

Hace algunas décadas la síntesis controlada de copolímeros estaba notablemente limitada a los proceso aniónicos y catiónicos, sin embargo el avance que se ha desarrollado en el área de la polimerización radicálica controlada ha sido de tal magnitud que a través de los diferentes métodos de polimerización, se han logrado obtener diferentes tipos de copolímeros como son: al azar, en bloque, en gradientes e injertados, que han sido especialmente usados como elastómeros termoplásticos, surfactantes no-iónicos, dispersantes, lubricantes, modificadores de viscosidad, aditivos especiales, entre otras aplicaciones.^[1]

Enfocándonos a la *copolimerización en bloque*, este tipo de copolimerización han presentado gran auge en la química y física macromolecular debido a la gran variedad de nuevas composiciones y arquitecturas que poseen, ATRP es un método que a demostrado ser eficaz para la obtención de este tipo de copolímeros debido a la gran tolerancia que presenta a la variedad de monómeros funcionalizados.^[2,3]

Los primeros copolímeros en bloque sintetizado vía ATRP fueron de PMA-*b*-PSt y PSt-*b*-PMA reportados por Matyjaszewski y colaboradores.^[2]

El copolímero poliestireno-*b*-polimetacrilato de glicidilo (PSt-*b*-PMAG), fue primeramente sintetizado por métodos aniónicos^[4] aunque el fragmento epóxico del

PMAG es susceptible de futuras transformaciones químicas, en particular a alcoholes que confieran propiedades hidrosoluble a los polímeros, hasta la fecha son pocos los estudios sobre la obtención de copolímeros que contienen PMAG vía ATRP, Matyjaszewski y colaboradores^[5] reportaron la homopolimerización del MAG a 90°C, usando como sistema catalítico CuBr/bPy, años más tarde Krishnan R. y colaboradores^[6] reportaron la obtención del PMAG vía ATRP usando CuBr/ *N*-(*n*-propil)-2-piridinilmetilamina en difenileter a temperatura ambiente.

Con base en lo anterior se propuso la obtención del copolímero PSt-*b*-PMAG, usando el sistema catalítico en estudio Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (3)/Bu₂NH, partiendo de un macro-iniciador de PSt obtenido previamente durante los estudios de la homopolimerización con el complejo (3).

9.2 Obtención de copolímero PSt-b-PMAG vía ATRP.

Con la intención de probar la acción del catalizador (3) en la síntesis de copolímeros en bloque, se procedió a probar la obtención del copolímero de PSt-b-PMAG, a partir de un macro-iniciador de PSt.

Las condiciones de reacción empleadas se muestran en el esquema de reacción en la Figura 9.1.



Figura 9.1: Esquema de reacción de copolimerización del PSt-b-PMAG vía ATRP.

La reacción de copolimerización fue llevada a cabo bajo las condiciones de schlenk tal como se describen en la parte experimental *Capitulo 3*.

9.2.1 Caracterización del macro-iniciador

Iniciamos con la caracterización del macro-iniciador. En la Figura 9.2, se presenta el espectro de ¹H-RMN del PSt obtenido vía ATRP ([St]₀= 6.6M [Ru]₀= 16.5mM [EtBrP]₀= 33mM [Et₂NH]₀= 165mM a 90°C, *ver Capitulo 4*), con su correspondiente asignación. El polímero tiene un $M_{nexp(GPC)}$ =10579 que concuerda con el obtenido por ¹H-RMN $Mn_{(exp)(RMN)}$ =11621 y con un valor de IPD =1.15.



Figura 9.2: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃) del macro-iniciador PSt funcionalizado con Br de M_n = 10579, IPD= 1.15.

9.2.2 Síntesis y caracterización del copolímero en bloques PSt-b-PMAG.

Una vez caracterizado el macro-iniciador se realizo la copolimerización, como se describió en la Figura 9.1.

La reacción de copolimerización se detuvo después de 2h de reacción, el producto de reacción fue precipitado en MeOH industrial, determinando un 40 % de conversión de monómero por gravimetría. Una consideración importante en la obtención de copolímeros en bloque es la separación de los homopolímeros del PSt y del PMAG, que se hallan podido formar,^[7] así que el copolímero obtenido fue sometido a una reprecipitación selectiva, usando como disolventes éter/ tolueno.

El $M_{n(exp)}$ fue determinado por GPC empleando detector de ultravioleta (UV) y detector de índice de refracción (IR), con estándares de PMMA.

Por ambos detectores los resultados obtenidos fueron muy parecidos $M_{n(exp)UV}$ =27,298 y $M_{n(exp)IR}$ = 20,147 y que además coinciden con el $M_{n(teo)}$ = 21939 presentando un valor de IPD de 2.04 con IR y 2.08 con UV.

La coincidencia de los M_n 's por UV e IR demuestran que efectivamente tenemos un copolímero en bloques es decir que están presentes los polímeros (**Figura 9.3**). La determinación de $M_{n(exp)}$, por GPC empleando detector de UV nos da información acerca de los grupos cromóforos que están presentes en el polímero en este caso el bloque de PSt, si en un momento dado no existiría este bloque de PSt el detector no daría señal, sin embargo toma en cuenta toda la molécula para determinar su M_n y empleando detector de IR (índice de reflexión), nos dan información de toda la molécula.



Figura 9.3: Cromatógramas del copolímero PSt-b-PMAG obtenidos por diferentes detectores UV e IR.

La composición molar de copolímero se determinó por ¹H-RMN, en la **Figura 9.4** se muestra el espectro de ¹H-RMN correspondiente, obteniendo un 36.7% de PSt y 63.3% de PMAG, es importante remarcar que el anillo epóxico del bloque del PMAG, permanece intacto durante la reacción de polimerización, debido a que las relaciones de integración de las señales respectivas son las esperadas teóricamente.

La asignación de las señales respectivas a la estructura química del copolímero es la siguiente: se observa los CH₂ y CH₃ (**a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f**) de la cadena principal entre 0.8 y 2.3ppm, las señales correspondientes al fragmento del iniciador (**a**, **b** y **c**) quedan traslapadas por las señales del CH₂ (**e**) y del CH₃ (**f**) de la cadenas principal, se observan los CH₂ del epóxido (**i**) los cuales son diaesterotópicos en 3.3ppm la señal del CH (**h**) en 3.8 y 4.3ppm, dos señales simples asignadas al CH₂ α al oxigenó (**g**), los cuales también son diasterotópicos y finalmente entre 6.3 a 7.4ppm los protones aromáticos (**Ph**) del fragmento del poliestireno. Esta asignación se realizó basándose en dos experimentos de segunda dimensión COSY y HETCOR Figura 9.5.



Figura 9.4: Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a.) copolímero PSt-*b*-PMAG vía ATRP.


Figura 9.5: Espectro HETCOR (CDCl₃, t.a) del copolímero PSt -b-PMAG obtenido vía ATRP a 70°C.

Se recurrió también a la caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), donde se registra la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura, esta técnica es útil para :

- a) Diferenciar entre mezclas de polímeros y copolímeros
- b) Determinación del grado de cristalinidad
- c) Identificación de polímero por su temperatura de fusión ó temperatura de transición vítrea.
- d) Entre otras.

El copolímero PSt-*b*-PMAG, fue analizado por DSC obteniendo el termograma mostrado en la **Figura 9.6**, donde se observan cambios en las transiciones en 79 y en 99°C, para comprobar que se obtuvo dicho copolímero se realizó una serie se corridas en el DSC de los correspondientes bloques: el PMAG presentó una Tg = 61 (**Figura 9.7**) y el PSt una Tg= 102 (**Figura 9.8**). El desplazamiento de las Tg, puede ser indicativo de un copolímero en bloques. Las condiciones que se emplearon para llevar a cabo las mediciones de DSC son: una velocidad de calentamiento: 20°C/min con un rango de temperatura de 0 a 150°C, empleando 1^{er} y 2^{do}calentamiento.



Figura 9.6: Termograma del copolímero PSt-b-PMAG obtenido vía ATRP.

Para descartar una mezcla de homopolímeros se analizó por DSC, cada uno de los componentes del copolímero por separado PSt y PMAG, (Figuras 9.7 y 9.8) respectivamente, además se comprobó mediante el termograma mostrado en la Figura 9.9 de la mezcla física de PSt 36% con PMAG 64%, observando claramente la diferencia en el termograma de la mezcla física las temperaturas de transiciones permanecieron muy similar es a la de los homopolímeros, en contraste en el termograma del copolímero en bloque se observa el cambio de las mismas, debido a las interacciones químicas que están presentes en los bloques del copolímero.



Figura 9.7: Termograma del PSt con M_n= 10579, IPD= 1.17 obtenido vía ATRP.



Figura 9.8: Termograma del PMAG M_n= 14232 IPD= 1.26 obtenido vía ATRP.



Figura 9.9: Termograma del la mezcla física de 36% PSt y 64% PMAG.

Cabe resaltar que los homopolímeros correspondientes del copolímero PSt-*b*-PMAG, fueron también analizados por IR donde se observó básicamente las mismas bandas que se obtuvieron en el copolímero, lo que indica que los grupos funcionales permanecen intactos, después de haber obtenido el copolímero en bloque.

9.3 Conclusiones

En esta última sección del trabajo doctoral, el objetivo fue la obtención de un copolímero en bloques PSt-*b*-PMAG vía ATRP empleando el complejo organometálico *(3)* en estudio, así mismo el empleo de un macro-iniciador obtenido vía ATRP, con el mismo sistema catalítico. Los resultados obtenidos nos demuestran que efectivamente se logró la obtención de un copolímero en bloque PSt-*b*-PMAG, sin embargo con un valor de IPD muy amplio.

No obstante consideramos que estos resultados son importantes para continuar en esta línea de investigación ya que es la primera vez que se estudia el complejo (3), en un estudio de copolimerización de esta índole.

9.4 Referencias

¹ Matyjaszewski, K. Polymeric Materials: Sci., & Energineering, 2001, 84, 52-53.

² Matyjaszewski, K.; Xia, J. Chem. Rev., 2001, 101, 2921-2990.

³ Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Chem. Rev., 2001, 101, 3689-3745.

⁴ Hild, G.; Lamps, J. P. Polymer, 1998, 39, 2637-2649.

⁵ Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Jasieczek, C. B. Macromol. Chem. Phys. 1997, 198, 4011.

⁶ Krishnan, R.; Srinivasan, K. Macromolecules, 2003, 36, 1769-1771.

⁷ Debuigne, A.; Caille, J. R.; Willwt, N.; Jerome, R. Macromolecule, 2005, ASAP Article.

<u>CAPÍTULO 10</u>

Conclusiones Generales

10.1 Conclusiones

- Se estudio por vez primera la actividad catalítica del complejo organometálico Cp*RuCl(η²-CH₂=CHCN)(PPh₃) (3), en la polimerización radicálica controlada por transferencia de átomo (ATRP) de diferentes monómeros vinílicos, con y sin aminas como co-catalizadores.
- El complejo (3), actuó eficientemente como catalizador en ATRP de St, presentando una velocidad de polimerización moderada con excelente control de polimerización, como lo evidencian los estrechos valores de índice de polidispersidad obtenidos, oscilando entre de 1.04 a 1.07, se resalta el hecho de que la temperatura de polimerización fue de 90°C que para polimerizar St vía radicales libres se considera una temperatura relativamente baja.
- Se destaca que el control obtenido en la polimerización de St fue de los mejores logrados y reportados en la literatura.

- La polimerización en presencia de aminas alifáticas, en particular las secundarias Et₂NH y Bu₂NH, provocan un incremento de aproximadamente 9.6 veces sobre la velocidad de polimerización, prácticamente sin perdida en el control de la polimerización.
- Todos los poliestirenos obtenidos vía ATRP con y sin aminas sin co-catalizadores, presentaron la funcionalidad ω-Br de la cadenas poliméricas, lo que demuestra que el mecanismo de iniciación/propagación propuesto en ATRP realmente ocurre. Estos polímeros pueden ser útiles como macro-iniciadores en la preparación de un copolímero en bloque determinado.
- Se estudió el efecto de la temperatura en la velocidad de polimerización de St catalizada en el complejo (3) observando que la velocidad se incrementa con el aumento de la temperatura. Se encontró que a 90°C fue la temperatura óptima para obtener PSt bien controlado en términos de crecimiento lineal de M_n y estrechos valores de IPD.
- Se estudió el efecto de la concentración de catalizador en la velocidad de polimerización de St catalizada por complejo (3), encontrando que la velocidad de polimerización se incrementa al aumentar la concentración de catalizador. Se encontró que la concentración de catalizador optima para lograr un buen control en la polimerización fue de [Ru]₀ = 16.5mM.
- Se estudió el efecto de la concentración del co-catalizador en la velocidad de polimerización de St catalizada por complejo (3), encontrando que esta se incrementa conforme aumenta la concentración, la concentración óptima de cocatalizador fue de [Bu₂NH]=165mM.
- Se encontró que el complejo (3) sufre de reacciones laterales (como sustitución de los ligantes PPh₃ y CH=CH₂CN) a lo largo de la polimerización. Dentro de las especies detectadas están: Cp*Ru(Ar)⁺Cl⁻,(Ar= C₆D₆, C₆D₅CH₃, St, C₆H₆) (6), Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2), Cp*RuCl(O₂)(PPh₃) (8). A pesar de estas reacciones laterales, siempre queda complejo (3) en el medio para promover la activación y desactivación de los radicales propagantes.
- Se demostró que el complejo Cp*Ru((η⁶-C₆D₆)⁺Cl⁻ (6), no tiene actividad catalítica en ATRP de St.
- Se demostró que el complejo Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2) tiene actividad catalítica en la polimerización de St pero con mucho menor actividad que el complejo (3).

- Se encontró que las reacciones laterales de (3) en la polimerizaciones de St, están presentes con y sin amina como co-catalizador. De hecho se tuvo evidencia indirecta por la integración de las señales en el espectro de ³¹P-RMN, de la formación de nuevas especies de Rutenio con nitrógeno coordinado.
- Se demostró que el complejo paramagnético Cp*RuCl₂(PPh₃) (7) no presenta actividad catalítica en la polimerización de St vía ATRP.
- Se encontró que el complejo (3) es activo a la adición tipo Kharasch del EtBrP al St, con y sin Et₂NH. Se logro aislar y caracterizar el correspondiente producto de adición.
- Se estudió la polimerización de monómeros estirénicos sustituidos con grupos electro-atractores y electro-donadores. Encontrándose que las velocidades de polimerización fueron mayores para los estirenos sustituídos con grupos electroatractores respecto al St menores con los estirenos sustituídos con grupos electrodonadores.
- > Se encontró que la polimerización del 4-Cl-St, sigue un comportamiento bien controlado en términos de M_n y estrechos valores de IPD's, además presentó una alta velocidad de polimerización, de las mayores observadas respecto a otros sistemas catalíticos reportado en la literatura.
- Se encontró que la polimerización del 4-Me-St, sigue un comportamiento bien controlado en términos de M_n y estrechos valores de IPD's, aunque la velocidad de polimerización fue relativamente lenta.
- Se estudió por vez primera la actividad catalítica del complejo (3) en la polimerización de MMA vía ATRP, con y sin Bu₂NH. Esta polimerización estuvo caracterizada por un intervalo de velocidad alta de 0 a 1h, para después disminuir y seguir con una velocidad constante de polimerización, con y sin Bu₂NH. El control de la polimerización se puede considerara bueno, ya que el M_{n(exp)} crece linealmente con la conversión y los IPD fueron estrechos en el intervalo (1.20 a 1.40), sin embargo la eficiencia del iniciador fue 0.5 muy probablemente ocasionada por la alta concentración de radicales. La velocidad de polimerización en presencia de Bu₂NH se incrementó casi 18 veces, mayor que en la polimerización de St, se piensa que este incremento en la velocidad fue ocasionado por la formación *in situ* de nuevas especies catalíticas.

Se utilizó el sistema catalítico (3) y un PSt, funcionalizado ω-Br, para la síntesis del copolímero en bloque PSt-b-PMAG. El análisis del material obtenido demostró la eficiencia del método para la obtención de copolímero en bloque.

10.2 Propuesta de Trabajo Futuro

Para obtener un estudio más completo del complejo Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (3), y mejorar su desempeño en la polimerización radicálica vía ATRP, se plantean las siguientes actividades en el marco de futuros trabajos de investigación:

- Completar el estudio de ATRP en presencia de Al(O-i-Pr)₃ como cocatalizador de St.
- Realizar el estudio de ATRP con y sin amina como co-catalizador, usando otro tipo de iniciadores
- Explorar el área de aplicación de los polímeros funcionalizados obtenidos en el presente trabajo, en la síntesis de nuevos copolímeros obtenidos vía ATRP.
- Continuar estudiando la reactividad del complejo Cp*RuCl(η²-CH₂=CHCN)(PPh₃) (3) con diferente tipo de aminas.