

Centro de Investigación en Química Aplicada

TESIS

Catalizadores de Rutenio conteniendo Grupos Perfluorados para la Polimerización Radicálica Controlada de Estireno.

Presentada por:

Claudia Patricia Rosales Velázquez

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dr. José Román Torres Lubián

Dr. Enrique Saldívar Guerra

Saltillo, Coahuila

Agosto 2010

INDICE

INDICE	i
Resumen	1
CAPITUL	D 1 Antecedentes
1.1 Po	limerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)4
1.2 Ge	neralidades4
1.2.1	Monómeros5
1.2.2	Iniciadores5
1.2.3	Complejos organometálicos (Catalizadores)6
1.2.4	Disolventes
1.2.5	Temperatura y tiempo de reacción11
1.3 Sis	temas de iniciación de una reacción de ATRP12
1.3.1	ATRP normal12
1.3.2	ATRP inversa
1.3.3	ATRP Simultanea e Inversa e Iniciación Normal (SR&NI)15
1.3.4	Regeneración continua del activador (ICAR)17
1.3.5	Activadores generados por transferencia de electrón (AGET)18
1.3.6	Activadores regenerados por la transferencia de electrón (ARGET)19
1.3.7	Diferencias/ventajas de cada uno de los sistemas19
1.4 Me	ecanismo de ATRP20
1.4.1	Velocidad de polimerización
1.4.2	Efecto del radical persistente en ATRP23
1.5 Po	limerización en scCO ₂ 23
1.6 Co	polímeros26
1.6.1	Copolímeros en bloques

1.6.2 Copolímeros conteniendo fragmentos fluorados27
CAPITULO 2 Justificación de la Tesis
2.1 Justificación
2.2 Hipótesis
2.3 Objetivo general
2.3.1 Objetivos particulares:
CAPITULO 3 Desarrollo Experimental
3.1 Técnicas de laboratorio, reactivos de partida, equipos e instrumental empleados32
3.2 Sustancias y reactivos
3.3 Instrumentación
3.3.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)
3.3.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)
3.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
3.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)
3.3.5 Análisis Elemental
3.4 Síntesis del dicloro(η^5 -pentametilciclopentadienil)-rutenio (III) [Cp*RuCl ₂] _n (1)34
3.5 Síntesis del "tetra [cloro(η ⁵ -pentametil-ciclopentadienil)rutenio(II)]". [Cp*RuCl] ₄ (2).35
3.6 Síntesis del di cloro (η ⁵⁻ pentametil-ciclopentadienil)(fenilbis-[4-
(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)fenil]fosfina) rutenio (III) Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H ₄ -
$(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_2Ph(3)$
3.7 Estudio de la cinética de polimerización de estireno en tolueno, catalizada por
$Cp*RuCl_2P[4-C_6H_4-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_2Ph (3)37$
3.8 Homopolimerización de estireno en scCO ₂ catalizada con Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H ₄ -
$(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_2Ph(3)$
3.9 Estudio de la cinética de polimerización vía ATRP inversa de estireno catalizada por Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph (3) monitoreadas por ³¹ P-RMN y ¹ H39

3.10 Síntesis del cloro (η ⁵⁻ pentametil-ciclopentadienil) <i>bis</i> (fenilbis-[4-
(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)fenil]fosfina) rutenio (II) Cp*RuCl(P[4-C ₆ H ₄ -
(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph) ₂ (4)
3.11 Estudio de la cinética de polimerización vía ATRP de estireno catalizada con
$Cp*RuCl(P[4-C_6H_4-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3]_2Ph)_2$ (4), monitoreada por ¹ H y ³¹ P-RMN40
3.12 Síntesis de bis(trifenilfosfina) cloro (η ⁵ -pentametilciclopentadienil) rutenio(II)
Cp*RuCl(PPh ₃) ₂ .(5)
3.13 Síntesis del homopolimero de St en tolueno catalizada por Cp*RuCl(PPh ₃) ₂ (5)41
3.14 Síntesis del copolímero en bloques Poliestireno- <i>b</i> -3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8
tridecafluorooctilmetacrilato, (PSt-b-PTDFMA) en solución vía ATRP42
3.15 Medición del coeficiente de partición del complejo (3)43
3.16 Cuantificación del compuesto $[Cp*Ru(\eta^6-C_6H_8)]^+Cl^-(8)$ 44
CAPITULO 4 Resultados y Discusiones
4.1 Síntesis y caracterización del compuesto Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H4 (CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph (3)
4.1.1 Determinación del coeficiente de partición51
4.2 Síntesis y caracterización del compuesto Cp*RuCl(P[4-C ₆ H ₄ (CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃)] ₂ -Ph) ₂
(4)
4.3 Estudio de la actividad catalítica del compuesto Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H ₄ -
(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph (3) en la polimerización de St vía ATRP inversa55
4.4 Análisis de Grupos funcionales en los extremos de las cadenas y del Peso molecular
obtenido por ¹ H-RMN en los PSt obtenidos vía ATRP inversa con el complejo
$Cp*RuCl_2P[4-C_6H_4-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)]_2Ph(3)$
4.5 Homopolimerización de estireno en scCO ₂ 70
4.6 Estudio de la cinética de polimerización de St en tolueno, catalizada por Cp*RuCl (P[4-
$C_{6}H_{4}-(CH_{2})_{2}(CF_{2})_{5}CF_{3}]_{2}Ph)_{2}$ (4) monitoreada por ³¹ P-RMN y ¹ H RMN

4.7 Síntesis del copolímero en bloques Poliestireno- <i>b</i> -3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8	
tridecafluorooctilmetacrilato, PSt-b-PTDFMA	
Conclusiones	
Referencias	

Esquemas

Esquema 1-1 Compuestos de rutenio reportados como catalizadores activos en ATRP	10
Esquema1-2 Ciclo catalítico de ATRP	13
Esquema 1-3 Mecanismo por ATRP inversa	14
E squema1-4 Mecanismo de SR&NI	16
Esquema1-5 Iniciadores para la regeneración continúa del activador	17
Esquema1-6 SR & NI y AGET	18
Esquema1-7 Reacciones elementales en la polimerización por ATRP.	21
Esquema1-8 Distribución de carga para varias interacciones moleculares	25
Esquema1-9 Estructuras de algunos polímeros solubles en scCO ₂ , a) Oxido de perfluoropolipropileno, b)	
Polidimetilsiloxano, c) R=H oxido de polietileno, R=CH3 oxido de propileno, R=CH2CH3 oxido de	:
polibuteno, d) Poli(propilen eter carbonato)	25

$\label{eq:squema-s-1} Estequiometria \ de \ la \ síntesis \ de \ dicloro(\eta^5-pentametilciclopentadienil)-rutenio(III).$	35
Esquema 3-2 Estequiometria de la síntesis de "tetra [cloro(n ⁵ pentametilciclopentadienil) rutenio(II)]"	36
Esquema 3-3 Estequiometria de la síntesis de Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph (3)	37
Esquema 3-4 Estequiometria de la polimerización de St con Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph (3)	38
Esquema 3-5. Estequiometria de la síntesis de Cp*RuCl(P[4-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph) ₂ (4)	40
Esquema 3-6 Estequiometria de la síntesis de Cp*RuCl(PPh ₃) ₂ .(5)	41
Esquema 3-7 Estequiometria de la síntesis del homoplolimero de de St con Cp*RuCl(PPh ₃) ₂ (5) como	
catalizador	42
Esquema 3-8 Estequiometria de la síntesis del copolímero en bloques PSt- <i>b</i> -PTDFMA	43

Figuras

Figura 4-1 ³¹ P-RMN (300 MHz, CDCl ₃ t.a.) del Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph (3)
Figura 4-2 ¹ H-RMN (300 MHZ, CDCl ₃ 40°C) de Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph (3)49
Figura 4-3 Infrarrojo (CDCl ₃) del Cp*RuCl ₂ P[4-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph (3)50
Figura 4- 4 Termograma de DSC para el complejo (3)
Figura 4-5 Fotografía del sistema bifásico (tolueno/PFMCH) a 25C y del monofásico a 110 C. El complejo (3)
es soluble en tolueno e insoluble en el PFMCH52
Figura 4-6 ³¹ P-RMN (300 MHz, C ₆ D ₆ t.a.) de Cp*RuCl(P[4-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph) ₂ (4)
Figura 4-7 ¹ H-RMN (300 MHz, C ₆ D ₆ t.a.) de Cp*RuCl(P[4-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃] ₂ Ph) ₂ (4)54
Figura 4-8 Dependencia de la conversión respecto al tiempo en la polimerización de St vía ATRP inversa en
tolueno a 90 °C con 3 como catalizador. [St] ₀ =6.7 M, [3] ₀ =16.9 mM, [AIBN] ₀ =16.9 mM [Zn] ₀ =33.9
mM y [PPh bis] ₀ =16.9 mM
Figura 4-9 Grafica semilogaritmica de la polimerización de St vía ATRP inversa a 90 °C con 3 como
catalizador. [St] ₀ =6.7 M, [3] ₀ =16.9 mM, [AIBN] ₀ =16.9 mM [Zn] ₀ =33.9 mM y [PPh bis] ₀ =16.9 mM.
Figura 4-10 Propuesta de reducción del complejo 3 al complejo 4, con Zn como agente reductor y PPh bis como
ligante libre
Figura 4-11 Dependencia del Mn en función de la conversión de monómero en la polimerización de St vía ATRP
inversa a 90 °C con el complejo 3 como catalizador. [St] ₀ =6.7 M, [3] ₀ =16.9 mM, [AIBN] ₀ =16.9 mM
[Zn] ₀ =33.9 mM y [PPh bis] ₀ =16.9 mM
Figura 4-12 ³¹ P-RMN (300 MHz) obtenidos a diferentes tiempos de reacción de polimerización vía ATRP
inversa en solución de C ₆ D ₆ . [St] ₀ =2.4 M, [AIBN] ₀ = 17.2mM, [3] ₀ = 17.2 mM. Primer espectro sin
calentamiento los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados
a 90 °C
Figura 4-13 ¹ H-RMN (300 Mz) obtenidos a diferentes tiempos de reacción de polimerización vía ATRP inversa
en solución de C ₆ D ₆ , [St] ₀ =2.4 M, [AIBN] ₀ =17.2mM, [3] ₀ =17.2 Mm. Primer espectro sin
calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos
indicados a 90°C. *=Señales no identificados62
Figura 4-14 Dependencia de la conversión respecto al tiempo en la polimerización de St vía ATRP inversa a 90
⁰ C con el complejo 3 como catalizador variando la concentración de iniciador AIBN. [St] ₀ =6.7 M,
[3] ₀ =16.9 mM, [AIBN] ₀ =25, 16.9, 8.4 mM
Figura 4-15 Dependencia del Mn en la polimerización de St vía ATRP inversa a 90 °C variando la
concentración de iniciador AIBN con el complejo 3 como catalizador. [St] ₀ =6.7 M, [3] ₀ =16.9 mM,
$[AIBN]_0=25, 16.9, 8.4 \text{ mM}. \text{ Los } M_{n(th)}$ fueron obtenidos con la ecuación 4-5 un 0 y un 100 % de
conversión 64

Figura 4-16 Dependencia del índice de polidispersidad (M_w/M_n) en función de la conversión del monómero en la
polimerización de St vía ATRP inversa. [St] ₀ =6.7 M, [3] ₀ =16.9 mM, [AIBN] ₀ =16.9 mM [Zn] ₀ =33.9
mM y [PPh bis] ₀ =16.9 mM65
Figura 4-17 GPC de PSt obtenido en la polimerización de St vía ATRP inversa a) en tolueno b) en tolueno con
Zn c) en tolueno con Zn y PPh bis y d) en hexano con Zn a 90 °C. [St] ₀ =6.7 M, [3] ₀ =16.9 mM,
[AIBN] ₀ =16.9 mM [Zn] ₀ =33.9 mM y [PPh bis] ₀ =16.9 mM66
Figura 4-18 ¹ H-RMN (300 MHz, CDCl ₃ , t.a.) de PSt obtenido al 37.7 % de conversión con el catalizador 3.
Asignación de las señales correspondientes a los grupos funcionales en los extremos68
Figura 4- 19 ¹ H-RMN (300 MHz, CDCl ₃ , t.a.) de PSt obtenido vía ATRP inversa en scCO ₂ 71
Figura 4- 20 ¹³ C-RMN (500 MHz, CDCl ₃ , t.a.) de PSt obtenido vía ATRP inversa en scCO ₂ 72
Figura 4- 21 HETCOR (ampliacion de la zona alifatica) del PSt obtenido vía ATRP inversa en scCO ₂ 73
Figura 4- 22 GPC de PSt obtenido vía ATRP inversa con 3 en scCO ₂
Figura 4-23 Infrarrojo (CDCl ₃) de PSt obtenido vía ATRP en scCO ₂ 74
Figura 4-24 ³¹ P-RMN obtenidos a diferentes tiempos en la polimerización de St por ATRP, en solución de C ₆ D ₆
[St] ₀ =3.9 M, [EtBrP] ₀ = 27.2mM, [4] ₀ = 13.7 mM. Primer espectro sin calentamiento. Los siguientes
espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90 °C75
Figura 4-25 ¹ H-RMN obtenidos a diferentes tiempos en la polimerización de St por ATRP, en solución de C ₆ D ₆
[St] ₀ =3.9 M, [EtBrP] ₀ = 27.2mM, [4] ₀ = 13.7 mM. Primer espectro sin calentamiento. Los siguientes
espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90 °C. El porcentaje
mostrado es referente a la conversión del PSt76
Figura 4-26 ³¹ P-RMN obtenidos a diferentes tiempos en la polimerización de St por ATRP-ICAR, en solución de
C ₆ D ₆ [St] ₀ =3.9 M, [EtBrP] ₀ = 27.2mM, [4] ₀ = 13.7 mM [AIBN] ₀ =2.7 mM. Primer espectro sin
calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos
calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C. Figura 4-27 ¹H-RMN obtenidos a diferentes tiempos en la polimerización de St por ATRP, en solución de C₆D₆
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C. Figura 4-27 ¹H-RMN obtenidos a diferentes tiempos en la polimerización de St por ATRP, en solución de C₆D₆ [St]₀=3.9 M, [EtBrP]₀= 27.2mM, [4]₀= 13.7 Mm [AIBN]₀ =2.7mM, Primer espectro sin
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C
 calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C

Figura 4- 33 Infrarrojo (CDCl ₃) del copolímero PSt-b-P(TDFMA)	85
Figura 4- 34 Termograma de DSC del PS- <i>co</i> -PTDFMA	86

Abreviaturas

f:

AIBN: Azobisisobutilnitrilo
AGET: Activadores generados por transferencia de electrón
ARGET: Activadores regenerados por la transferencia de electrón
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
CRP: Polimerización radicálica controlada
DMF: Dimetilformamida
DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry)
DPn: Grado de polimerización promedio
PRE: Efecto del radical persistente
<i>f</i> : Eficiencia del iniciador
EtBrPr: 2-Bromo propionato de Etilo
g: Gramos
GPC: Cromatografía de Permeación en Gel
h: Hora
ICAR: Regeneración continúa del activador
IPD: Índice de polidispersidad, M _w /M _n
kact: Constantes de activación (mol/seg)
kdesact: Constantes de desactivación (mol/seg)
\mathbf{k}_{eq} : Constante de equilibrio
k_p^{app} : Constante aparente de velocidad de polimerización (seg ⁻¹)
k _p : Constante de velocidad de propagación (mol/seg)
kt: Constante de terminación (mol/seg)
<pre>ln([M]0/[M]): Logaritmo natural de la relación entre la concentración inicial de monómero respecto la concentración de un monómero a tiempo dado M: Molaridad (mol/L)</pre>

MMA: Metacrilato de metilo

- [M]: Concentración de monómero
- [M]₀: Concentración inicial de monómero
- M_n: Peso molecular promedio en número
- Mn(GPC): Peso molecular promedio en número, por GPC
- M_{n(th)}: Peso molecular promedio en número, teórico ó calculado
- Mtⁿ/L: Complejo metálico en su estado de oxidación (n+1)
- Mtⁿ⁺¹/L: Complejo metálico en su estado de oxidación (n+1)
- M_w: Peso molecular promedio en peso
- PSt: Poliestireno
- **P**_n:: Radicales propagantes
- R-X: Especie durmiente
- RAFT: Polimerización por Transferencia de Adición-Fragmentación Reversible
- RMN¹H: Resonancia Magnética Nuclear de Protón
- RMN ¹³C: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
- RMN ³¹P: Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31
- St: Estireno
- SR&NI: Simultanea e Inversa e Iniciación Normal
- ta: Temperatura ambiente
- V_p: Velocidad de polimerización (L mol/seg)

Resumen

En este trabajo de tesis se reporta la síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica en la polimerización de estireno de dos nuevos complejos organometálicos de estructura medio sándwich con fosfinas aril perfluoradas; Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (**3**) y Cp*RuCl(P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)]₂Ph)₂ (**4**) (Cp* = η^5 -C₅Me₅). El complejo **3** se sintetizó eficientemente con un rendimiento del 65% a partir de la reacción de coordinación de ligante entre [Cp*RuCl₂]_n (**1**) y la fosfina perfluorada P(4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂Ph. La caracterización espectroscópica por ¹H-RMN del complejo **3** demostró su naturaleza paramagnética pues los desplazamientos químicos se observaron en una amplia ventana espectral (de 26 a 0 ppm) debido a la interacción de los núcleos de hidrógenos con el electrón desapareado de la molécula (interacción hiperfina). La caracterización de **3** se completó con IR y análisis elemental.

El complejo **4** se sintetizó a partir de una reacción de coordinación de ligante entre $[Cp*RuCl]_4$ y la fosfina perfluorada P(4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂Ph obteniendo un bajo rendimiento del orden del 40% debido a problemas de purificación. La caracterización espectroscópica de **4** por ¹H y ³¹P-RMN demostró su naturaleza diamagnética.

Se estudió la actividad catalítica de **3** en la polimerización de estireno a 90°C por ATRP inversa, en tolueno y hexano como disolventes y AIBN como iniciador. La cinética de polimerización mostró que ésta procedió bajo los criterios de una polimerización radicálica controlada, pues los pesos moleculares crecieron linealmente con la conversión de monómero y los índices de polidispersidad obtenidos fueron estrechos, fluctuando entre los valores 1.15 a 1.18. No obstante, se detectó desviación del crecimiento de los M_n (GPC) respecto a los pesos moleculares teóricos, atribuyendo esta desviación a la reacción de terminación bimolecular que sufren los radicales 2-ciano-2-propilo provenientes del AIBN en un 21 %, determinado por un estudio de control seguido por ¹H-RMN. Los análisis de los grupos funcionales en los extremos de las cadenas revelaron que están en un 60%, valor muy bajo para un proceso controlado.

También se realizaron pruebas de la polimerización de estireno vía ATRP inversa con el complejo **3** como catalizador y AIBN como iniciador, en una celda de alta presión, usando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como medio de reacción (scCO₂) a una temperatura de 90°C y una presión de 3200 psi. Bajo estas condiciones se observó la formación de poliestireno en bajo rendimiento, sólo un 5% fue aislado después de 48 h de reacción. El PSt aislado mostró tener un M_n (GPC)=9183 y un IPD=1.6, la caracterización por RMN mostró que las cadenas poliméricas fueron iniciadas y propagadas por el mecanismo de ATRP inversa, pues el polímero se encuentra funcionalizado en los extremos de las cadenas con los fragmentos del AIBN, sin embargo el valor obtenido de la funcionalización fue del 62 %, valor que se encuentra por debajo a los esperados para un proceso controlado.

Respecto al complejo de Ru (II) (4) se llevaron a cabo reacciones de polimerización a nivel de tubo de RMN en la polimerización de estireno por ATRP normal y ATRP-ICAR con EtBrP como iniciador, el comportamiento del catalizador fue monitoreado mediante ³¹P-RMN y ¹H-RMN a diferentes tiempos.

Se realizó la síntesis del copolímero en bloques Poli(estireno-b-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 tridecafluorooctilmetacrilato) (PSt-b-PTDFMA) (7) mediante ATRP-ICAR con el complejo Cp*RuCl(PPh₃)₂ (5). El copolímero se obtuvo eficientemente con una conversión del 76.5 % y una composición molar de 82.8 % de PSt y 17.2 % de PTDFMA. El DSC de este copolímero mostró una transición en 92.4 asignada al bloque PSt, la Tg del bloque PTDFMA no se observó posiblemente debido al bajo contenido del bloque. El copolímero 7 fue de interés sintetizarlo pues se deseaba utilizarlo como emulsificante en la polimerización de St en scCO₂, sin embargo no se realizaron las pruebas por falta de tiempo.

CAPITULO 1

Antecedentes

1.1 Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)

La polimerización por ATRP es un método novedoso, publicado en el año de 1995 por los grupos de Krzysztof Matyjaszewski¹ y Mitsuo Sawamoto² de manera independiente empleando diferentes sistemas catalíticos, basado en complejos Cu (I) y Ru (II) respectivamente. El proceso de ATRP es un método de polimerización radicálica controlada mediado por la presencia de compuestos de coordinación u organometálicos generalmente en bajos estados de oxidación.

Su nombre proviene del paso de reacción en el cual ocurre la transferencia del átomo (generalmente un halógeno) hacia el complejo metálico, este paso de reacción es clave y es el responsable del crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas. La polimerización por ATRP tiene una reacción antecesora que es la reacción de adición por transferencia de átomo (ATRA), en la cual se da la formación selectiva de aductos 1:1 de haluros de alquilo y alquenos, catalizadas por complejos de metales de transición³. A su vez, la reacción de ATRA es una modificación de la reacción de adición de Kharasch, la cual generalmente ocurre en presencia de luz o con iniciadores radicálicos convencionales. La polimerización vía ATRP fue desarrollada por el diseño de un catalizador adecuado, usando un iniciador con una estructura apropiada, y ajustando las condiciones de polimerización, de tal modo que el peso molecular aumente linealmente con la conversión y las polidispersidades sean típicas de un proceso viviente.1^{2,4}

1.2 Generalidades

ATRP es considerado un sistema multicomponente ya que está formado por monómero, iniciador, catalizador y en algunas ocasiones co-catalizador o aditivo. Para un exitoso ATRP, otros factores, como el solvente y temperatura, también deben tenerse en la cuenta.⁵

1.2.1 Monómeros

Existen reportados una gran variedad de monómeros que han sido polimerizados vía ATRP, como son: estirénicos, (meta)acrilatos, (meta)acrilamidas, dienos y acrilonitrilo, los cuales en su estructura contienen grupos funcionales que pueden estabilizar a los radicales propagantes^{6,7,8}. Es importante mencionar que usando el mismo catalizador, bajo las mismas condiciones de reacción, cada monómero tiene su propia y única constante de equilibrio de transferencia del átomo para sus especies activas y durmientes. El producto de la constante de propagación K_P y la constante de equilibrio $K_{eq} = K_{act}/K_{desact}$ es el que determina la velocidad de polimerización. Si la constante de equilibrio es muy pequeña, la velocidad de polimerización será muy lenta. En contraste, si la constante de equilibrio es muy grande, habrá una alta velocidad de polimerización, pero también existe la posibilidad de haber una gran cantidad de reacciones de terminación, debido a la alta concentración de radicales presentes en el medio. Así pues, para un monómero específico, el controlar la concentración de radicales propagantes y la velocidad con que se desactiva el radical, son condiciones importantes para tener un buen control en la polimerización. Sin embargo, ya que la polimerización vía ATRP es un proceso catalítico, la posición general del equilibrio no sólo dependerá del radical (monómero) y la especie durmiente, sino también de la cantidad y reactividad del catalizador en el medio de reacción.

1.2.2 Iniciadores

Los iniciadores en ATRP son parte 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 complejo de metal de transición (catalizador), para generar las especies radicálicas ó activas (radicales en crecimiento), que iniciaran la polimerización. Solo los iniciadores activos, activados por el complejo metálico, es decir,

aquellos halogenuros que contienen un grupo electro-atractor en el carbono α, como: ciano, carbonilos, alquílicos, arílicos, etc. Estos grupos 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 iniciación lenta, 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.

1.2.3 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 como⁹:

- El metal central debe tener al menos disponibles dos estados de oxidación separados por un electrón.
- El metal central debe tener una afinidad razonable por el halógeno.
- La esfera de coordinación alrededor del metal debe ser expandible en la oxidación para acomodar de forma selectiva al (pseudo)halógeno.
- El ligante debe acomplejar al metal de manera relativamente fuerte.
- La posición y dinámica del equilibrio debe ser apropiado para un sistema en particular.

El complejo metálico en su estado de oxidación alto (desactivador) debe desactivar rápidamente las cadenas poliméricas propagantes para formar las especies durmientes.

1.2.3.1 Catalizadores con Ru

Los complejos de rutenio se encuentran dentro de los primeros catalizadores efectivos para la polimerización radical viviente, reportada por primera vez en 19952 Los complejos de Ru (II) permiten la coordinación de varios ligandos, dando un amplio alcance en la estructura del catalizador.

Es notable que algunos complejos de rutenio presenten la formación de enlaces ruteniocarbono que permiten el diseño de una amplia gama de complejos y la comunicación directa del centro metálico con los sustituyentes. En el Esquema 1-1 se muestra una colección de complejos de rutenio con estructuras diversas que han sido reportados como catalizadores activos en ATRP.

Diclorados. RuCl₂(PPh₃)₃ (Ru-1) fue el primer ejemplo de complejo del rutenio aplicado en la polimerización radical viviente de MMA. Anteriormente, también fue reportado su uso como catalizador en reacciones de adición de Kharasch¹⁰. Un complejo iónico de estructura análoga conteniendo un grupo solfónico en posición meta en uno de los anillos de la PPh₃ (Ru-2) se desarrolló como un catalizador hidrófilico^{10,11} lo cual es efectivo para remover el catalizador en la polimerización de metacrilato de metilo (MMA).

El complejo conteniendo el novedoso ligante ilideno-5-triazol (Ru-**3**) mostró una actividad alta para la polimerización de MMA con la ayuda de dibutilamina (*n*-Bu₂-NH) como aditivo, para dar distribuciones de peso moleculares estrechas ($M_w/M_n < 1.3$) en un tiempo de 24 h¹².

Medio Sandwich. Los complejos de rutenio de tipo medio-sandwich con el ligante indienilo (eta-5 coordinado al metal) (Ru-4)^{13,14,15} y el ligante pentametilciclopentadienilo (eta-5 coordinado al metal), (Ru-5)^{14,16} son catalizadores activos para la polimerización radicálica viviente que dan homopolímeros con distribuciones estrechas de peso molecular así como copolímeros en bloques bien-definidos. Su actividad catalítica superior a los diclorados se origina supuestamente en un rápido intercambio de halógeno con el iniciador u otro compuesto para el crecimiento de la cadena.

En la búsqueda de catalizadores más activos, en la estructura del complejo Ru-4, se introdujo un grupo electrón-donador como el dimetilamino, en el anillo del indienilo dando origen al complejo (Ru-6), el cual indujo una polimerización más rápida (10 contra 16 h para >90% de conversión) y distribuciones de peso moleculares (M_w/M_n 1.07 contra 1.13) que el derivado (Ru-4)¹⁷ Resultados similares se obtuvieron por la introducción de grupos electrón-donador como el fenilo (Ru-7) y aza-corona (Ru-8)¹⁸

La posición de estos sustituyentes parece ser importante para el control de la polimerización, como se observo en un pobre control con el complejo Ru-9 que contiene un grupo del pirrodinil en la posición-1 del indenilo (Mw/Mn> 1.30)¹⁸. Un complejo catiónico con etileno como ligante pi-coordinado (Ru-10) resultó más activo que Ru-4 ya que tiende a formar fácilmente sitios vacantes de coordinación para aceptar o transferir halógenos del iniciador¹⁹.

El ligante Cp* (Cp* = η^5 -C₅Me₅) del complejo Ru-**5** origina un catalizador bastante activo y logra un buen control con tres tipos de monómeros, MMA, MA y St bajo mismas condiciones¹⁶. Sin embargo, se tiene el inconveniente que para tener alta conversión se requieren de tiempos largos en las polimerizaciones. Lo más probablemente es porque éste complejo cordinadamente saturado (complejo de 18 electrones) necesita disociar previamente por lo menos un ligante para aceptar un halógeno del iniciador durante la activación.

El complejo cordinadamente insaturado $Ru(Cp^*)Cl(PCy_3)$ (Ru-11), fue examinado para lograr una mayor frecuencia de activación. Este es un complejo de 16-electrones que induce una polimerización más rápida del MMA que la del complejo Ru-5, sin pérdida en el buen control¹⁶.Sin embargo, el control empeora para las polimerizaciones de MA y St.

Otros complejos coordinadamente insaturados de estructura dimérica o dinuclear conteniendo los ligantes amidinate (Ru-12)²⁰ y el alcoxido (Ru-13)²¹ han sido reportados para inducir el control en la polimerización de MMA, pero su actividad no es suficiente, resultando en conversiones limitadas (conv < \sim 50%).

Hace algunos años se reportó un complejo conteniendo un ligante heteronuclear quelato P-N (Ru-14), Sabiendo que los compuestos de amina trabajan como cocatalizadores/aditivo para los complejos de rutenio¹⁷ se sabe que Ru-14 cataliza una polimerización más rápida que Ru-5

sin la pérdida de control en la polimerización de MMA, atribuyendo ésta mayor actividad al bajo potencial redox (0.26 contra 0.46 V para Ag/AgCl).

Derivado del *p***-ximeno**. El *p*-ximeno (4-isopropiltolueno) como ligante eta-6 coordinado al metal forma complejos como (Ru-15) [RuCl₂(*p*-ximeno)(PR₃)] además contiene fosfinas y halógenos que completan la esfera de coordinación del rutenio. Estos complejos se preparan fácilmente a partir de [RuCl₂(*p*-ximeno)]₂ y 2 equivalente de PR₃. Los complejos derivados de los ligantes triciclohexilfosfina (PCy₃) y triisopropilfosfina [P(*i*-Pr)₃] fueron de los de mayor actividad y control^{22,23,24} que otras fosfinas voluminosas empleadas la polimerización de MMA, en presencia de 2-bromo-2-metilpropanoato como iniciador. La triciclopentilfosfina (PCp₃) y la *ter*-butildiciclohexilfosfina (PCp₂*t*-Bu) también son ligantes eficaces para generar complejos que dan distribuciones de pesos moleculares bajas (Mw/Mn <1.15), mientras que la diciclohexilfosfina (PCy₂H), es menos voluminosa y menos básica y genera complejos con actividad en la polimerización controlada más lenta y más pobre²⁵.





•

Esquema 1-1 Compuestos de rutenio reportados como catalizadores activos en ATRP

1.2.4 Disolventes

Las polimerizaciones por ATRP pueden llevarse a cabo en masa, solución o 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. Muchos factores afectan la elección del disolvente, ya que hay factores que influyen como: la transferencia de cadena al disolvente (que debe ser mínima); posibles interacciones entre el disolvente y el sistema catalítico (que se deben disminuir); factores como el envenenamiento, reacciones laterales promovidas por el disolvente (que se debe evitar), la posibilidad de que la estructura del catalizador pueda ser modificada por el disolvente (también se debe evitar).

1.2.5 Temperatura y tiempo de reacción

La rápidez de la polimerización radicálica controlada por transferencia de átomo aumenta con la temperatura, debido al aumento de la constante de propagación de los radicales y de la constante de equilibrio de transferencia de átomo; esto, como resultado de la alta energía de activación para la propagación de los radicales, en comparación con la de terminación de radicales. Así, altos valores de kp/kt proveen un mejor control (viviente) cuando se emplean altas temperaturas. En contraste las reacciones de transferencia y otras reacciones colaterales se hacen más pronunciadas a elevadas temperaturas²⁶. En general, la solubilidad del catalizador es mayor a elevadas temperaturas; pero a temperatura muy elevada también puede ocurrir la descomposición del catalizador. La temperatura óptima depende en su mayoría del monómero, el catalizador^{27,28} y la masa molar deseada.

La rapidez de polimerización disminuye considerablemente a altas conversiones de monómero. Sin embargo, la rapidez de cualquier reacción colateral no cambia considerablemente, pues la mayoría de ellas son independientes de la concentración de monómero. Cuando se prolongan los tiempos de reacción y se llega a conversiones cercanas a la desaparición del monómero, la polidispersidad del polímero final puede no aumentar, pero Sí provoca la pérdida de grupos funcionales⁸¹. Así que, para obtener polímeros con un alta

cantidad de grupos funcionales, la conversión no debe exceder el 95%.

1.3 Sistemas de iniciación de una reacción de ATRP

A pesar del potencial y la aplicación comercial de ATRP esta técnica ha estado limitada por varias razones: (1) con frecuencia son requeridos procedimientos especiales para remover todo el oxigeno y oxidantes del sistema; (2) la concentración del catalizador requerida para ATRP puede aproximarse a 0.1 M en masa y la purificación del producto de polimerización es a menudo necesaria y costosa; (3) muchas de las especies de metal de transición empleadas en esta técnica (ej. Complejos de Cu) generalmente son consideradas ligeramente toxicas significando que la remoción/eliminación de cantidades grandes de estos catalizadores pueden tener repercusiones medioambientales²⁹.

La sección siguiente detalla el desarrollo de varios sistemas de iniciación de ATRP diseñados para salvar las limitaciones antes mencionadas, incluyendo procesos de iniciación normal, simultanea, inversa, así como usando agentes orgánicos reductores entre ellos ICAR, AGET y ARGET.

1.3.1 ATRP normal

El procedimiento para la iniciación "normal" en ATRP, Esquema 1-2 comprende un rápido equilibrio entre los radicales propagantes (R_n^{\bullet}) y las especies durmientes (R-X). Las especies activas (R_n^{\bullet}) son generadas por el rompimiento homolítico del enlace C-X del iniciador por la acción de un complejo con un metal de transición (M_t^n/L), el cual sufre la oxidación reversible a un electrón y consecuentemente la transferencia reversible de un átomo de halógeno del iniciador a la especie catalítica. En la reacción inversa, los radicales reaccionan con el complejo metálico oxidado X- M_t^{n+1}/L , que hace a su vez de desactivador regresándoles el átomo de halógeno para formar las especies durmientes (R-X) y una de desactivación (M_t^n/L). Este proceso ocurre con una constante de activación (k_{act}) y una de desactivación (k_{desact}), tal que $k_{act} \ll k_{desact}$ con lo que el equilibrio está fuertemente desplazado a la

izquierda dando como consecuencia que la concentración de radicales en el estado estacionario, sea del orden de 10^{-8} M minimizando efectivamente las reacciones de terminación típicas de los radicales libres^{30,31}



Esquema1-2 Ciclo catalítico de ATRP

Las cadenas poliméricas crecen por la inserción de los radicales intermediarios a las especies monoméricas de forma similar a una polimerización radicálica convencional, con una constante de propagación (k_p). Las reacciones de terminación (k_t) también ocurren en ATRP, principalmente a través del acoplamiento radical y la desproporcionación, aunque en una ATRP bien controlada, un pequeño porcentaje de cadenas poliméricas sufren la terminación. Típicamente, no más de un 5% del total de las cadenas poliméricas en crecimiento terminan durante la corta etapa inicial no estacionaria de la polimerización. Este proceso genera complejos metálicos oxidados, X-Mtⁿ⁺¹ como radicales persistentes que reducen la concentración estacionaria de radicales crecientes y así minimizan la contribución de la terminación.

La ventaja de iniciación de ATRP normal es que proporciona la gran libertad de escoger tanto al iniciador como al catalizador.

La desventaja de ATRP normal radica en el cuidado que hay que tomar para reducir la cantidad de oxígeno disuelto en el sistema, ya que eso oxidaría el complejo catalítico formando un conjunto redox o el radical persistente y reduciendo el porcentaje de la polimerización³².

1.3.2 ATRP inversa

La primera polimerización radicálica por transferencia de átomo inversa fue en masa generando 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 1.3-1.6³³, la principal diferencia y a su vez ventaja respecto a ATRP convencional es la etapa de iniciación, la cual es más rápida. En ATRP inversa el iniciador y el complejo metálico en su estado bajo de oxidación son generados in situ a partir de un iniciador convencional y el complejo metálico en su estado de oxidación alto^{34,35,36}.

El paso de la iniciación no procede por la activación de un haluro alquílico con un catalizador M_t^n/L , sino por la descomposición térmica de un iniciador radicalico convencional, como AIBN Esquema 1-3. Una vez que se generan los radicales, ellos reaccionan inmediatamente con el complejo de metal de transición en su estado de oxidación más alto para formar las especies de transición-metal reducidas y una especie durmiente (I• + X- M_t^{n+1}/L para formar I-X), o ellos reaccionan con el monómero para formar a un radical propagante, I-P₁•, el cual puede desactivarse entonces por la reacción con X- M_t^{n+1}/L para formar M_t^n/L y una especie inactiva (I-P₁-X), Esquema 1-3.

$$I - I \xrightarrow{\Delta} 2I^{\bullet}$$

$$I^{\bullet} + X - M_t^{n+1}/L \xrightarrow{} I - X + M_t^{n}/L$$

$$Ki \downarrow + M$$

$$I - P_1^{\bullet} + X - M_t^{n+1}/L \xrightarrow{} I - P_1 - X + M_t^{n}/L$$

Esquema 1-3 Mecanismo por ATRP inversa

En el paso subsecuente, la especie de metal de transición reducida, M_t^n/L , reacciona con las cadenas halogenadas recientemente formadas, como en un proceso de ATRP normal iniciación/propagación.

En ATRP inversa, el sistema inicial es menos sensible, ya que el arranque es con el complejo de metal de transición más estable, (lo cual es particularmente útil para complejos catalíticos activos y en sistemas de miniemulsion)³⁷.

La desventaja de ATRP inversa es que limita la funcionalidad terminal que permanece en el residuo del iniciador y la topología de los polímeros que pueden prepararse. Uno sólo puede preparar copolímeros lineales. Además, el peso molecular del último copolímero no puede ajustarse independientemente.

Adicionalmente esta técnica puede ser empleada en el desarrollo de nuevos catalizadores para ayudar a verificar el mecanismo de ATRP así el equilibrio seria establecido desde otra dirección.

A la fecha no existen reportes donde se usen complejos de Ru (III) como catalizadores para la ATRP inversa, si en cambio, existen estudios de ATRP inversa con catalizadores a base Cu $(II)^{38,39,40,41,42}$, Ni^{43,44}, Fe (III)^{45,46,47,48}, Mo (III)/Mo (IV)^{49,50} y Co (II)⁵¹.

1.3.3 ATRP Simultanea e Inversa e Iniciación Normal (SR&NI)

En SR&NI^A se genera un pequeño aumento de la actividad del complejo catalítico por la descomposición de un radical libre de un iniciador normal como AIBN, mientras la mayoría de las cadenas del polímero son iniciadas por un haluro de alquilo vía un proceso de ATRP normal⁵².

El Esquema 1-4 muestra el mecanismo de iniciación de ATRP normal y ATRP inversa ambos procedimientos usados en la iniciación en SR&NI.

^A Por sus siglas en ingles "simultaneous reverse and normal initiation"



Esquema1-4 Mecanismo de SR&NI

El grado de polimerización es determinado por la relación de concentración de monómero entre la concentración de haluro de alquilo más dos veces la concentración del iniciador radicálico, Ecuación 1-1, dónde f es la eficiencia de iniciación del iniciador radicalico agregado.

$$DP = \frac{\Delta[M]}{[RX]_0 + (2 \times f \times [AIBN]_0)}$$
 Ecuacion 1 – 1

Esta técnica puede ser empleada con éxito en emulsión y miniemulsion donde la adición del precursor catalítico se realiza como una sal estable a la oxidación previo a la sonificación, simplifica grandemente los procedimientos^{53,54,55.}

1.3.4 Regeneración continua del activador (ICAR)

Se ha discutido que bajo las condiciones de ATRP se presenta cierto grado de las reacciones de terminación radicalíca, lo que genera la acumulación del catalizador en el estado de oxidación alto, el desactivador. Si la concentración inicial del catalizador empleada es demasiado baja, todo el activador se consumirá para generar el desactivador y la polimerización sólo alcanzará cierta conversión. En ATRP se requiere que las concentraciones del catalizador sean relativamente altas, para esto se han desarrollado nuevas técnicas como, (ICAR),^{56,} que en ATRP es usada para remover oxidantes y disminuir la cantidad de catalizador necesitado (en ppm). En ICAR los radicales libres están continuamente y lentamente siendo generados por un iniciador radical convencional. (Por ejemplo, AIBN) a lo largo de la polimerización para constantemente reducir y regenerar al Cu (II) que se acumula como un radical persistente6. Esquema 1-5.

ATRP con ICAR se distingue de los procedimientos de SR&NI por el hecho que un gran exceso de radicales libres reducen al agente desactivador y los radicales son lentamente generados conforme al curso de la reacción.



Esquema1-5 Iniciadores para la regeneración continúa del activador

Recientes estudios mecanisticos⁵⁷ sugieren que las cinéticas de ICAR son muy parecidas a las de RAFT, donde un agente de transferencia de cadena es empleado para la transferencia reversible de un grupo ditioester lábil y propagar las cadenas radicálicas⁵⁸. Se ha demostrado

que la velocidad de polimerización en ICAR como en RAFT dependen de la velocidad de generación de los radicales, y una vez que los iniciadores son consumidos, ICAR y RAFT se detiene rápidamente.

1.3.5 Activadores generados por transferencia de electrón (AGET)

La limitación de la iniciación simultánea de ATRP inversa y normal es evidente en la incapacidad de estas técnicas para producir copolímeros en bloques puros. AGET^B en ATRP es usado para reducir agentes que son incapaces de comenzar el crecimiento de nuevas cadenas, en lugar de radicales orgánicos se usa conjuntamente un agente reductor para reducir al estado de oxidación más alto del complejo metálico de transición. Con esta técnica no se producen homopolimeros durante la copolimerización en bloque Esquema 1-6.



Esquema1-6 SR & NI y AGET

El mecanismo de AGET fue demostrado, usando el Sn^{II} 2-etilhexanoato de estaño, el ácido ascórbico, o la trietilamina como los agentes reductores, que reducen el complejo Cu (II) para generar el complejo de Cu(I), activador de ATRP. La técnica ha demostrado ser particularmente útil en sistemas ácuosos y miniemulsión^{59,60,61}.

^B Por sus siglas en ingles "Activators generated by electron transfer"

1.3.6 Activadores regenerados por la transferencia de electrón (ARGET)

Quizás el desarrollo más reciente industrialmente para la producción de copolímeros en bloque fue hacer que la concentración relativa de catalizador al iniciador podría ser considerablemente disminuida cuando un agente reductor está presente en exceso en relación con el catalizador. Cu(II) que se acumula como un radical persistente reduciendo continuamente a Cu(I). El buen control de la polimerización de acrilato ha sido establecido con ARGET^C usando 50 ppm de Cu y para la polimerización de estireno sólo se usan 10 ppm de catalizador Cu.⁶²

Los agentes reductores usados en ARGET, incluyen derivados orgánicos de hidrazina, fenol, azúcar o ácido ascórbico y especies inorgánicas como Sn^{II} ó Cu^{0} .

Los copolímeros en bloque bien-definidos también han sido sintetizados empleando sólo 50 ppm de catalizador de Cu. Adicionalmente, el catalizador y el exceso del agente reductor pueden trabajar con eficacia para rescatar y quitar el oxígeno disuelto del sistema de polimerización.

1.3.7 Diferencias/ventajas de cada uno de los sistemas

SR&NI y AGET se usan para generar rápidamente al activador de Cu^I desde el estado oxidado Cu^{II} con solamente aumentos estequiométricos de las cantidades de radicales orgánicos.

ICAR y ARGET difieren principalmente en la proporción de catalizador a agente reductor empleado y en el hecho que ellos continuamente regeneran las especies de Cu (I) a lo largo de la reacción, tienen la ventaja que sólo con cantidades pequeñas de catalizador son necesarias para conseguir la polimerización.

Algunas reacciones entre el catalizador y extremo final de la cadena tal como la eliminación de hidrógeno-beta o la transferencia de electrón por mecanismo de esfera externa, puede

^C Por sus siglas en ingles "Activators regenerated by electron transfer"

afectar el peso molecular del polímero y funcionalidad del extremo de la cadena, pero con ICAR y ARGET esto está minimizado⁶³.

ICAR tiene varias ventajas sobre ARGET, una es la opción más amplia de ligantes (las propiedades reductivas del catalizador son menos importantes en ICAR cuyas cinéticas son determinadas por la descomposición térmica del iniciador radicalíco). Sin embargo, ARGET es más aplicable en la producción de copolímeros de bloque.

En la tabla 1-1 se resumen de las proporciones típicas de todos los agentes empleados en éstas técnicas.

Métodos ATRP	Μ	R-X	Cu ^I X	Cu ^{II} X	AIBN
Normal	200	1	1	/	/
Inversa	200	/	/	1	0.5
SR&NI	200	1	/	0.2	0.1
ICAR	200	1	< 0.01	/	<0.1
AGET	200	1	/	0.2	/
ARGET	200	1	/	< 0.01	/

Tabla1-1 Variables metodológicas típicas usadas en ATRP (M=Monómero, R-X=iniciador y X=halógeno).

1.4 Mecanismo de ATRP

Una de las principales características de ATRP, es que involucra complejos organometálicos y de coordinación los cuales actúan como catalizadores o controladores de reacción.

De manera similar a las polimerizaciones radicálicas convencionales, las reacciones involucradas en ATRP son: iniciación, propagación, transferencia y terminación. Esquema 1-7. Sin embargo, a diferencia de las polimerizaciones radicálicas, en ATRP la iniciación debe ser rápida y completa a bajas conversiones de monómero, mientras que la terminación debe ser suprimida y generalmente ser menor al 10 %del total de las cadenas⁶⁴

La velocidad de propagación y la concentración de los radicales propagantes son establecidas por el equilibrio entre los pasos de activación y desactivación y no por estado estacionario como en las polimerizaciones radicálicas, en las cuales la iniciación y terminación son inicialmente iguales. La iniciación debe ser rápida y cuantitativa. El valor de la constate de velocidad aparente de iniciación $K_i^{app}=K_iK_0$, donde K_i y K_o , son la constante de velocidad absoluta de adición del radical iniciante al alqueno y la constante de equilibrio de transferencia del átomo para las especies iniciantes, respectivamente debe ser comparable en valor a la constante aparente de propagación $K_p^{app}=K_pK_{eq}$, donde K_p y K_{eq} , son la constante de velocidad absoluta de propagación y la constante de equilibrio de transferencia del átomo para las especies propagantes, respectivamente. Si $K_i^{app} \ll K_p^{app}$ se obtendrán polímeros con pesos moleculares más altos que los valores teóricos y polidispersidades altas. Para obtener polímeros bien definidos con bajas polidispersidades, es fundamental desactivar rápidamente las cadenas en crecimiento para formar especies durmientes. La terminación ocurre a través de rutas de combinación o desproporción y es más significativa al inicio de la polimerización⁶⁴.

Iniciacion

$$R-X + M_t^{n/L} \xrightarrow{K_{act}^0} R^{\bullet} + X-M_t^{n+1/L}$$

$$\mathbf{R}^{\bullet} + \mathbf{M} \xrightarrow{K_i} \mathbf{P}_1^{\bullet}$$

T7

Propagacion

$$P_{n} - X + M_{t}^{n}/L \xleftarrow{K_{act}}{K_{desact}} P_{n}^{\bullet} + X - M_{t}^{n+1}/L$$

$$P_{n}^{\bullet} + M \xrightarrow{K_{p}} P_{n+1}$$

Terminacion

$$P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} \xrightarrow{K_t} P_{n+m O} P_n = P_m$$

Esquema1-7 Reacciones elementales en la polimerización por ATRP.

1.4.1 Velocidad de polimerización

En el esquema 1-2 mostrado anteriormente y suponiendo que la contribución de terminación (combinación y desproporcionación), sean insignificantes (5 a 10%), debido al efecto del radical persistente⁶⁵ y usando la aproximación de un rápido equilibrio, que es necesario para observar bajos valores de IPD'^s, la ley de velocidad para una reacción de polimerización por ATRP viene expresada por la Ecuación 1-2.

$$V_P = k_P[M][P] = K_P K_{eq}[M][P-X] \frac{[M_t^n]}{[M_t^{n+1}]} = K_P^{app}[M]$$
 Ecuacion 1-2

Estudios cinéticos experimentales de la polimerización vía ATRP para St⁶⁶, MA⁶⁷ y MMA⁶⁸ bajo condiciones homogéneas, empleando catalizadores a base de Cu, demuestran 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.⁶⁹ Si en la polimerización la concentración inicial del descativador (X-Mtⁿ⁺¹-Y), no es suficientemente alta para asegurar una rápida velocidad de desactivación (kdesact [X-Mtⁿ⁺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-Mtⁿ⁺¹-Y) y actúe para desactivar a los radicales tendiendo a bajar su concentración para después mantener una concentración estacionaria. Típicamente una pequeña fracción (≈10%) 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.70}.

1.4.2 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 transiente 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 ATRP⁷¹.

En años 60's Perkins publicó el primer reporte acerca de PRE, en un artículo sobre la descomposición térmica del fenil-azotrifenil-metano en benceno.⁷² Años más tarde Fischer retoma y sigue investigando sobre dicho efecto⁷³.

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) o 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 polimerización⁶⁹.

1.5 Polimerización en scCO₂

El dióxido del carbono en condiciones supercríticas (scCO₂) ha permitido sintetizar polímeros por una variedad de técnicas que incluyen polimerización vía radicales libres^{74,75,76}, polimerización cationica^{77,78,79}, catalizada con metales de transición^{80,81}, polimerización por apertura de anillo^{82,83,84,85,86} y polimerización enzimática.^{87,88}

Sin embargo debido a la creciente necesidad en obtención de polímeros con arquitectura y peso molecular bien-definidos, y funcionalidad de grupos, el uso de polimerización radical controlada (CRP) en scCO₂ ha empezado a llamar la atención.

Desimone y Matyjazewski fueron los primeros en considerar el uso de ATRP del perfluorooctil metacrilato (FOMA) usando como disolvente scCO₂⁸⁹, después Okubo investigó la posibilidad de preparar copolímeros dibloque en este medio arrancando con un macroiniciador de PDMS⁹⁰. Howdle recientemente publicó la síntesis *one pot* del copolímero Poli(CL-b-PMMA combinando la polimerización por apertura de anillo de la ε-caprolactama y la polimerización por ATRP de MMA⁹¹.

El scCO₂ es una alternativa viable debido a sus propiedades de fluido, los efectos en los polímeros, y las ventajas medioambientales. Los fluidos supercríticos tienen propiedades de difusión similares a la de los gases y densidades similares a la de los líquidos que permiten la solvatación de muchos compuestos con cambios pequeños en temperatura o presión sin alterar composición del solvente. El scCO₂ es considerado un disolvente "verde", tiene una Tc de 31.1 °C y un Pc de 72.8 bar, además el CO₂ puede reciclarse fácilmente después de su uso para evitar cualquier contribución dañina al medioambiente. Finalmente, es barato, no flamable, y no tóxico, haciéndolo un solvente atractivo, para la síntesis a gran escala⁹².

El CO₂ tiene una baja constante dieléctrica pero a presiones cercanas a los 30 Mpa (4350 psi) el valor de su parámetro de solubilidad es muy similar al de los hidrocarburos, sin embargo el CO₂ por su estructura y composición presenta propiedades muy diferentes a éstos⁹³. Para moléculas pequeñas como la del CO₂ la contribución de cada interacción a la energía potencial intermolecular está determinada por la polarizabilidad, momento dipolar, momento cuadrupolar y en algunos casos específicos, por interacciones debidas a la formación de complejos y enlaces de hidrógeno. Las interacciones que actúan a mayor distancia son las de dispersión y dipolares⁹⁴. En general las propiedades termodinámicas están determinadas por las interacciones que se dan entre las moléculas y en el caso de los polímeros, por las interacciones que se dan entre los segmentos de cadena. Las interacciones y distribuciones de cargas más comunes son por dispersión, dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo Esquema 1-8.



Esquema1-8 Distribución de carga para varias interacciones moleculares

Casi todas las polimerizaciones llevadas a cabo en scCO₂ son heterogéneas, debido a la baja solubilidad⁹⁵ que presentan los polímeros que son obtenidos, sólo los polímeros fluorados y siliconados presentan una buena solubilidad, los copolímeros de polieter y policarbonatados presentan una solubilidad menor⁹⁶. En general, la solubilidad de los polímeros en scCO₂ es: fluorados > polidimetilsiloxano (PDMS) > poli(2,6-dimetilfenileno oxido (PPO) > poliacrilatos > poli(oxietileno) PEO⁹⁷, Esquema 1-9.



Esquema1-9 Estructuras de algunos polímeros solubles en scCO₂, a) Oxido de perfluoropolipropileno, b) Polidimetilsiloxano, c) R=H oxido de polietileno, R=CH₃ oxido de propileno, R=CH₂CH₃ oxido de polibuteno, d) Poli(propilen eter carbonato)

Sin embargo, para muchas aplicaciones en $scCO_2$, se requieren polímeros como surfactantes macromoleculares para actuar como estabilizadores del estericos de coloides. Los copolímeros en bloque e injerto actúan como surfactantes para sistemas heterogéneos. En este aspecto,
copolímeros en bloques que contienen un bloque CO₂-filico son los candidatos óptimos para ser utilizados como surfactantes poliméricos en scCO₂.

1.6 Copolímeros

La síntesis de copolímeros ofrece la oportunidad de alterar las propiedades de un polímero por la introducción apropiada de un segundo monómero, teniendo así, la capacidad para combinar las propiedades de dos diferentes homopolímeros en un copolímero. Los copolímeros han sido especialmente usados como elastómeros termoplásticos, surfactantes no-iónicos, dispersantes, lubricantes, modificadores de viscosidad, aditivos especiales, entre otras aplicaciones^{98,99}.

La presencia de un haluro de alquilo activado en un extremo de la cadena polimérica le permite a ATRP la síntesis de copolímeros di- tri- o multibloque.

1.6.1 Copolímeros en bloques

Los copolímeros en bloques presentan una incompatibilidad termodinámica entre sus bloques constituyentes que puede conducir a una micro segregación de fases siendo ésta responsable de su extenso rango de aplicaciones que comprende desde su uso como compatibilizantes de mezclas hasta materiales nanoestructurados. La naturaleza y morfología de estas fases depende de numerosos factores destacándose, entre otros, la composición monomérica de los copolímeros, el peso molecular, la naturaleza química de ambos componentes, la temperatura y el disolvente aplicados durante su procesado.

Estudios recientes en copolímeros en bloques han demostrado que la morfología es muy dependiente de la longitud de cadena del bloque y de los índices de polidispersidad, por consiguiente, es esencial controlar el grado de polimerización de cada segmento precisamente en el copolímero y lograr una estrecha distribución de peso molecular. Los copolímeros en bloques vía ATRP se sintetizan por dos métodos: la adición secuencial de los monómeros y la de preparar, aislar y purificar primero un homopolímero que será usado como macroiniciador para después polimerizar el segundo bloque¹⁰⁰.

1.6.2 Copolímeros conteniendo fragmentos fluorados

En CO₂ un parámetro importante es la fuerza como solvente. Aunque la fuerza del solvente puede ser cambiante variando la presión y temperatura para solubilizar muchas moléculas no polares de peso molecular bajo, el CO₂ es un mal solvente para la mayoría de los polímeros, ceras, proteínas, azúcares, sales, y óxidos de metal, para la mayoría de los procesos^{101,102} En este contexto se recomienda el uso de surfactantes para actuar como estabilizadores estéricos para los coloides, para auto-ensamblaje, nanomateriales (electrónica y óptica), compatibilizadores e incluso incrementadores de viscosidad.

Entre más de 130 surfactantes comerciales disponibles todos son insolubles o sólo ligeramente solubles en CO₂.¹⁰³. Por la analogía con las tecnologías en medio acuoso dónde surfactantes con estructuras del hidrofilicas/hidrofobicas son ampliamente usados, copolímeros de bloque que contiene un bloque CO₂-filíco son buenos candidatos como surfactantes poliméricos¹⁰⁴ en CO₂. Los polímeros de CO₂-filíco son limitados; algunos polímeros fluorados como el poli(fluoroalquil *meta*crilatos)^{105,106,107,108}siliconas como poli(dimetilsiloxano)^{101,105,109} y algunos poli(éter-carbonatos)¹¹⁰. Muestran altas solubilidades en líquidos y scCO₂.

Monómeros fluorados, sobre todo estirenícos y metacrilatos pueden ser fácilmente polimerizados por polimerización radicalíca, para tener polímeros con propiedades interesantes (baja superficie de energía, bajo índice de refracción)^{111,112}.

Algunos copolímeros en bloque fluorados para aplicaciones de CO_2 han sido previamente preparados por polimerización radicalica viviente¹¹³, pero el método interfiere ya que se obtienen grandes distribuciones de peso molecular^{114,115}.

Algunos de los reportes de copolímeros de bloque fluorados se encuentran la copolimerización de poli(perfluorooctil-etilenoxometilestireno) (PFDS) y poli(1,1,2,2-tetra-hidroperfluorodecil acrilato)(PFDA) con poliestireno para dar (PSt-PFDS) y (PSt-PFDA) copolímeros en bloques los cuales mostraron solubilidad en CO₂ a presiones y temperaturas moderadas, mostrando la formación de micelas.

CAPITULO 2

Justificación de la Tesis

2.1 Justificación

La idea principal de este proyecto consiste en sintetizar dos nuevos compuestos organometálicos de estructura medio sándwich; Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄ (CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (**3**) Cp*RuCl(P[4-C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph)₂ (**4**) los cuales contienen fosfinas monodentadas aril perfluoradas, con el fin de conferir solubilidad en scCO₂ y así probar su actividad catalítica en la polimerización por ATRP en scCO₂. El complejo **3** presenta el metal de transición en estado de oxidación (III) y se probará su actividad en ATRP inversa, en el complejo **4** el estado de oxidación del rutenio es (II) y se probará su actividad en ATRP directa.

Hasta donde sabemos, sólo complejos de Cu (I) con bipiridinas con cadenas perfluoras como ligantes han sido reportados en la literatura como catalizadores en polimerizaciones por ATRP en scCO₂.

Previamente en nuestro grupo de investigación se sintetizó el complejo Cp*RuClP[(4-CF₃-C₆H₄)₃]₂ y se estudió su actividad catalítica en la polimerización de St en tolueno y en $scCO_2$.¹¹⁶ La conversión alcanzada en la polimerización en $scCO_2$ fue del 3%, por esto en el presente proyecto de tesis se propuso extender la longitud de la cadena perfluorada del ligante presente en el complejo y observar su efecto en la conversión y control en la polimerización de estireno en $scCO_2$.

2.2 Hipótesis

Se supone que los complejos Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (**3**) y Cp*RuCl(P[4-C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph)₂ **4** exhibirán actividad catalítica en la polimerización de St vía ATRP inversa y vía ATRP directa, respectivamente, en un medio orgánico y en scCO₂, debido a que poseen características estructurales y electrónicas necesarias en éste tipo de catálisis; como son la estructura molecular medio sándwich y la configuración electrónica de 17 electrones, necesarias en ATRP inversa, y de 18 electrones para ATRP directa.

2.3 Objetivo general

Sintetizar y evaluar sistemas catalíticos basados en compuestos organometálicos medio sándwich de Ru (II) y Ru (III) con ligantes fosfinas con grupos aril perfluorados, en la polimerización de estireno por ATRP en un medio amigable para el medio ambiente como lo es el scCO₂, así como en medios orgánicos con fines de comparación con los catalizadores previamente estudiados en nuestro grupo.

2.3.1 Objetivos particulares:

- Síntesis y caracterización de dos nuevos compuestos organometálicos de estructura medio sándwich con fosfinas aril perfluoradas; Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3) y Cp*RuCl(P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)]₂Ph)₂ (4).
- Estudio de la actividad catalítica del complejo de (Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3), en la polimerización vía ATRP inversa de St en tolueno y en scCO₂.
- Estudio de la actividad catalítica del complejo Cp*RuCl(P[4-C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)]₂Ph)₂ (4) en la polimerización por ATRP directa de St en tolueno y en scCO₂.
- Realizar cinéticas de polimerización de estireno con los catalizadores **3** y **4** para evaluar la naturaleza viviente del proceso.
- Realizar la síntesis del copolímero en bloques Poli(estireno)-b-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 tridecafluorooctilmetacrilato) (PSt-b-PTDFMA) para emplearlo como emulsificante en las polimerizaciones de estireno en scCO₂.

CAPITULO 3

Desarrollo Experimental

3.1 Técnicas de laboratorio, reactivos de partida, equipos e instrumental empleados.

Todos los procedimientos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno de alta pureza o de argón, usando la técnica Schlenk, en línea de vacío. El material de vidrio así como agujas y filtros de cánula de acero fueron secados al menos una noche antes de ser utilizados.

3.2 Sustancias y reactivos

En la Tabla 3.1 se presentan los diversos solventes/monómero empleados en el proyecto de tesis, además se incluyen los métodos de purificación¹¹⁷

Disolvente/monómero	Método de purificación	
Etanol	Se llevo a reflujo por 6 horas sobre óxido de calcio seguido de una destilación, para nuevamente ser llevado a reflujo sobre Mg/I durante 3 horas y posteriormente ser destilado.	
Éter etílico	Se llevó a reflujo durante 6 horas sobre el complejo sodio/benzofenona, seguido de una destilación. El éter fue almacenado sobre el complejo sodio/benzofenona, evitando ser expuesto a la luz.	
Tetrahidrofurano	Se purificó de igual manera que el éter etílico, tomando en cuenta las mismas condiciones de almacenamiento.	
Metanol	De la misma manera que el EtOH	

Tabla 3-1 Purificación de disolventes y monómeros¹¹.

	Fue lavado tres veces con ácido sulfúrico al 10%, se agitó por		
Hexano	un día a temperatura ambiente, seguido de algunas lavadas		
	con una solución de carbonato de sodio hasta ser		
	neutralizado, seguido de 2 o 3 lavados con agua destilada para		
	luego dejar secar cloruro de calcio, posteriormente se destiló		
	sobre LiAlH4 eliminando cabeza y se le añadió una aleación		
	de Na/K.		
Estireno	Fue purificado por medio de una destilación fraccionada sobre hidruro de calcio		

Los reactivos que se utilizaron como materias primas: RuCl₃•nH₂O, C₃₄H₂₁F₂₆P fenil-bis-[4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecaflouorooctil)-fenil]-fosfina y 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 tridecafluorooctilmetacrilato (TDFMA) fueron adquiridos en la compañía Aldrich Chemical, el Zn polvo fue activado mediante tres lavados con una solución diluída de H₂SO₄ 1M, lavado 2 veces con H₂O destilada, etanol y éter etílico secado a vació a temperatura ambiente por cinco horas.

3.3 Instrumentación.

3.3.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de ¹H, ¹³C y ³¹P-RMN fueron realizados en un equipo marca Jeol, modelo Eclipse 300 de 7.07 teslas de intensidad de campo magnético en tubos 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 ³¹P son reportados relativos a la señal del ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85%.

3.3.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Los pesos moleculares promedio en número (M_n) y promedio en peso (M_w) e índices de polidispersidad (IPD= M_w/M_n) fueron obtenidos en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) HPLC 1100 Hewlett Packard con columnas en serie PLGel (1000 a 4 000 000) para PSt, utilizando THF grado HPLC como eluente; con velocidad de flujo de 1 mL/ min a 40 °C.

3.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los análisis de DSC fueron realizados con un calorímetro TA instrument MDSC 2920.

3.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

El espectrofotómetro utilizado fue FT-IR Nicolet Magna 500. El intervalo de frecuencia de trabajo fue de 4000 a 500 cm-1.Para realizar el IR, las muestras se disolvieron en CDCl₃, la solución se agregó sobre una pastilla de KBr y se espero a que el disolvente se evaporara para después analizar las bandas de absorción presentes en los diversos compuestos

3.3.5 Análisis Elemental

El análisis elemental de los compuestos fue realizado en un equipo Thermo-Finnigan Mod. Flash 1112 para C, H en el Departamento de Química del Cinvestav.

3.4 Síntesis del dicloro(η⁵-pentametilciclopentadienil)-rutenio (III) [Cp*RuCl₂]_n (1)¹¹⁸

En un matraz redondo de una boca de 100 mL, se colocaron 1.58 g (7.0 mmol) de cloruro de rutenio (III) hidratado (RuCl₃·nH₂O), 2.19 mL (14 mmol) de 1,2,3,4,5 pentametilciclopentadieno (C₅HMe₅) en presencia de 30 mL de etanol. Al matraz se le adaptó un refrigerante de serpentín y una trampa de aceite para impedir la entrada de aire al sistema. El matraz fue calentado empleando una manta de calentamiento a reflujo constante en presencia de agitación magnética por 2 h. Después, el sistema se dejó enfriar a temperatura

ambiente y el crudo de reacción fue filtrado a vacío, seguido de una serie de lavados con etanol y luego con éter etílico, posteriormente se llevó a sequedad a vacío a temperatura ambiente por 4 horas, obteniendo un polvo color café oscuro como producto final. El rendimiento obtenido fue del 77% (1.63 g, 5.30 mmol). El Esquema 3-1 muestra la estequiometria de la síntesis del complejo 1.



Esquema 3-1 Estequiometria de la síntesis de dicloro(η^5 -pentametilciclopentadienil)-rutenio(III).

3.5 Síntesis del "tetra [cloro(η⁵-pentametil-ciclopentadienil)rutenio(II)]". [Cp*RuCl]₄ (2)¹¹⁹

En un matraz redondo de 100 mL provisto de agitación magnética, se colocaron 1.63g (5.30 mmol) del complejo **1** disuelto en THF. Después se adicionaron mediante una jeringa 5.30 mL (5.30 mmol) de trietil-borohidruro de litio, solución [1M] en THF, a temperatura ambiente, para después dejar bajo agitación por espacio de 30 min. El crudo de reacción fue filtrado a vacío seguido de una serie de lavados con THF, posteriormente fue llevado a sequedad para eliminar el THF remanente. Adicionalmente se realizaron 2 lavados con éter etílico y posteriormente el producto fue secado a vacío por 5 horas, obteniendo un polvo color rojo oscuro. El rendimiento obtenido fue del 65% (0.93 mg, 0.86 mmol). El Esquema 3-2 muestra la estequiometria de la síntesis del complejo **2**.



Esquema 3-2 Estequiometria de la síntesis de "tetra [cloro(n⁵pentametil- -ciclopentadienil) rutenio(II)]"

3.6 Síntesis del di cloro (η^{5-} pentametil-ciclopentadienil)(fenilbis-[4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)fenil]fosfina) rutenio (III) Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3)

En un matraz de 100 mL equipado con agitación magnética se coloco el 298 mg (0.97 mmol) del compuesto **1** y 1.4 g (1.46 mmol) de $C_{34}H_{21}F_{26}P$ en EtOH 30 mL. la reacción se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón aproximadamente 1.5 h., después el crudo de reacción fue filtrado a vacío, seguido de una serie de lavados con EtOH y THF, después fue llevado a sequedad obteniendo un polvo de color rojo ladrillo con un rendimiento del 65% (0.798 g) el cual fue caracterizado por ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃; r.t ; δ =ppm), 24.8 (s ancho, 15 H); 14.6 (s ancho, 2 H); 9.3 (s ancho, 2 H); 6.65 (s ancho, 6 H); 4.5 (s ancho, 3 H); 3.3 (s ancho, 7 H);m,p:150 °C(Determinado por DSC).El Esquema 3-3 muestra la estequiometria de la síntesis del complejo **3**.



Esquema 3-3 Estequiometria de la síntesis de Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3).

3.7 Estudio de la cinética de polimerización de estireno en tolueno, catalizada por Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3).

Se realizaron cinéticas de polimerización de cinco puntos, en tubos Schlenk independientes provistos con una llave de teflón. Se preparó una solución madre formada por disolvente (tolueno o hexano) y monómero $[St]_0=6.7$ M. Posteriormente se tomaron alícuotas de un mililitro y se inyectan a cada tubo Schlenk, en el cual previamente contenía el complejo $[3]_0$ =16.9 mM 20 mg como catalizador y [AIBN]_0=16.9, 2.75 mg. Las polimerizaciones que se llevarón acabó en presencia de Zn y de la fosfina libre P(4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph se colocaron en las cantidades de que dieron una concentración final de $[Zn]_0 = 33.9$ mM y [PPh bis]_0 =16.9 mM. Posteriormente cada tubo se desgasificó por medio de tres ciclos de congelación-vacio-descongelamiento. Después los tubos se metieron en un baño de aceite a una temperatura de reacción de 90°C. Cada tubo Schlenk fue retirado a diferentes tiempos y enfriando el tubo con agua fría. Después, se precipitó el polímero en metanol (50 mL.), se filtró, secó y pesó para obtener así su conversión mediante gravimetría. Los polímeros fueron caracterizados mediante cromatografía de permeación en gel y ¹H-RMN 300 MHz. El Esquema 3-4 muestra la estequiometria de la polimerización de St con Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph **3**.



Esquema 3-4 Estequiometria de la polimerización de St con Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3)

3.8 Homopolimerización de estireno en scCO₂ catalizada con Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄₋ (CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3)

El reactor utilizado fue una celda cilíndrica de acero inoxidable de 25 mL de volumen. Se colocaron dentro del cilindro un agitador magnético y 53 mg (42 µmol) del complejo **3**, 6.8 mg (42 µmol) de AIBN como iniciador bajo un flujo de CO₂ de alta pureza. Por separado se introdujeron 3.8 mL (33.6 mmol) de St a través de una jeringa de vidrio. Se usó una bomba automática para presurizar el reactor con CO₂ hasta alcanzar aproximadamente 3000 psi, seguida del calentamiento del reactor hasta alcanzar una temperatura de 90°C, una vez alcanzada la temperatura se adicionó lentamente el CO₂ restante hasta alcanzar una presión de 3200 psi. Una vez transcurrido el tiempo de reacción (48 h), el reactor fue enfriado, posteriormente se venteó el CO₂ lentamente y el producto de reacción fue disuelto en CHCl₃ y precipitado en metanol. El rendimiento obtenido fue de 5.0 % (170 mg).

3.9 Estudio de la cinética de polimerización vía ATRP inversa de estireno catalizada por Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂ Ph (3) monitoreadas por ³¹P-RMN y ¹H.

En un tubo de RMN tipo Young se colocaron 10 mg (7.92 µmol) del complejo **3** como catalizador, 130 µL (1.3 mmol) de St, 330 µL de benceno deuterado como disolvente y 1.29 mg (7.92 µmol) de AIBN como iniciador. El tubo fue desgasificado con tres ciclos congelación-vacío-descongelación. Se monitoreó el comportamiento del catalizador mediante ³¹P-RMN y ¹H-RMN a diferentes tiempos.

3.10 Síntesis del cloro (η⁵⁻pentametil-ciclopentadienil)*bis*(fenilbis-[4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)fenil]fosfina) rutenio (II) Cp*RuCl(P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph)₂ (4).

En un matraz de 100 mL equipado con agitación magnética, se colocaron 202 mg (0.185 mmol) del complejo **2** (*peso molecular* =1086) y 1.4 g (1.49 mmol) de la fosfina $C_{34}H_{21}F_{26}P$ (PPh bis) (*peso molecular*=954), en 5 mL de THF a temperatura ambiente por espacio de 10 min. Después se evaporó a sequedad el THF y se trató de inducir precipitación del complejo con pentano, pero se observó que el producto era soluble dificultando la purificación. Se procedió a purificar el producto con pentano en frío rescatando sólo una parte del complejo, se obtuvieron 672.3 mg 41.5 %. La caracterización por ¹H-RMN (CDCl₃; t.a; δ = ppm): 1.18, (s, 15 H, Cp*);1.9 (s ancho, 10.24 H, **CH**₂-CH₂); 2.4 (s ancho, 10.2 H, **CH**₂-CF₂) ;6.5-8.50,(Ar); ³¹P-RMN (CDCl₃, t.a): 40.47 (s). El Esquema 3-5 muestra la estequiometria de la síntesis del complejo **4**.



Esquema 3-5. Estequiometria de la síntesis de Cp*RuCl(P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph)₂(4).

3.11 Estudio de la cinética de polimerización vía ATRP de estireno catalizada con Cp*RuCl(P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph)₂ (4), monitoreada por ¹H y ³¹P-RMN.

En un tubo de RMN tipo Young se colocaron 13.7 mg (6.3 µmol) del complejo 4 como catalizador, 209 µL (1.815 mmol) de St, 250 µL de benceno deuterado como disolvente, 1.6 µL (12.54 µmol) de etil-2-bromopropionato (EtBrP) como iniciador para ATRP normal, en el caso de ATRP ICAR fueron las mismas condiciones más 0.20 mg (1.25 µmol) de AIBN como agente reductor. El tubo fue desgasificado con tres ciclos congelación-vacío-descongelación. Se monitoreó el comportamiento del catalizador mediante ³¹P-RMN y ¹H-RMN a diferentes tiempos.

3.12 Síntesis de bis(trifenilfosfina) cloro (η⁵-pentametilciclopentadienil) rutenio(II) Cp*RuCl(PPh₃)₂.(5).¹²⁰

En un matraz de 100 mL provisto de un refrigerante, y un burbujeador, bajo vacío y agitación constante se hizo reaccionar 203 mg (0.187 mmol) de [Cp*RuCl]₄ **2** con 392 mg (1.49 mmol) de trifenilfosina, en 50 mL de THF, por 50 min a reflujo continuo. 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 amarillo intenso con un rendimiento de

28 % (425 mg), el cual fue caracterizado por ¹H-RMN (CDCl₃; t.a; δ = ppm): 1.02 (t, ⁴*J*=1.5Hz, 15 H, Cp*); 6.9-7.5 (m, 30H, Ar); ³¹P-RMN (CDCl₃, t.a): 40.1(s),. El Esquema 3-6 muestra la estequiometria de la síntesis del complejo 5.



Esquema 3-6 Estequiometria de la síntesis de Cp*RuCl(PPh₃)₂.(5).

3.13 Síntesis del homopolimero de St en tolueno catalizada por Cp*RuCl(PPh₃)₂ (5)

En un Schlenk de llave de teflón se añadieron 13 mg (0.016 mmol) del complejo 5, posteriormente 0.59 mg (0.0033 mmol) de AIBN y se dejó en vacío, mientras tanto en otro Schlenk de llave de vidrio con tapón de hule se preparó una solución madre compuesta por 0.7725 mL (6.7 mmol) de estireno y 0.218 mL de tolueno, se desgasificó tres veces con ciclos de vacío/atmósfera inerte a temperatura ambiente, inmediatamente después se añadió al schlenk de reacción 4.28 µL (0.035 mmol) 2-bromopropionato de etilo (EtBrPr) y enseguida se agrego la solución madre inmediatamente fue desgasificado por medio de tres ciclos de congelamiento/vacío/descongelamiento y finalmente el tubo se colocó en un baño de temperatura constante a 90°C. La polimerización fue interrumpida después 20.5 h y se colocó inmediatamente en un baño de hielo. La conversión se determinó por ¹H-RMN a partir del crudo de reacción. El crudo de reacción fue disuelto en CHCl₃ y el polímero precipitado adicionando la solución gota a gota a un vaso de precipitados conteniendo 50 mL de metanol, para después ser recuperado en un filtro. El polímero obtenido fue secado a 40°C por 3 horas en una estufa de vacío. El polímero se obtuvo como un polvo blanco con 61 % de rendimiento después de 20.5 horas. Se caracterizó por ¹H-RMN. (300 MHz, CDCl₃; r.t ;δ=ppm), 6.3-7.2 (Ar); 4.5 (CH-Br); 3.9 (CH₂-CH₃); 1.9 (CH-Ar); 1.5 (CH₂-CH); 1.1 (CH₃-CH₂); 0.9 (CH₃- CH) y GPC M_n =8,966, IPD = 1.13. El Esquema 3-7 muestra la estequiometria de la síntesis del homopolimero.



Esquema 3-7 Estequiometria de la síntesis del homoplolimero de de St con Cp*RuCl(PPh₃)₂ (5) como catalizador.

3.14 Síntesis del copolímero en bloques Poliestireno-*b*-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 tridecafluorooctilmetacrilato, (PSt-*b*-PTDFMA) en solución vía ATRP.

En un Schlenk de llave de teflón se añadieron 8.7 mg (0.0198 mmol) del complejo **5** como catalizador , 234 mg (0.022 mmol) de homopolímero de estireno **6** sintetizado previamente y que se encuentra funcionalizado en el extremo omega con el átomo de bromo, el cual fungirá como macroiniciador (M_n experimental de 10667 g/mol y un IPD = 1.11 , 0.36 mg (0.00219 mmol), de AIBN como iniciador-reductor, 0.317 µL (0.00104 mol) de (TDFMA), el cual fue purificado mediante alúmina y 100 µL de tolueno como disolvente, después se desgasificó la solución tres veces con ciclos de congelamiento/vacío/descongelamiento y finalmente el tubo se colocó en un baño de recirculación de aceite a temperatura constante a 90°C. La polimerización fue interrumpida a las 22 h sacando el Schlenk del baño y enfriándolo a temperatura ambiente. El crudo de reacción fue disuelto en CHCl₃ y el copolímero precipitado en metanol, para después ser filtrado. El polímero obtenido fue secado a 40°C por una noche. La conversión \approx 76.5% fue determinada por gravimetría y por ¹H-RMN. El copolímero obtenido fue un polvo de color crema. El producto fue analizado por ¹H-RMN El Esquema 3-8 muestra la estequiometría de la síntesis del copolímero **7**.



Esquema 3-8 Estequiometria de la síntesis del copolímero en bloques PSt-b-PTDFMA

3.15 Medición del coeficiente de partición del complejo (3).

Se pesaron 10 mg del compuesto **3** en un vial previamente tarado, para después adicionar 1 mL de perfluorometilciclohexano y 1 mL de tolueno. La solución fue desgasificada con tres ciclos de congelamiento-vacío-descongelación. En un inicio el vial presenta dos fases una incolora y otra color rojo vino claro, perteneciente al tolueno, donde se encuentra solubilizado el complejo **3**, En seguida el vial fue calentado en un baño de aceite a 100 °C por 10 min mostrando aún las 2 fases, en la fracción de tolueno el compuesto se encuentra mayormente solubilizado, se aumentó la temperatura del baño a 105 °C donde en un transcurso de 10 minutos se observó una sola fase la cual se mantuvo a esta temperatura por 20 min mas, para luego aumentar a 110 °C por un transcurso de 20 min mas, donde ya no se observó cambio y se decidió parar. Al retirar el vial del calentamiento y enfriarse se separaron las fases nuevamente. Posteriormente se separaron las dos fases mediante pipeta Pasteur y los solventes fueron removidos bajo vacio, la cantidad de compuesto en cada una de las fases fue determinada gravimétricamente, el porcentaje fue $C_6F_{11}CF_3/C_6H_5CH_3$ 0.9 % y 91% respectivamente.

3.16 Cuantificación del compuesto [Cp*Ru(η⁶-C₆H₈)]⁺Cl⁻(8).



Para cuantificar el compuesto **8** formado en la polimerización de estireno se uso hexametilbenzeno como compuesto de referencia, mediante el siguiente procedimiento; el compuesto **8** fue decantado y secado al vacío en el tubo Schlenk de polimerización. Posteriormente se adicionaron 2 mg (0.012 mmol) hexamentil benceno. El número de moles del complejo **8** se determinó mediante la siguiente relación:

$$n_{(8)} = \frac{B(n_h)}{A/18}$$

Donde:

 $n_{(8)}$ = numero de moles del complejo 8.

B= integral de la señal de resonancia de un hidrógeno del doble enlace del estireno coordinado del complejo 8.

A= integral del hexametilbenceno.

n_h= numero de moles del hexametilbenceno.

CAPITULO 4

Resultados y Discusiones

4.1 Síntesis y caracterización del compuesto Cp*RuCl₂P[4-C₆H4 (CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3)

Los complejos de partida (1, 2 y 5) su síntesis y caracterización son bien conocidas y se encuentran reportadas en la literatura, por lo que no es necesario discutir su caracterización en la presente tesis^{118,119,120}.

El nuevo complejo de nuestro interés Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (**3**) de estructura medio sándwich fue sintetizado a través de una reacción de asociación de ligantes entre el dimero [Cp*RuCl₂]_n **1** y PPh bis (**9**) de acuerdo a la estequiometria mostrada en el esquema 3-3 de la parte experimental. Hasta donde sabemos no existen reportes de la síntesis de este complejo en la literatura así que es la primera vez que se reporta su síntesis, caracterización y estudio de su actividad catalítica en reacciones de polimerización por ATRP. De la búsqueda bibliográfica realizada en el Science Finder, no se encontraron reportes de complejos de Ru(III) usados como catalizadores para la ATRP inversa, si en cambio existen estudios de ATRP inversa con catalizadores a base de Cu (II)^{38,39,40,41,42}, Ni^{43,44}, Fe (III)^{45,46,47,48}, Mo (III)/Mo (IV)^{49,50} y Co (II)⁵¹.

A continuación se discute la caracterización del complejo **3** realizado por RMN de ¹H y ³¹P-RMN, pero antes se dará una pequeña introducción acerca de la RMN de compuestos paramagnéticos.^{121,122} El desplazamiento químico de ¹H para compuestos paramagnéticos es diferente que el observado para los diamagnéticos, debido a que en los primeros existe la interacción de los núcleo(s) de hidrógeno con el electrón desapareado de la molécula (interacción hiperfina, Ecuación 4-1). El acoplamiento por contacto (a través de los enlaces) y el acoplamiento dipolar (a través del espacio) son los que determinan el desplazamiento hiperfino de compuestos paramagnéticos (Ecuación 4-2). La contribución del acoplamiento por contacto al desplazamiento hiperfino o isotrópico está dado por la Ecuación 4-3, donde *A* es la constante de acoplamiento por contacto, *g_e* es el factor-g del electrón libre, μ_B es el magnetón de Bohr, *S* es el número cuántico de spin del electrón, *h* es la constante Planck dividida entre 2π , γ_I es la relación magnetogírica del protón, *k_B* la constante de Boltzmann y *T* la temperatura absoluta.

$$\delta_{\text{observada}} = \delta_{\text{diamagnetico}} + \delta_{\text{hiperfino}} \qquad \qquad \text{Ecuacion } 4 - 1$$

$$\delta_{hiperfino} = \delta_{contacto} + \delta_{dipolar} \qquad \qquad Ecuacion4-2$$

$$\delta_{\text{contacto}} = \frac{A}{\bar{h}} \quad \frac{g_e \mu_B S(s+1)}{3\gamma_1 kT}$$
 Ecuacion 4–3

$$\delta_{\text{dipolar}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_B^2 S(s+1)}{9kT} (g_{\text{II}}^2 - g_{\perp}^2) \frac{1}{r^3} (3\cos^2\theta - 1) \qquad \text{Ecuacion4-4}$$

El acoplamiento dipolar o desplazamiento de pseudo contanto está dado por la Ecuación 4-4, para sistemas con simetría axial. Se considera que el electrón impar está localizado en el metal del complejo paramagnético. El desplazamiento es evaluado expresando los principales valores de suceptibilidad magnética molecular como una función de los g-factores principales que se adquieren cuando el estado basal del spin está bien aislado de los estados electrónicos excitados y el desdoblamiento campo cero es mínimo. μ_0 es la permeabilidad magnética en el vacío, g_{II} y g[⊥] son los valores g principales paralelo y perpendicular, respectivamente, *r* es la distancia metal-protón, θ es el ángulo entre el vector r metal-núcleo y del tensor del componente z de la susceptibilidad magnética.

Como corolarios de lo arriba expuesto; a) los desplazamientos químicos de los compuestos paramagnéticos aparecerán a campos bajos o campos altos respecto la región diamagnética (de 0 a 12 ppm). La magnitud de este desplazamiento dependerá de la cercanía del protón en observación al electrón desapareado (centro metálico, en el caso de complejos metálicos), mientras más cercano, mayor el desplazamiento a campos bajos o altos.

b) El ensanchamiento de las señales, debido al acortamiento de los tiempos de relajación T1 y
 T2, será más pronunciado mientras más cerca se encuentre un protón en observación del centro metálico.

En la Figura 4-1 se muestra el espectro de ³¹P-RMN del complejo **3** el cual no da señal en el intervalo de 300 a -300 ppm. Esto, posiblemente se deba, a que la señal es demasiado ancha y no se observe arriba de la línea base, otra posibilidad es que la señal de resonancia se encuentre fuera de la frecuencia de observación (ventana espectral) que va de 300 a -300 ppm. En 29.3 ppm se observa una señal simple la cual se ha asignado al oxidó de la fosfina (O=PPh bis) **10**, la cual está presente como contaminante.

 $PPhbis = P(4-C_6H_4(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)Ph$



Figura 4-1 ³¹P-RMN (300 MHz, CDCl₃t.a.) del Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3).

El hecho de no observar señal de fósforo coordinada al metal de transición, no quiere decir que no exista. En el espectro de ¹H-RMN que se discute a continuación, se obtiene la evidencia de la fosfina coordinada al átomo de rutenio.

En la Figura 4-2 se muestra el espectro de ¹H-RMN con las asignaciones indicadas del complejo **3**. El espectro da señales anchas en un intervalo de desplazamientos químicos de 0 a 25 ppm lo que es típico para espectros de RMN de compuestos con naturaleza paramagnética. En este caso para poder hacer la asignación de las señales a los grupos atómicos de hidrógeno del complejo **3** recurrimos a las áreas de integración, que aunque no se observan como números enteros si se aproximan a los esperados. En 24 ppm se encuentra una señal ancha que por su integral (15.34) la asignamos a los cinco metilos equivalentes del Cp* (Cp* = η_5 -

 C_5Me_5). En el espectro se observa que esta señal es la más ancha y desplazada fuera de la región diamagnética, lo que indica que es un grupo muy cercano al centro metálico, que es el que contiene un electrón desapareado (Ru-d⁵). Los protones aromáticos fueron asignados a las señales en; 14.7, 9.3, 6.65 y 4.5 ppm, para las cuales, la suma de sus integrales es cercana a 13 H, que corresponden al número de hidrógenos aromáticos teóricamente esperados de acuerdo a la estructura del complejo **3**. También, la mayoría de los desplazamientos químicos caen en la zona diamagnética aromática, en concordancia con el alejamiento de los protones aromáticos del centro metálico. La señal en 3.3 ppm con una integral de 7.36 se asignó a los metilenos que puentean el anillo aromático con la cadena perfluorada, cuya integral teórica es de 8 hidrógenos.



Figura 4-2 ¹H-RMN (300 MHZ, CDCl₃ 40°C) de Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3).

La caracterización por IR del complejo **3**, Figura 4-3 muestra bandas cracterísticas de estiramientos C-H, de los sobretonos del grupo aromatico, deformación C-H del grupo aromático y los estiramientos C-F en un intervalo de 1100-1300.



Figura 4-3 Infrarrojo (CDCl₃) del Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3).

Se realizó análisis elemental del complejo **3** obteniendo los siguientes resultados composición teórica: C =41.8 %, H= 2.87 % y composición experimental C= 42.2, H= 3.42 lo que da un valor cercano y aceptable para la fórmula propuesta.

También se llevo a cabo la determinación del punto de fusión mediante DSC para el complejo **3** Figura 4-4, el cual básicamente muestra una transición térmica (Tm) alrededor de 150 °C, la cual se asigno al punto de fusión.



Figura 4- 4 Termograma de DSC para el complejo (3).

4.1.1 Determinación del coeficiente de partición.

El comportamiento de solubilidad del complejo **3** en disolventes fluorados y no fluorados se estudió determinando el coeficiente de partición en un sistema bifásico formado por un disolvente fluorado [perfluorometilciclohexano (PFMC)] y un disolvente orgánico aromático (tolueno) $C_6F_{11}CF_3/C_6H_5CH_3$. Este par de disolventes con frecuencia tienden a ser utilizados para establecer la partición fluorocarbono/hidrocarbono, esta mezcla de disolventes es miscible a temperaturas arriba de 88.6 °C¹²³.

En la parte experimental se describe el procedimiento seguido para realizar el estudio de coeficiente de partición. Como se aprecia en la Figura 4-5 los dos disolventes son inmiscibles a 25 °C y los 10 mg del complejo **3** adicionados son solubles en la fase superior (tolueno). Posteriormente el tubo se calienta a 110 °C y el sistema se vuelve monofásico. Al enfriar a temperatura ambiente se vuelven a separar las fases, observando nuevamente que el complejo **3** se encuentra disuelto en la fase superior. Después, el sistema se abre y las dos fases son separadas por medio de una pipeta Pasteur y posteriormente los disolventes fueron evaporados en la línea de vacío. El peso de los residuos sólidos de ambas fracciones se determinaron en una balanza analítica encontrando que un 91 % del peso inicial del complejo **3** estaba en el

tolueno y el restante 9 % en el PFMCH, lo que corrobora la observación visual de que el complejo **3** es soluble en tolueno e insoluble en el disolvente perfluorado. Este resultado es contrario a lo reportado por Malosh *et al*¹²³ para complejos de rutenio conteniendo dos fosfinas terciarias alquílicas con cadenas perfluoradas $Ru(\mu-O_2CMe)(CO)_2P(CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3)_3]_2$, los cuales fueron preferentemente solubles en el PFMCH.



Figura 4- 5 Fotografía del sistema bifásico (tolueno/PFMCH) a 25C y del monofásico a 110 C. El complejo (3) es soluble en tolueno e insoluble en el PFMCH

4.2 Síntesis y caracterización del compuesto Cp*RuCl(P[4-C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)]₂-Ph)₂ (4).

El complejo 4 fue preparado por la reacción entre el tetrámero 2 y la fosfina PPh bis 9, como se detalla en la parte experimental esquema 3-5. El complejo 4 no se logró obtener en forma pura debido a la gran solubilidad del crudo de reacción tanto en solventes polares como en no polares. Los principales contaminantes que no se lograron eliminar fueron la fosfina libre 9 y su correspondiente óxido 10

En la Figura 4-6 se muestra el espectro de ³¹P RMN del complejo 4 en donde la señal simple en 40.47 ppm corresponde al complejo 4 el cual es diamagnético y sí origina señal en ³¹P-RMN a diferencia del complejo 3, discutido en el apartado anterior, la señal de 25.3 ppm corresponde al óxido de fosfina 10 y en -6.3 ppm encontramos la fosfina libre 9.



El espectro de ¹H-RMN correspondiente al complejo **4** se muestra en la Figura 4-7, la señal simple en 1.18 ppm se asignó a los cinco metilos equivalentes del Cp*, en 1.9 y 2.5 ppm se observan señales anchas asignadas a los metilenos Ha y Hb , por último encontramos los hidrógenos aromatícos del complejo **4** en un intervalo de 6.5-8.0 ppm , traslapadas con las señales aromaticas presentes en **9** y **10**.



Figura 4-7 ¹H-RMN (300 MHz, C₆D₆ t.a.) de Cp*RuCl(P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph)₂ (4).

4.3 Estudio de la actividad catalítica del compuesto Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3) en la polimerización de St vía ATRP inversa.

En el presente apartado se discuten los resultados obtenidos del estudio de la actividad catalítica del complejo **3** en la polimerización de St.

Uno de los objetivos al obtener el catalizador **3** el cual en su estructura contiene una fosfina terciaria con dos cadenas perfluoradas era incrementar su solubilidad en solventes no polares y así realizar las polimerizaciones controladas en solventes más baratos y mas amigables con el medio ambiente, como también explorar su actividad en la polimerización de estireno en $scCO_2$, así entonces se logró la síntesis del complejo (**3**) como un sólido color rojo ladrillo muy estable al aire y soluble en solventes polares y no polares (ver Tabla 4-1), para las cinéticas realizadas se opto por (tolueno y hexano) como disolventes.

Solvente	Solubilidad
Cloroformo	Alta
Metanol	Parcial
Hexano	Parcial
Tolueno	Alta
Acetona	Alta
Eter	Alta

Tabla 4-1 Solubilidad del complejo 3 a temperatura ambiente

Se prosiguió con el estudio de la polimerización de estireno por ATRP inversa con **3** como catalizador en tolueno y hexano como disolventes a 90 °C. Las polimerizaciones se ensayaron a la concentración constante de los reactantes de; $[St]_0=6.7 \text{ M}$, $[\mathbf{3}]_0=16.9 \text{ mM}$, $[AIBN]_0=16.9 \text{ mM}$ lo cual nos da una relación molar 396/1/1. También se estudio el efecto de Zn metálico como agente reductor externo y de la P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (**9**) como ligante de

coordinación, en cuyo caso se adicionaron en concentración de; $[Zn]_0=33.9$ mM y [PPh bis]_0=16.9 mM.

En la Figura 4-8 se muestra el comportamiento de conversión de monómero respecto al tiempo bajo las condiciones ya mencionadas para las cuatro cinéticas realizadas es prácticamente igual. Pequeñas diferencias incluyen; la caída de la conversión para las cinéticas realizadas en tolueno respecto la que se hizo en hexano que presenta una conversió más constante.



Figura 4- 8 Dependencia de la conversión respecto al tiempo en la polimerización de St vía ATRP inversa en tolueno a 90 °C con 3 como catalizador. [St]₀=6.7 M, [**3**]₀=16.9 mM, [AIBN]₀=16.9 mM [Zn]₀=33.9 mM y [PPh bis]₀=16.9 mM.

Por otra parte en la Figura 4-9 se grafica el logaritmo natural de la relación concentración inicial del monómero, $[M]_0$ sobre la concentración instantánea de monómero [M] en función del tiempo. En general se observan tendencias líneales para las cuatro cinéticas y similitud de velocidades de polimerización (inferidas de las $K_p^{app's}$), lo que sugiere que la velocidad de polimerización es de primer orden respecto la concentración de monómero y supone una

concentración constante de radicales propagantes, como es común observar en las polimerizaciones por ATRP directa. También puede inferirse un periodo de alta velocidad, en el intervalo de 0 a 8 hrs, que probablemente es debido a una alta concentración de radicales iniciantes generados por la especie activadora, para después pasar a un periodo de velocidad constante, de 8 a 70 hrs, donde existe una concentración estacionaria de radicales propagantes.

La idea al adicionar el Zn metálico era ayudar a la reducción *in situ* del complejo de Ru (III) (**3**). Los resultados obtenidos muestran que el Zn no tiene efecto en la velocidad de polimerización, lo que implica que no está ayudando a la reducción de la especie oxidada y a regenerar la especie activadora.

La adición de un equivalente de la fosfina libre 9 respecto a catalizador al medio de polimerización, tampoco ejerce ningún efecto en la velocidad de la polimerización.



Figura 4- 9 Grafica semilogaritmica de la polimerización de St vía ATRP inversa a 90 °C con 3 como catalizador. [St]₀=6.7 M, [**3**]₀=16.9 mM, [AIBN]₀=16.9 mM [Zn]₀=33.9 mM y [PPh bis]₀=16.9 mM.

La adición de un equivalente de fosfina libre, se presumía que era necesaria para la formación *in situ* de la especie activadora **4**, Figura 4-10, pues de acuerdo al mecanismo propuesto de ATRP inversa, primero tiene que llevarse a cabo la reducción del complejo oxidado para formar el complejo reducido (que sería la especie activadora) y así iniciar y propagar las cadenas en crecimiento. El hecho de no observar efecto en la velocidad de polimerización por la adición de la fosfina, implica que la especie activadora pudiera ser una especie de 16 electrones, (ver figura4-9) y no la supuesta especie **4** pues su formación sólo fue detectada en forma transiente en el monitoreo de la polimerización por ³¹P-RMN.



Figura 4- 10 Propuesta de reducción del complejo 3 al complejo 4, con Zn como agente reductor y PPh bis como ligante libre.

Respecto al control obtenido en el crecimiento de las cadenas poliméricas, en la Figura 4-11 se muestra la evolución de los pesos moleculares promedio en número M_n (GPC) en función de la conversión de monómero. Los pesos moleculares promedio en número crecen linealmente con la conversión y con valores por arriba de los M_n (th) lo que indica que la eficiencia de iniciación es menor a uno, en las cuatro cinéticas, en promedio se tiene 0.5 de eficiencia de iniciación. Los $M_{n (GPC)}$'s son parecidos en las cuatro cinéticas, lo que refleja que, al igual que en la velocidad de polimerización el efecto del Zn y de la fosfina libre 9, en el control del crecimiento molecular es nulo.



Figura 4-11 Dependencia del Mn en función de la conversión de monómero en la polimerización de St vía ATRP inversa a 90 °C con el complejo 3 como catalizador. [St]₀=6.7 M, [**3**]₀=16.9 mM, [AIBN]₀=16.9 mM [Zn]₀=33.9 mM y [PPh bis]₀=16.9 mM.

El peso molecular teórico está determinado por la Ecuación 4.5.

$$M_{n \text{ (th)}} = \frac{[M]_0}{2[I]_0} (PM_M)(\% \text{ conversion}) + (PM_I)$$
 Ecuación 4.5

Donde $[M]_0$ es la concentración inicial de monómero, $[I]_0$ es la concentración inicial de iniciador, PM_M peso molecular del monómero y PM_I el peso molecular del iniciador.

De acuerdo al mecanismo de polimerización por ATRP inversa (ver esquema 1-3) el complejo de Ru (III) debe primero reducirse al de Ru (II) el cual activará el enlace C-Cl del iniciador para propagar las cadenas en crecimiento.

Postulamos como hipótesis que el papel de reductor lo tiene el AIBN y que la especie activadora será una especie de 16 electrones, como se postula en la figura 4-9.

Para validar esta hipótesis, se monitoreo la cinética de polimerización por ³¹P-RMN y ¹H-RMN. En la Figura 4-12 se muestra la colección de espectros de ³¹P-RMN ordenados en función del tiempo de polimerización.



Figura 4-12 ³¹P-RMN (300 MHz) obtenidos a diferentes tiempos de reacción de polimerización vía ATRP inversa en solución de C₆D₆. [St]₀=2.4 M, [AIBN]₀= 17.2mM, [**3**]₀= 17.2 mM. Primer espectro sin calentamiento los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90 °C.

En el primer espectro, el cual se adquirió a tiempo cero y sin que hubiera calentamiento, no se observó básicamente alguna señal por la naturaleza paramagnética del complejo **3**, mencionada anteriormente. En el segundo espectro correspondiente a media hora de reacción a una temperatura de calentamiento de 90°C, se observó la aparición de cuatro nuevas señales ubicadas en 51ppm que corresponde a una nueva especie no identificada, otra en 40.4 ppm la

cual se asignó al complejo Cp*RuCl(PPh bis)₂ (**4**) el cual corresponde a la especie reducida del complejo **3**, la cual se piensa es la especie activadora en ATRP. Una señal en 38.4 ppm que se propone se deba a la especie oxidada Cp*Ru(O)Cl(PPh bis), por analogía con lo observado para el compuesto Cp*Ru(O)Cl(PPh₃) el cual se forma por oxidación con un poco de aire que haya entrado al sistema.¹²⁴ La señal en 25.2 ppm se asigno al óxido de la fosfina **10**.

En el tercer espectro correspondiente a 1 h de reacción a 90 °C se observa la desaparición de dos especies discutidas anteriormente, manteniéndose la señal de 38.4 y un aumento en la señal de 25 lo que indica un gran porcentaje de descomposición del complejo de partida **3**. También se observa un poco de fosfina libre **9** en -6.15 ppm.

En el cuarto y quinto espectros adquiridos a 2.5 y 4.5 h, sólo se observa presente el oxido de la fosfina **10**. Esto sugiere la destrucción del sistema catalítico, tanto del complejo **3** de partida como del complejo reducido **4**.Al final del tiempo de reacción se aisló un 79% del complejo $[Cp*Ru(\eta^6-C_6H_8)]^+C^-(8)$ que demuestra la transformación del sistema catalítico. La formación de este complejo **8** que contiene el estireno eta-6 coordinado al átomo de rutenio ya ha sido observado en trabajos previos en nuestro grupo¹²⁵.

El analisis del seguimiento por ¹H-RMN se muestra en la Figura 4-13 donde a tiempo cero y temperatura ambiente se observa claramente la señal de iniciador AIBN como una señal simple en 1.06 ppm.

En el segundo espectro correspondiente a 0.5 h de reaccion a 90 °C observamos que la señal del iniciador se consume totalmente, generando el producto de combinacion bimolecular tetrametilsucsinonitrilo (TMSN), en un desplazamiento de 0.82 ppm, el cual se cuantificó para todos los tiempos de la reacción encontrando que al final hay un 21.3% del producto de combinación (TMSN), lo que suguiere que el restante 78.7% de AIBN sirve como agente reductor e iniciador de la polimerizacion. Este resultado es importante por que explica en parte la eficiencia de iniciación de alrededor de 0.5 observada en las cinéticas en tubo Schlenk (ver figura4-10). Las señales múltiples observadas en 1.9 y 2.5 ppm se asignaron a los metilenos puente entre el anillo aromático y la cadena perfluorada del oxidó de la PPh bis. En 1.17 ppm se observa una señal que se asignó a los metilos del la especie de Cp*RuCl(PPh bis)₂ (4) que tambien se observa por ³¹P-RMN. Esto demuestra la reducción del complejo **3** al complejo **4**
pero en baja proporción, de hecho después de 2.5 h ya no se observa esta especie. También se observa poliestireno cuyas señales anchas se encuentran en 1.6 ppm para los metilenos y en 2.1 ppm para los metinos de la cadena, las señales de 0.57 y 0.7 ppm corresponden a los metilos del fragmento del iniciador unido en el extremo α de la cadenas del poliestireno.

En el espectro de ¹H-RMN a 1 h de calentamiento se cuantificó la reducción del complejo **3** al complejo **4**, que ocurrió en un pequeño porcentaje de alrededor de un 9.36 %. La señal del complejo **4** desaparce en los tiempos subsecuentes sin que se observe su acumulación esto implica que la especie activa en la polimerizaciones por ATRP inversa no es el complejo **4** si no posiblemente una especie de 16 electrones, como en el mecansimo de ATRA reportado por Severin¹²⁶.



4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6 2.5 2.4 2.3 2.2 2.1 2.0 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4 1.3 1.2 1.1 1.0 0.9 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1 0

Figura 4-13 ¹H-RMN (300 Mz) obtenidos a diferentes tiempos de reacción de polimerización vía ATRP inversa en solución de C₆D₆, [St]₀=2.4 M, [AIBN]₀= 17.2mM, [3]₀= 17.2 Mm. Primer espectro sin calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C. *=Señales no identificados.

Los espectros a 1, 2.5 y 4 h muestran básicamente las mismas señales, con las siguientes apreciaciones; el producto de combinación bimolecular (TMSN) no varía. El aumento en la conversión de poliestireno fue pequeño. Las señales marcadas con asterisco se desconocen su

Figura

estructura.De los seguimientos de polimerización realizados en tubo de RMN se concluye de momento que el sistema catalítico se degrada mayoritariamente para generar el complejo $[Cp*Ru(\eta^6-C_6H_8)]^+Cl^- 8$. Por lo que no se pudo tener evidencia de la especie o especies catalíticas involucradas en las cinéticas de polimerización realizadas en tubos de Schlenk. En cambio sí se obtuvo información sobre la reacción de terminación bimolecular que sufre el AIBN lo que reduce la eficiencia de iniciación.

Para entender el efecto del iniciador AIBN en el control y velocidad de la polimerización, se realizaron cinéticas de polimerización variando la concentración de AIBN y manteniendo constantes las concentraciones de monómero y catalizador. En la Figura 4-14 se muestran los resultados de conversión contra tiempo de tres cinéticas de polimerización.



4- 14 Dependencia de la conversión respecto al tiempo en la polimerización de St vía ATRP inversa a 90 °C con el complejo 3 como catalizador variando la concentración de iniciador AIBN. [St]₀=6.7 M, [3]₀=16.9 mM, [AIBN]₀=25, 16.9, 8.4 mM.

Se observa que se llega a una velocidad límite cuando la concentración de AIBN es igual a 16.9, y por otro lado cuando la concentración de AIBN es de 8.4 mM la velocidad de

polimerización es lenta y sólo se llega a una conversión del 30 % Respecto al control en el crecimiento de los pesos moleculares los resultados se muestran en la Figura 4-15.



Conversion (%)

Figura 4-15 Dependencia del Mn en la polimerización de St vía ATRP inversa a 90 °C variando la concentración de iniciador AIBN con el complejo **3** como catalizador. [St]₀=6.7 M, [**3**]₀=16.9 mM, [AIBN]₀=25, 16.9, 8.4 mM. Los *M*_{n(th}) fueron obtenidos con la ecuación 4-5 un 0 y un 100 % de conversión

Como puede observarse los $M_{n(GPC)}$'s crecen linealmente con la conversión del monómero, excepto la cinética cuando la concentración de AIBN es de 8.4 mM y los pesos moleculares se encuentran por arriba de los $M_{n (th)}$ debido a que la eficiencia de iniciación es menor a 1. En la figura 4-15 se muestran las eficiencias de iniciación promedio de cada cinética, se observa que para las concentraciones de 16.9 y 25 mM las eficiencias de iniciación son cercanas a 0.5, lo que implica que la mitad de las moléculas de AIBN terminan por combinación antes de iniciar cadenas en crecimiento, el aumento de la concentración de AIBN casi no provoca incremento en la reacción de terminación bimolecular. Cuando la concentración de AIBN es baja, en particular de 8.4 mm, la eficiencia de iniciación sube a 0.74, lo cual es lógico debido a que hay menos concentración de radicales iniciantes. Sin embargo la conversión de polímero es baja alrededor del 30 %.

Por último se muestra el análisis de los índices de polidispersidad obtenidos en estudio de la polimerización de St por ATRP inversa con **3** como catalizador. En la Figura 4-16 se muestra la gráfica del IPD en función de la conversión del monómero, donde se puede apreciar que los IPD'^s se encuentran por debajo de 1.3, valores aceptables para una polimerización radicalica controlada6.



Figura 4- 16 Dependencia del índice de polidispersidad (M_w/M_n) en función de la conversión del monómero en la polimerización de St vía ATRP inversa. [St]₀=6.7 M, [**3**]₀=16.9 mM, [AIBN]₀=16.9 mM [Zn]₀=33.9 mM y [PPh bis]₀=16.9 mM.

La tendencia que se observa con los IPD,s de la polimerización realizada en hexano es la de ir disminuyendo con la conversión, este es el comportamiento que deben seguir teóricamente las polidispersidades en función de la conversión, en ATRP bien controladas. Las demás cinéticas no presentan esta tendencia y entonces, la cinética en hexano sería la mejor controlada desde el punto de vista de los valores de IPD. Hasta donde sabemos no hay reportes de polimerizaciones radicálicas controladas (CRP) en hexano por lo que en este sentido tenemos una aportación exitosa, gracias a la buena solubilidad del catalizador **3** en disoloventes hidrocarbonados no polares. En las Figura 4-17 se muestran las curvas de GPC para la cinética en a) en tolueno, b) en tolueno con Zn, c) en tolueno con Zn y PPh bis y d) en hexano con Zn, observando que las curvas son monomodales y simétricas, reflejando la estrecha distribución de los pesos moleculares.



Figura 4-17 GPC de PSt obtenido en la polimerización de St vía ATRP inversa a) en tolueno b) en tolueno con Zn c) en tolueno con Zn y PPh bis y d) en hexano con Zn a 90 °C. [St]₀=6.7 M, [3]₀=16.9 mM, [AIBN]₀=16.9 mM [Zn]₀=33.9 mM y [PPh bis]₀=16.9 mM.

4.4 Análisis de Grupos funcionales en los extremos de las cadenas y del Peso molecular obtenido por ¹H-RMN en los PSt obtenidos vía ATRP inversa con el complejo Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)]₂Ph (3).

Debido al tipo de mecanismo propuesto en la iniciación y propagación en una reacción de polimerización por ATRP inversa las cadenas poliméricas quedan funcionalizadas en ambos extremos (posiciones α y ω) con el correspondiente fragmento del iniciador.

La funcionalidad de los extremos de cadena de los polímeros obtenidos se determinó por medio de ¹H-RMN en la Tabla 4-2 se muestra el % α , ω funcionalizado y de terminación bimolecular en los polímeros de las cinéticas realizadas con **3** como catalizador.

Cinéticas	$M_{ m n}_{ m (GPC)}$	% α,ω funcionalizado	% Terminación Bimolecular
En tolueno	21028	57.14	42.85
En tolueno con Zn	15895	63.42	36.57
En tolueno con Zn y PPh bis	13912	68.33	31.66
En hexano con Zn	15458	63.82	36.17
	20841	44.24	43.24
	27307	60.12	30.87
	34391	44.11	55.88

Tabla 4-2 Eficiencias de iniciación

En la Figura 4-18 se muestra un espectro de ¹H-RMN del PSt obtenido en tolueno con Zn, $[St]_0 = 6.7 \text{ M}, [3]_0 = 16.9 \text{ mM}, [AIBN]_0 = 16.9 \text{ mM y} [Zn]_0 = 33.9 \text{ mM a un tiempo de reacción}$ de 8 horas. En el espectro se observan dos señales en .95 y en 1.12 ppm las cuales se han asignado a los hidrógenos Ha y Hb de los metilos del fragmento del iniciador (AIBN), el cual está enlazado en el extremo α de la cadena del polímero. La señal en 4.35 ppm fue asignada al hidrógeno He el cual se encuentra es posición alfa respecto al átomo de cloro en la posición omega de la cadena. El porciento de funcionalidad se determinó de la siguiente manera % func = integral de He dividida entre la señal Ha/3, que para el caso del PSt de la figura 4.16 corresponde a un 63.4%, lo que indica que existen un 63.4% de cadenas terminadas con cloro en el extremo omega de las cadenas y el resto de las cadenas terminadas posiblemente por acoplamiento bimolecular.



Figura 4-18 ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, t.a.) de PSt obtenido al 37.7 % de conversión con el catalizador **3**. Asignación de las señales correspondientes a los grupos funcionales en los extremos.

La presencia del fragmento del iniciador en las cadenas poliméricas, indica que la polimerización fue iniciada por el mecanismo propuesto por ATRP inversa donde los radicales

libres generados por el iniciador radicálico pueden inducir la reducción del complejo de Ru^{III} para dar Ru^{II} y después propagar por ATRP directa (ver Esquema 1-3).

En, general las muestras de PSt analizadas por ¹H-RMN dan evidencia de la presencia del iniciador en los extremos de las cadenas, sin embargo la funcionalidad determinada por RMN es muy baja para un ATRP bien controlada, cuya eficiencia anda en un 90%.

4.5 Homopolimerización de estireno en scCO₂.

Anteriormente en nuestro grupo de trabajo se estudió la actividad catalítica del complejo Cp*RuCl[P(4-CF₃-C₆H₄)₃]₂ (11) en la polimerización de St por ATRP en scCO₂¹¹⁶. La característica estructural del complejo 11 es la del contener el grupo trifluorometil en la posición 4 de los anillos aromáticos de la fosfina, la cual le confiere solubilidad al catalizador en scCO₂. Los resultados de la polimerización mostraron que el complejo 11 fue activo, obteniendo poliestireno- α . ω funcionalizado con los fragmentos del iniciador Et-2-BrP en los extremos de las cadenas, un $M_{n(GPC)}$ = 1648 e IPD=1.96 lo que indica que la polimerización fue baja obteniendo un 3% de poliestireno. Esto debido a que el poliestireno es insoluble en scCO₂ y precipita en el medio cuando llega a un DPn aproximado de 30. En esta tesis nos fijamos como objetivo incrementar el contenido de los átomos de flúor en la fosfina coordinada al metal de transición, para tener un beneficio en la actividad del catalizador en la polimerización de scCO₂ y tal vez incrementar la conversión de polimerización.

La polimerización de St vía ATRP inversa en scCO₂, se llevó a cabo usando como catalizador el complejo **3** y AIBN como iniciador-reductor a una temperatura de 90°C en un tiempo de 48 h en una celda de acero de 25 mL de volumen a 3200 psi de presión. Al final se obtuvo PSt en un 5 % de conversión un M_n = 9183 y el IPD 1.6. Comparando este resultado con el obtenido con el complejo **11**, se observa que se logró incrementar el porcentaje de conversión así como el peso molecular. Las causas de este incremento posiblemente se deban a que la cadena perfluorada del catalizador permite que éste se encuentre mejor disperso en el medio para llevar su función. También es posible que funcione como surfactante del medio que ayude a la miscibilidad del PSt formado.

El análisis del porciento de funcionalidad del complejo **3** se determinó por la relación de las integrales de las señales He dividida entre la señal Ha/3 Figura 4-19, esto nos da un 62% de cadenas ω funcionalizadas con el átomo de cloro, el restante 38 % corresponde posiblemente a cadenas terminadas bimolecularmente. Esto valor es semejante a los determinados en las polimerizaciones en tolueno y hexano lo que indica que en ATRP inversa con **3** como catalizador, hay una etapa en la cual los radicales en crecimiento no son desactivados

eficientemente ocurriendo la terminación bimolecular en porcentajes del 38%. El M_n (RMN) fue determinado por la Ecuación 4.6, obteniendo un valor de 13,143 que es lógico si se considera el alto porcentaje de terminación bimolecular.

$$M_{n (RMN)} = \frac{\int Ar/_{5}}{He} (PM_{M}) + (PM_{I})$$
 Ecuación 4.6



Figura 4-19¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, t.a.) de PSt obtenido vía ATRP inversa en scCO₂.

En la Figura 4-20 se muestra el espectro de ¹³C- RMN del PSt obtenido en scCO₂ con **3** como catalizador, en donde se pueden observar las señales de los grupos funcionales provenientes del iniciador AIBN, por ejemplo se observan dos señales de carbonos ciano alrededor de 125 ppm y varias señales de carbonos metilos en el intervalo de 25 a 32 ppm. La causa de observar varias señales para estos grupos posiblemente se deba al fenómeno de tacticidad y de disterotopia. Mediante un espectro de correlación HETCOR (ver Figura 4-21), se observó que las señales en 27 y 28 ppm correlacionan con las señales de los metilos en 0.8 a 1.0 ppm en espectro de ¹H-RMN, lo que confirma que se trata de las señales del iniciador.



Figura 4- 20¹³C-RMN (500 MHz, CDCl₃, t.a.) de PSt obtenido vía ATRP inversa en scCO₂



Figura 4-21 HETCOR(ampliación de la zona alifatica) del PSt obtenido vía ATRP inversa en scCO2

En la Figura 4-22 se muestra la curva de GPC del PSt obtenido en la polimerización en scCO₂, observándose básicamente que se trata de una curva monomodal.



Figura 4-22 GPC de PSt obtenido vía ATRP inversa con 3 en scCO₂

Adicionalmente se realizó un estudio de espectroscopía de infrarrojo del PSt obtenido. En el espectro de FT-IR Figura 4-23, se aprecian las bandas características del PSt, además la frecuencia de estiramiento CN en 2359 cm⁻¹, evidencia la funcionalización de las cadenas con el iniciador/reductor AIBN. El espectro fue adquirido en solución de CDCl₃, el estiramiento carbono deuterio reportado en la literatura¹²⁷ se encuentra en 2250-2080 cm⁻¹.



Figura 4-23 Infrarrojo (CDCl₃) de PSt obtenido vía ATRP en scCO₂

4.6 Estudio de la cinética de polimerización de St en tolueno, catalizada por Cp*RuCl (P[4-C₆H₄-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)]₂Ph)₂ (4) monitoreada por ³¹P-RMN y ¹H RMN

Debido a la pequeña cantidad del complejo 4 obtenido solo se logró realizar un experimento de polimerización en tubo de RMN y monitorear la reacción por ³¹P y ¹H- RMN. En la Figura 4-24 se muestra la colección de espectros de ³¹P-RMN adquiridos en la cinética de PSt vía ATRP con el complejo 4 como catalizador, realizadas bajo las condiciones indicadas en el pie de la figura. En el primer espectro adquirido al principio del experimento en t=0 h y sin haber calentamiento, se observa la señal del complejo 4 a 40.5 ppm y la del fosfinas 9 y oxido 10 ya discutidas en el espectro de la caracterización de 4 (ver Figura4-6). Después que se inicia el calentamiento la señal del catalizador 4 disminuye en intensidad y la del oxido de la fosfina y la fosfina libre van en aumento, esto indica una transformación química del complejo 4. Con el tiempo de la reacción se observa que la señal del oxido aumenta en proporción y la del catalizador disminuye y se ensancha pero no desaparece asegurando su presencia para llevar a cabo la catálisis.



Figura 4-24 ³¹P-RMN obtenidos a diferentes tiempos en la polimerización de St por ATRP, en solución de C₆D₆ [St]₀=3.9 M, [EtBrP]₀= 27.2mM, [4]₀= 13.7 mM. Primer espectro sin calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90 ^oC.

En la Figura 4-25 se muestra la colección de espectros de ¹H-RMN en función del tiempo de reacción. A t=0 h se observan las señales del iniciador (EtBrP), así como la correspondiente al Cp* del complejo 4 y los metilenos de la fosfina coordinada, a una hora a 90 °C se observa muy bien la transformación del iniciador pues las señales finas desaparecen , generando señales anchas de las cadenas de poliestireno funcionalizadas, también se observa la disminución de la intensidad de la señal del Cp* y un cambio en el desplazamiento químico del Cp* de 1.16 a 1.20 lo que indica una reacción de intercambio de halógeno entre el complejo y el iniciador bromado. En los tiempos subsecuentes únicamente se observa el aumento en la conversión del poliestireno el cual llega a un 27% a las 9.5 h. (ver Figura 4.23).



^{42 41 40 39 38 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6 2.5 2.4 2.3 2.2 2.1 2.0 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4 1.3 1.2 1.1 1.0 0.9 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1 0 -0.1}

Figura 4-25 ¹H-RMN obtenidos a diferentes tiempos en la polimerización de St por ATRP, en solución de C_6D_6 [St]₀=3.9 M, [EtBrP]₀= 27.2mM, [4]₀= 13.7 mM. Primer espectro sin calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90 °C. El porcentaje mostrado es referente a la conversión del PSt.

Los resultados anteriormente discutidos mostraron que el complejo **4** sufre descomposición parcial durante la polimerización, lo más probable es que ocurra la oxidación irreversible a un compuesto de Ru (III) no se observó la formación del compuesto 8 como en el caso de la catálisis por ATRP inversa con el complejo **3** como catalizador, para evitar esto se propuso realizar la polimerización pero adicionando una pequeña cantidad de AIBN como agente reductor. Esta técnica fue reportada inicialmente por el grupo de Matyjaszewski que la denominó como técnica ICAR⁵⁶. En la Figura 4-26 se muestra el espectro de ³¹P-RMN en donde en general se observa un comportamiento similar al de la cinética de polimerización sin AIBN excepto las siguientes diferencias; la señal de 25.2 ppm asignada al oxido de la fosfina parece formarse en menor cantidad lo que sugiere que se reduce la supuesta reducción reversible del complejo **4**.



Figura 4-26 ³¹P-RMN obtenidos a diferentes tiempos en la polimerización de St por ATRP-ICAR, en solución de C₆D₆ [St]₀=3.9 M, [EtBrP]₀= 27.2mM, [4]₀= 13.7 mM [AIBN]₀ =2.7 mM. Primer espectro sin calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90°C.

El seguimiento de la cinética por ¹H-RMN se muestra en la Figura 4-27. Al tiempo cero, se observan las señales de AIBN (señal simple en 1.08 ppm) las señales del complejo **4** (Cp* en 1.16 ppm y los metilenos Hc y Hd en 1.9 y 2.5 ppm) y las del iniciador Et-2-BrP (señal triple en 0.85 ppm, doble en 1.45 ppm, multiplete en 3.85 ppm y cuadruplete en 3.95 ppm).

Después de 0.5 h de calentamiento a 90 °C se observa que el AIBN se consume totalmente para generar exclusivamente el producto de terminación bimolecular tetramentilsucsinonitrilo (TMSN), no hay evidencias de los compuestos de Me₂(CN)C-Cl o Me₂(CN)C-Br que se formarían irreversiblemente entre Ru (III) y radicales 2-ciano-2-propilo Me₂(CN)C.

En los tiempos subsecuentes se observa el ensanchamiento de las señales indicando la formación de las cadenas de PSt. La conversión de poliestireno a las 8 horas fue de un 39 %, lo que indica un incremento respecto a la polimerización sin AIBN, sugiriendo que la presencia del agente reductor AIBN ayuda a mejorar el proceso de polimerización por ATRP reduciendo in situ la especie oxidada.

Por el análisis de las integrales se calculó el porcentaje de AIBN que se descompuso térmicamente para generar el compuesto TMSN. Después de 0.5 h de calentamiento se determinó la formación de un 57 % de TMSN, el restante 43 % se supone que es AIBN que ayudó a la reducción de Ru (III).



Figura 4-27 ¹H-RMN obtenidos a diferentes tiempos en la polimerización de St por ATRP, en solución de C₆D₆ [St]₀=3.9 M, [EtBrP]₀= 27.2mM, [4]₀= 13.7 Mm [AIBN]₀ =2.7mM, Primer espectro sin calentamiento. Los siguientes espectros fueron adquiridos después de calentar en los tiempos indicados a 90 °C. El porcentaje mostrado es referente a la conversión del PSt.

En la Figura 4-28 se compara el comportamiento de la polimerización de estireno con el complejo 4 como catalizador bajo condiciones de ATRP normal y de ICAR.

Se puede apreciar claramente la mejora que se logra en la conversión de polimerización bajo condiciones de ICAR, que como ya se discutió, mejora el proceso oxido-reducción en el ciclo catalítico Ru(II)-Ru(III).



Figura 4-28 Grafica de conversión contra tiempo de la polimerización de St a 90 °C con 4 como catalizador. [St]₀=3.9 M, [EtBrP]₀= 27.2mM, [4]₀= 13.7 Mm [AIBN]₀ = 2.7mM (Línea Azul ATRP ICAR, Línea Roja ATRP Normal

El poliestireno obtenido al final de la cinética con ICAR correspondiente a las 13 h de reacción se aisló y se caracterizó por ¹H-RMN, en la Figura 4-29 se muestra el espectro correspondiente con las asignaciones. La presencia de los fragmentos de iniciador Et-2-BrP en las cadenas del polímero son evidentes por las señales en 4.5 y 3.9 ppm asignadas a Hf y He y por las señales en 0.9 y 1.1 asignadas a los metilos del iniciador.



Figura 4- 29 ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, t.a.) de PSt obtenido por ATRP-ICAR con 4 como catalizador

El análisis del porciento de la funcionalidad determinado por la relación de las integrales de Hf/He (CH₂-O) entre 2, da un valor de 112%, lo que hace suponer que se tiene una mezcla de cadenas de poliestireno funcionalizadas con el Et-2-BrP y otras funcionalizadas con fragmentos de AIBN.

Lo que nos indica que el AIBN se ha incorporado como iniciador en el proceso de iniciación y no nada más como agente reductor de la especie desactivadora proveniente del complejo **4**. Esto es algo que no se encuentra documentado en la literatura y tendrá que estudiarse con más detalle. Por IR se encontró evidencia de la funcionalización de las cadenas de PSt con el grupo CN por lo que confirma que el AIBN funcionó como iniciador Figura 4-30.



Figura 4-30 Infrarrojo (CDCl₃) de PSt obtenido vía ATRP ICAR con 4

El peso molecular del polímero obtenido por GPC se muestra en la Figura 4-31, el cual es de 6,086 mientras que el peso molecular teórico es de 6,790 valores muy similares lo que indica que la polimerización procedió de manera controlada.



Figura 4-31 GPC de PSt obtenido en la polimerización de St por ATRP-ICAR con 4 como catalizador,[St]₀=3.9 M, [EtBrP]₀= 27.2mM, [4]₀= 13.7 mM [AIBN]₀ =2.7 mM

4.7 Síntesis del copolímero en bloques Poliestireno-*b*-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 tridecafluorooctilmetacrilato, PSt-*b*-PTDFMA.

Con la finalidad de obtener un emulsificante que ayudara a incrementar la conversión del PSt obtenido en scCO₂, se propuso realizar la síntesis del copolímero en bloques PSt-b-PTDFMA, el cual contiene un fragmento CO₂ fílico y otro CO₂ fóbico. La síntesis se abordó sintetizando primero el PSt macroinicador, mediante ATRP-ICAR, y posteriormente la extensión de cadena del PSt macroinicador con el monómero fluorado 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilmetacrilato (TDFMA), también por ATRP-ICAR.

En la Figura 4-32 se muestran dos espectros de ¹H-RMN del PSt macroiniciador obtenido por ATRP-ICAR con **5** como catalizador, (Mn = 10667 y un IPD = 1.128) y otro del copolímero PSt-*co*-PTDFMA.

En el espectro de PSt se muestra la asignación de las señales del homopolímero funcionalizados en los extremos de la cadena con EtBrP, mientras que en el espectro de PSt-b-P(TDFMA) se observa la presencia del nuevo fragmento monomérico TDFMA utilizado para la copolimerización. Realizando un análisis comparativo entre estos dos espectros se encuentra la perdida de la señal H_f la cual se encontraba unida al átomo de bromo y la aparición de nuevas señales como, la correspondiente al metilo del acrilato a campos altos (H_i), (Hj) se encuentra traslapado entre las señales del homopolimero mostradas en el especto de PSt la señal del metileno unido a la cadena fluorada alrededor de 2.4 ppm (H_k), así como también la del metileno unido al oxígeno en 4.3 ppm (H_i).

Mediante el análisis de las integrales de las señales respectivas se determinó la relación molar de los componentes del copolímero utilizando la Ecuanción4-7.

$$R = \frac{3A}{2B - 7A}$$
 Ecuación 4-7

R= Relación molar.

A= Valor de la integral de la señal asignada al -OCH₂- (Hm) del bloque PTDFMA.

B= Valor de la integral de las señales localizadas entre 0.7 y 2.5 ppm, asignadas a los metilos, metilenos y metinos de ambos bloques.

El valor de la composición porcentual molar determinado fue de 82.8 % de PSt y 17.2 % de PTDFMA.

Previamente a la obtención del espectro de ¹H-RMN el copolímero se purificó mediante una extracción por soxhlet para remover residuos del homopolímero en THF, donde el copolímero es insoluble.

También se probó la solubilidad del copolímero en cloroformo en donde básicamente se observó la formación de una suspensión. El copolímero fue insoluble en acetona, benceno, THF y soluble en α,α,α -trifluoro tolueno, el espectro de ¹H-RMN se obtuvo en cloroformo deuterado más unas gotas de α,α,α -trifluoro tolueno.



Figura 4- 32 ¹H-RMN(300 MHz, t.a., CDCl₃) del homopolímero de PSt (M n = 10,667 y un IPD = 1.11) y (300 MHz, a 50°C, CDCl₃ más gotas de α,α,α -trifluoro tolueno) del copolímero PSt-*co*-PTDFMA.

Se realizó el análisis por infrarrojo del copolímero confirmando las bandas características del bloque de PSt así como del bloque de PTDFMA, Figura 4-33.



Figura 4-33 Infrarrojo (CDCl₃) del copolímero PSt-b-P(TDFMA).

En la Figura 4-34 se muestra el termograma obtenido por DSC realizado al copolímero PSt-*b*-PTDFMA, generalmente en los copolímeros en bloques, cada segmento mantiene su valor de transición, aunque un poco desplazada, sin embargo en el termograma del copolímero 7 solo se observa una temperatura de transición vítrea alrededor de 90 °C, asignada al poliestireno, esto posiblemente debido al mayor contenido de PSt (82.9 %) que de PTDFMA.

Patrick y colaboradores¹²⁸ reportaron que la transición vítrea del bloque de Poli(perfluorooctiletilenoximetilestireno) (PFDS) en un copolímero de PSt-b-PFDS puede ser difícil de distinguir debido a la cercanía que hay a la temperatura de transición T_I la cual puede ser adscrita a la transición entre las mesofases líquido- cristal.



Figura 4-34 Termograma de DSC del PS-co-PTDFMA

Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron por primera vez los complejos Cp*RuCl₂P[4-C₆H₄ (CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph (3) y Cp*RuCl(P[4-C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃]₂Ph)₂ (4), demostrando la naturaleza paramagnética del complejo 3 y la diamagnética del complejo 4. El complejo 3 se logró sintetizar eficientemente con rendimientos del 65 % y pureza aceptable, como lo revela el análisis elemental y espectroscópico. En cambio el complejo 4 se obtuvo en bajo rendimiento y baja calidad de pureza, debido a que no se encontró un método adecuado de purificación.
- 2. Se estudió por primera vez la actividad catalítica del complejo 3 en la polimerización de estireno vía ATRP-inversa, en tolueno, hexano y en scCO₂. Se encontró que las polimerizaciones realizadas en los solventes orgánicos proceden de manera controlada pero con desviaciones como son dos intervalos de velocidad de polimerización, uno de alta velocidad entre 0 a 8 h y después otro de menor velocidad pero con una concentración constante de radicales propagantes. El análisis de la funcionalidad en la cadena de PSt indicó hasta cerca de un 40% de terminación bimolecuar, lo cual es muy alta para una polimerización radicálica controlada. La eficiencia de iniciación se obtuvo del orden de 0.5, debido a la descomposición térmica del AIBN.
- Las polimerizaciones realizadas en tolueno y hexano proceden con la misma velocidad, pero la realizada en hexano mostró mejor control en cuanto a la distribución de los pesos moleculares.
- 4. Se logró por primera vez la polimerización radicálica controlada de estireno en un disolvente de baja polaridad como es el hexano.
- Se logró la polimerización de estireno por ATRP inversa con 3 como catalizador en scCO₂, pero al igual que las polimerizaciones en tolueno y hexano se observó cerca de un 40 % de terminación bimolecular.

- Se logró incrementar la conversión y el Mn del PSt obtenido en scCO₂, respecto al obtenido con el complejo 11 bajo las mismas condiciones, indicando que el incremento de longitud de la cadena perfluorada es beneficioso para la polimerización en scCO₂.
- Se estudió por primera vez la actividad catalítica del complejo 4 en la polimerización de estireno bajo condiciones de ATRP normal y de ICAR, demostrando que por el proceso ICAR mejora el ciclo catalítico, reflejándose en el incremento de la conversión.
- 8. Se demostró por primera vez que el AIBN en ICAR, no sólo funciona como agente reductor sino también como iniciador.
- 9. Se sintetizó el copolímero en bloques PSt-b-PTDFMA por ATRP-ICAR utilizando el complejo 5 como catalizador. El copolímero se caracterizó por ¹H-RMN e IR demostrando la presencia de ambos bloques. El termograma de DSC mostró sólo la temperatura de transición vítrea del PSt. La ausencia de la transción vítrea del bloque perfluorado se justificó debido al bajo contenido de éste en el copolímero.

Referencias.

- ¹ Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614-5615.
- ² Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; *Macromolecules*. 1995, 28, 1721-1723.

- ⁴ Matyjaszewski, K.; Wang, J. S. WO 9630421; U.S. Patent 5, 763, 548 1998.
- ⁵ Davis, K.; O'Malley, J.; Paik, H.; Matyjaszewski, K. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem).1997, 38 (1), 687.
- ⁶ Braunecker, W.A.; Matyjaszewski K. Prog. Polym. Sci. 2007, 32, 93.
- ⁷ Matyjaszewski, K. Chem. Eur. J. 1999, 5, 3095.
- ⁸ Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. Adv. Mater. 1998, 10, 901.
- ⁹ Matyjaszewski, K.; Xia, J.Chem. Rev. 2001, 101, 2921-2990
- ¹⁰ Matsumoto, H.; Nakano, T.; Nagai, Y. Tetrahedron Lett. 1973, 51, 5147.
- ¹¹ Ando, T.; Kato, M; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules. 1996, 29, 1070.
- ¹² Melis, K.; Verpoort, F. J. Mol. Cat. A: Chem. 2003, 201, 33.
- ¹³Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules. 1999, 32, 3820.
- ¹⁴ Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 5825.
- ¹⁵ Hamasaki, S.; Sawauchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2002, 40, 617.
- ¹⁶ Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules. 2001, 34, 4370.
- ¹⁷ Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9994.
- ¹⁸ Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. Acc. Chem. Res. 2008, 41, 1120.
- ¹⁹ Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. In *Advances in Controlled/ Living Radical Polymerization*; Matyajszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series 854; American Chemical Society: Washington, DC. 2003, *8*, 102.
- ²⁰ Motoyama, Y.; Hanada, S.; Niibayashi, S.; Shimamoto, K.; Takaoka, N.; Nagashima, H. *Tetrahedron*. 2005, *61*, 10216.
- ²¹ Motoyama, Y.; Hanada, S.; Shimamoto, K.; Nagashima, H. Tetrahedron. 2006, 62, 2779.
- ²² Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 538.
- ²³ Simal, F.; Sebille, S.; Hallet, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Macromol. Symp.* **2000**, *161*, 73.
- ²⁴ Simal, F.; Jan, D.; Demonceau, A.; Noels, A. F. In *Controlled/Living Radical Polymerization From Synthesis to Materials*; Matyajszewski,K., Ed.; ACS Symposium Series 768; American Chemical Society: Washington, DC. **2000**, *16*, 223.
- ²⁵ Simal, F.; Jan, D; Delaude, L.; Demonceau, A.; Spirlet, M.-R.; Noels, A. F. Can. J. Chem. 2001, 79, 529.
- ²⁶ Matyjaszewski, K; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M. Tetahedron. 1997, 53, 15321-15329.
- ²⁷ Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann A. *Macromolecules*. **1996**, *29*, 3665-3668
- ²⁸ Uegaki, H.;Kotani, Y.; M. Kamigato; M. Sawamoto. *Macromolecules*. 1997, 30, 2249-2253.

³ Curran, D. P. *Synthesis* **1988**, 489.

- ²⁹ Tsarevsky, NV.; Matyjaszewski, K. J Polym Sci Part A: Polym Chem. 2006, 44, 5098.
- ³⁰ Xia, J.; Gaynor, SG.; Matyjaszewski, K. Macromolecules. 1998, 31, 5958–9.
- ³¹ Queffelec, J.; Gaynor, SG.; Matyjaszewski, K. Macromolecules. 2000, 33,8629-39
- ³² Fischer, H. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1999, 37, 1885-1901.
- ³³ Wang, J S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*. **1995**, *28*, 7572-7573.
- ³⁴ Xia, J.; Matyjaszewski K. Macromolecules. 1997; 30, 7692–6.
- ³⁵ Moineau, G.; Dubois, P.; Jerome , R.; Senninger, T.; Teyssie, P. Macromolecules. 1998, 31:545-7.
- ³⁶ Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*. **1999**, *32*, 5199–202.
- ³⁷ Woodworth, B. E.; Metzner, Z.; Matyjaszewski, K. Macromolecules. 1998, 31, 7999-8004.
- ³⁸ Zhang, W.; Zhu, X.; Zhu, J.; Cheng, Z. Macromolecular Chemistry and Physics. 2004, 205(6), 806-813
- ³⁹ Tsuji, M.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kaga, H.; Kakuchi, T. Polymer Journal Tokyo, Japan. 2003, 35(1), 84-87
- ⁴⁰ Tang, W.; Matyjaszewski, K. Macromolecular Theory and Simulations 2008, 17(7-8), 359-375.
- ⁴¹ Chen, H.; Chen, L.; Hao, Z.; Fu, X.; Lu, Z. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. **2009**, 46(8), 832-836
- ⁴² Pan, K.; Jiang, L.; Zhang, J.; Dan, Yi. Journal of Applied Polymer Science. 2007, 105(2), 521-526
- ⁴³ Hua, J.; Jia, B.; Z, L.; Yang, H.; Xu, L.; Chen, D; Hecheng, Xiangjiao Gongye. **2003**, *26*(6), 378
- ⁴⁴ Qin, D.; Qin, S.; Qiu, K.; Gaofenzi, Xuebao. **2002**, (1), 108-112
- ⁴⁵ Wang, G.; Zhu, X.; Cheng, Z.; Zhu, J. European Polymer Journal. 2003, 39(11), 2161-2165.
- ⁴⁶ Hou, C.; Qu, R.; Liu, J.; Guo, Z.; Wang, C.; Ji, Ch.; Sun, Ch.; Wang, Ch. Polymer. 2006, 47(5), 1505-1510
- ⁴⁷ Hou, Chen.; Ji, Chunnuan.; Qu, Rongjun.; Wang, Chunhua.; Sun, Changmei; Zhou, Wenying.; Yu, Mengmeng. *Journal of Applied Polymer Science*. **2007**, *105*(3), 1575-1580
- ⁴⁸ Ferro, R.; Milione, S.; Caruso, T.; Grassi, A. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009, 307(1-2), 128-133
- ⁴⁹ Le, G. E.; Claverie, J.; Poli. Journal of the American Chemical Society. 2001, 123(39), 9513-24.
- ⁵⁰ Stoffelbach, F.; Claverie, J.; Poli, R. Comptes Rendus Chimie. 2002, 5(1), 37-42.
- ⁵¹ Weiser, M.; Muelhaupt, R. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 2005, 43(17), 3804-3813
- ⁵² Gromada, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*. 2001, 34, 7664-7671.
- ⁵³ Matyjaszewski, K.; Gromada, J.; Li, M. PCT Int. Appl. 2003, 46.
- ⁵⁴ Li, M.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*. **2004**, *37*, 2106-2112
- ⁵⁵ Li, M.; Jahed, N. M.; Min, K.; Matyjaszewski, K. J Polym Sci Part A: Polym Chem. 2005, 43, 3616–3622.
- ⁵⁶ Plichta, A.; Matyjaszewski, K. Macromolecules. 2009, 42, 2330-2332.
- ⁵⁷ Matyjaszewski, K.; Braunecker, WA.; Min, K.; Tang, W.; Huang J.; Tsarevsky NV,. PNAS. **2006**, *103*, 15309–14.
- ⁵⁸ Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.; Moad, G.; Thang, S. Macromol Symp 2001, 174, 209.
- ⁵⁹ Min K, Jakubowski W, Matyjaszewski K. Macromol Rapid Commun 2006, 27, 594–8.
- ⁶⁰ Oh JK, Matyjaszewski K. J Polym Sci Part A: Polym Chem 2006, 44, 3787–96.
- ⁶¹ Oh JK, Tang C, Gao H, Tsarevsky N.V, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc 2006, 128,5578–5584.

- ⁶² Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K. Macromolecules 2006, 39, 39–45.
- ⁶³ Pietrasik J, Dong H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*. 2006, 39, 6384–6390.
- ⁶⁴ Kwiatkowski, P.; Jurczak, J.; Pietrasik, J.; Jakubowski, W.; Mueller, L.; Matyjaszewski, K. *Macromolecule*. 2008, 41, 1067.
- ⁶⁵ Fischer, H. Chem. Rev. 2001, 101, 3581-3610.
- ⁶⁶ Matyjaszewski, K.; Patten, T.; Xia, J. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 674-680.
- ⁶⁷ Davis, K.; Paik, H.; Matyjaszewski, K. Macromolecules. 1999, 32, 1767-1776.
- 68 Wang, J.; Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. Macromolecules. 1997, 30, 6507-6512.
- ⁶⁹ Matyjaszewski, K.; Davis, T.; Handbook of Radical Polymerization. 2002, 8, 380.
- ⁷⁰ Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; Gaynor, S.G. *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 2289-2292.
- ⁷¹ Studer, A. Chem. Eur. J. 2001, 7(6), 1159-1164.
- ⁷² Hey, D. H.; Perkins, G. H. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1963**, *4*, 445-452.
- ⁷³ Fischer, H. J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 3925-3927.
- ⁷⁴ Tai, H.; Wang, W.; Howdle, S. M. Polymer. 2005, 46 (24), 10626–10636
- ⁷⁵ Ryan, J.; Aldabbagh, F.; Zutterlund, P. B.; Okubo, M. Polymer. 2005, 46, 9769–9777.
- ⁷⁶ Thurecht, K. J.; Gregory, A. M.; Villarroya, S.; Zhou, J.; Heise, A.;Howdle, S. M. *Chem. Commun.* **2006**, (42), 4383–4385.
- ⁷⁷Yokoto, H.; Kondo, M.; Kgiya, T.; Fukui, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 42 (5), 1412–1416.
- ⁷⁸ Yokoto, H.; Kondo, M.; Kgiya, T.; Fukui, K. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1968, 1 (2), 435-446.
- ⁷⁹ Biddulph, R. H.; Plesch, P. H. J. Chem. Soc. **1960**, 3913–3920.
- ⁸⁰ Jessop J., Leitner W. Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids; Wiley VCH: New York. **1999**.
- ⁸¹ Younkin, T. R.; Conner, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science*. **2000**, *287* (54), 460–462.
- ⁸² Mecking, S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. J. Am. Chem.Soc. 1998, 120 (5), 888–899.
- ⁸³ Loeker, F. C.; Duxbury, C. J.; Kumar, R.; Gao, W.; Gross, R. A.; Howdle, S. M. *Macromolecules*. 2004, *37* (7), 2450–2453.
- ⁸⁴ Stassin, F.; Halleux, O.; Jerome, R. *Macromolecules*. 2001, 34 (4), 775–781.
- ⁸⁵ Stassin, F.; Jerome, R. Chem. Commun. 2003, 2, 232–233.
- ⁸⁶ Stassin, F.; Jerome, R. Macromol. Symp. 2004, 135–146.
- ⁸⁷ Thurecht, K. J.; Heise, A.; deGeus, M.; Villarroya, S.; Zhou, J.; Wyatt, M. F.; Howdle, S. *Macromolecule*. 2006, *39* (23), 7967–7972.
- ⁸⁸ Villarroya, S.; Zhou, J.; Thurecht, K. J.; Howdle, S. M. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **2006**, 47 (2), 231–232.
- ⁸⁹ Xia, J.; Johnson, T.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J. M. Macromolecules. 1999, 32 (15), 4802.
- ⁹⁰ Minami, H.; Kagawa, Y.; Kuwahara, S.; Fujii, S.; Okubo, M. Des. Monomers Polym. 2004, 7 (6), 553–562.
- ⁹¹ Villarroya, S.; Zhou, J.; Duxbury, C. J.; Heise, A.; Howdle, S. M. *Macromolecules*. **2006**, *39* (2), 633–640.
- 92 Kendall, J.;. Canelas, D.; Young, J.;. DeSimone J. Chem. Rev. 1999, 99, 543-563

- ⁹³ Lepilleur, C.; Beckman, E.J. Macromolecules. 1997, 30, 745.
- ⁹⁴ Kemmere, M.F.; Meyer, T. in polymer reaction engineering. Wiley-VCH. Weinheim, Alemania. 2005
- 95 Canelas, D.A.; Betts, D.E.; Desimone, J.M. Macromolecules. 1996, 29, 2818.
- ⁹⁶ Galia, A.; Muratore, A.; Filardo, G. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 448.
- 97 O'Neill, M.L.; Cao, Q.; Fang, M.; Jhonston, K.P.; Wilkinson, S.P. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 3067.
- ⁹⁸ Matyjaszewski, K. Polymeric Materials: Sci., & Energineering. 2001, 84, 52-53.
- 99 Arehart SV, Greszta D, Matyjaszewski K, Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem). 1997, 38; 705
- ¹⁰⁰Odian, G. Principles of Polymerization, 4 ed 322
- ¹⁰¹ Kirby, Ch. F.; McHugh, M. A. Chem Rev. 1999, 99, 565–602.
- ¹⁰² Hyatt, J. A. J Org Chem. **1984**, 49, 5097–5101.
- ¹⁰³ Consani, K. A.; Smith, E. D. J Supercrit Fluid.s 1990, 3, 51-65.
- ¹⁰⁴ Carson, T.; Wells, S. L.; DeSimone, J. M. In Reactions and Synthesis in Surfactants Systems; Tex-ter, J., Ed.;
- Surfactant Science Series 100; Marcel Dekker, Inc.; New York. 2001, 129–143.
- ¹⁰⁵ DeSimone, J. M.; Guan, Z.; Elsbernd, C. S. Science. **1992**, 257, 945–947.
- ¹⁰⁶ Mawson, S.; Johnston, K. P.; Combes, J. R.; DeSimone, J. M. *Macromolecules*. **1995**, *28*, 3182–3191
- ¹⁰⁷Hsiao, Y.-L.; Maury, E. E.; DeSimone, J. M.; Mawson, S.; Johnston, K. P. *Macromolecules*. **1995**, *28*, 8159–8166.
- ¹⁰⁸McHugh, M. A.; Garach-Domech, A.; Park, I.-H.; Li, D.; Barbu, E.; Graham, P.; Tsibouklis, J. *Macromolecules*. **2002**, *35*, 6479–6482.
- ¹⁰⁹ Melnichenko, Y. B.; Kiran, E.; Wignall, G. D.; Heath, K. D.; Salaniwal, S.; Cochran, H. D.;Stamm, M. Macromolecules.1999, 32, 5344–5347
- ¹¹⁰ Sarbu, T.; Styranec, T.; Beckman, E. J. Nature. 2000, 405, 165–168.
- ¹¹¹ Hopken, J.; Moller, M. *Macromolecules*. **1992**, *25*, 1461–1467.
- ¹¹² Shimizu, T. In Modern Fluoropolymers; Scheirs, J. Ed.; John Wiley & Sons Ltd: New York. 1997, 26, 507 523.
- ¹¹³ Lacroix-Desmazes, P.; Ameduri, B.; Boutevin, B.Collect Czech Chem Commun. 2002, 67, 1383–1415.
- ¹¹⁴ Betts, D. E.; Johnson, T.; Anderson, C.; DeSimone, J. M. Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem) **1997**, 38, 760–761.
- ¹¹⁵ Betts, D. E.; Leroux, D.; DeSimone, J. M. ACS Symp Series. **1998**, 685, 418–432.
- ¹¹⁶ Tesis de Maestria, Villa Hernández Alejandro Magno, Centro de Investigación en Química Aplicada. 2006
- ¹¹⁷ Perrin, D.A; Purification of Laboratory Chemicals.Pergamon Press, Oxford,ed 1996
- ¹¹⁸ Oshima, N.; Zusuki, H.; Moro-Oka, Y.; Chemsty Letters, 1984, 1161-1164
- ¹¹⁹ Fagan, P. J.; Mahoney, W. S.; Calabrese, J. C.; Williams, I. E.; Organometallics, **1990**, *9*, 1843-1852
- ¹²⁰ Chinn m.;Heinekey, M.J. am. Chem. Soc. 1990, 112,556-5575.
- ¹²¹ Garza, A.; Maheswari, P. U.; Siegler, M.; Spek, A. L.; Reedijk, J. Inorg. Chem. 2008, 47, 6964-6973.
- 122 Rangel, I.; Ariza, A. Educación Química. 1997, 8(4), 231-238.
- ¹²³ Malosh, T.; Wilson, Scott.; Shapley, John. Journal of Organometallic Chemistry. 2009, 694, 3331-3337

- ¹²⁴ Torres-Lubián, J. R.; Sánchez-Castro, M. E.; Juárez-Saavedra, P.; Henández-Martínez, J.; Gordillo-Román, B.; Paz-Sandoval, M. A.; *Journal of Organometallic Chemistry*. 2002, 663, 127-133.
- ¹²⁵ Tesis Doctoral, Sáenz Galindo Aide, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2006
- ¹²⁶ Thommes, K.;Icli,B.;Scopelliti, R.; Severin K. Chem Eur.J. 2007, 13, 6899-6907
- ¹²⁷ R.M. Silverstein, F. X. Webster, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons Inc, USA, 2005.
- ¹²⁸ Lacroix-Dexmazes, P.; Andre, P.; Desimone, J. M.; Ruzette, A-V.; Boutevin, B. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, *42*, 3537–3552.