



Ciencia e Ingeniería  
de Materiales

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“Evaluación de la Actividad Catalítica de los Complejos  
Ciclometalados de Rutenio(II) en la Polimerización de  
Estireno y Metacrilato de Metilo”

**T E S I S**

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

P R E S E N T A

I. Q. VANESSA MARTÍNEZ CORNEJO

Asesor: Dr. Ronan Le Lagadec



México, D. F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## AGRADECIMIENTOS

**A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM):**

Mi alma *mater* y mi segundo hogar.

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT):**

Por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de maestría.

**Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales:**

Por el apoyo académico que recibí durante la realización de mis estudios.

**Al Instituto de Química:**

Por facilitar el material y las instalaciones para la realización de esta tesis.

**Al Dr. Ronan Le Lagadec:**

Por el apoyo prestado durante la realización de esta tesis y por estar siempre dispuesto a compartir sus conocimientos conmigo. Gracias.

**A la Dra. Larissa Alexandrova:**

Por su apoyo como co-asesora y valiosos comentarios para la elaboración de esta tesis.

**A la Q. Cecilia Franco Rodríguez:**

Por su colaboración en esta tesis con la síntesis de los complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes fosfinicos y por enseñarme a utilizar el equipo de RMN.

**Al M. C. Francisco Díaz Camacho:**

Por enseñarme el método de polimerización para el estireno y metacrilato de metilo.

**Al I.Q. Salvador López Morales:**

Por el apoyo prestado en la realización de la caracterización del poliestireno y polimetacrilato de metilo a través de GPC.

**Al Q. Ricardo Cerón Camacho:**

Por enseñarme a utilizar el equipo de IR.

**Al M. C. Hebert Estévez:**

Por sus inestimables consejos en la síntesis de los complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes nitrogenados.

## DEDICATORIA

**A Dios.**

**A mi mamá María de Jesús Cornejo Caballero:**

Por brindarme siempre su apoyo en todos los aspectos de mi vida y creer en mí cuando nadie más lo hizo.

**A mi tío Rafael Cornejo Caballero:**

Por ser como un padre para mí y por apoyarme constantemente durante toda mi vida.

**A mis tíos Gabriel y María Esther Cornejo Caballero:**

Por el apoyo que siempre me han dado.

**A mis hermanos Andrei y Ricardo:**

Por siempre estar conmigo en los momentos más difíciles.

**A mis primos y sobrino:**

Ana, Carlos, José Luis, José Manuel, Marco Antonio y Nena por su apoyo moral y todos los momentos felices que he tenido el gusto de compartir con ustedes.

**A mi Abuela Irene Caballero Vega:**

Por ser mi guía moral en la vida.

**A Carlos Pastrana Jiménez:**

Por ser una persona muy especial e importante en mi vida. Siempre formarás parte de ella.

**A mis amigos:**

Cecilia, Chui, Esther, Hebert, Isis, Karla, Laura, Ortencia, Pancho, Raúl y Víctor  
por brindarme su amistad.

*“La misión de la ciencia consiste en sustituir  
las apariencias con los hechos  
y las impresiones con las demostraciones”*  
-John Ruskin-

*“Los necios más grandes, más peligrosos  
y más insoportables son aquellos que razonan”*  
-Wieland-

---

# INDICE

<b>Lista de abreviaturas</b> .....	3
<b>1. Introducción</b> .....	4
<b>2. Antecedentes</b> .....	6
2.1 Generalidades de la polimerización por radicales libres .....	6
2.2 Polimerización iónica .....	8
2.2.1 Polimerización aniónica .....	9
2.2.1.1 Adición de un ion negativo.....	9
2.2.1.2 Transferencia de carga .....	10
2.2.2 Polimerización catiónica .....	11
2.2.3 Terminación .....	12
2.3 Polimerización radicalica viviente o polimerización controlada.....	13
2.3.1 Comparación entre la polimerización controlada y la polimerización por radicales libres convencional .....	14
2.4 Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) .....	16
2.4.1 Monómeros .....	18
2.4.2 Iniciador .....	18
2.4.3 Ligantes .....	21
2.4.4 Catalizador.....	22
2.4.4.1 Molibdeno .....	23
2.4.4.2 Manganeso .....	23
2.4.4.3 Renio .....	24
2.4.4.4 Rodio .....	25
2.4.4.5 Níquel .....	25
2.4.4.6 Hierro .....	26
2.4.4.7 Cobre .....	27
2.4.4.8 Rutenio .....	28
2.5 Complejos ciclometalados de rutenio .....	31

<b>3. Objetivos</b> .....	32
<b>4. Desarrollo Experimental</b> .....	33
4.1 Purificación de disolventes .....	33
4.2 Síntesis de los complejos de rutenio(II) .....	34
4.2.1 Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{C-N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ .....	34
4.2.2 Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{C-N})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ .....	35
4.2.3 Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{C-N})(\text{bpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ .....	36
4.2.4 Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ .....	37
4.2.5 Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{N-N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ .....	38
4.2.6 Complejos de rutenio(II) con ligantes fosfínicos.....	40
4.3 Polimerización de estireno .....	41
4.4 Polimerización de metacrilato de metilo .....	43
4.5 Caracterización .....	43
<b>5. Discusión de Resultados</b> .....	45
5.1 Polimerización de estireno .....	47
5.2 Polimerización de metacrilato de metilo .....	62
5.3 Efecto del potencial redox en la polimerización .....	68
<b>6. Conclusiones</b> .....	72
<b>7. Perspectiva</b> .....	74
<b>8. Bibliografía</b> .....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS

RAFT	Polimerización por transferencia de cadena por fragmentación adición reversible ( <i>reversible addition fragmentation chain transfer</i> ).
NMP	Polimerización mediada por nitroxidos ( <i>nitroxide mediated polymerization</i> ).
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo ( <i>atom transfer radical polymerization</i> ).
$M_n$	Peso molecular promedio en número.
$M_{n(Teo)}$	Peso molecular promedio en número teórico.
$M_{n(Exp)}$	Peso molecular promedio en número experimental (obtenido por GPC).
$M_w$	Peso molecular promedio en peso.
THF	Tetrahidrofurano.
ATRA	Adición radicalica por transferencia de átomo ( <i>atom transfer radical addition</i> ).
RX	Iniciador.
R•	Radical.
Ind	Indol.
ODBP	2,6-di- <i>tert</i> -butilfenóxido.
Phpy	2-fenilpiridil.
Tolpy	2- <i>p</i> -tolilpiridil.
phen	1,10-fenantrolina.
bpy	2,2- bipyridina.
dmbaH	N,N-dimetilbencilamina.
dppe	1,2-bis-(difenilfosfino)-etano.
BiEB	2-bromoisobutirato de etilo.
BEB	1-bromoetil-benceno
St	Estireno.
M	Monómero
MMA	Metacrilato de metilo.

# 1. INTRODUCCIÓN

La polimerización vía radicales libres o polimerización radicalica convencional es un importante proceso para obtener polímeros con altos pesos moleculares. Sin embargo la principal limitación de la polimerización vía radicales libres es el bajo control sobre algunos de los elementos claves de las estructuras macromoleculares como el peso molecular promedio, polidispersidades, funcionalidades y arquitecturas bien definidas.

Estos elementos son accesibles por la polimerización iónica viviente, pero requiere condiciones de alta pureza, bajas temperaturas y esta limitado al uso de un número pequeño de monómeros.

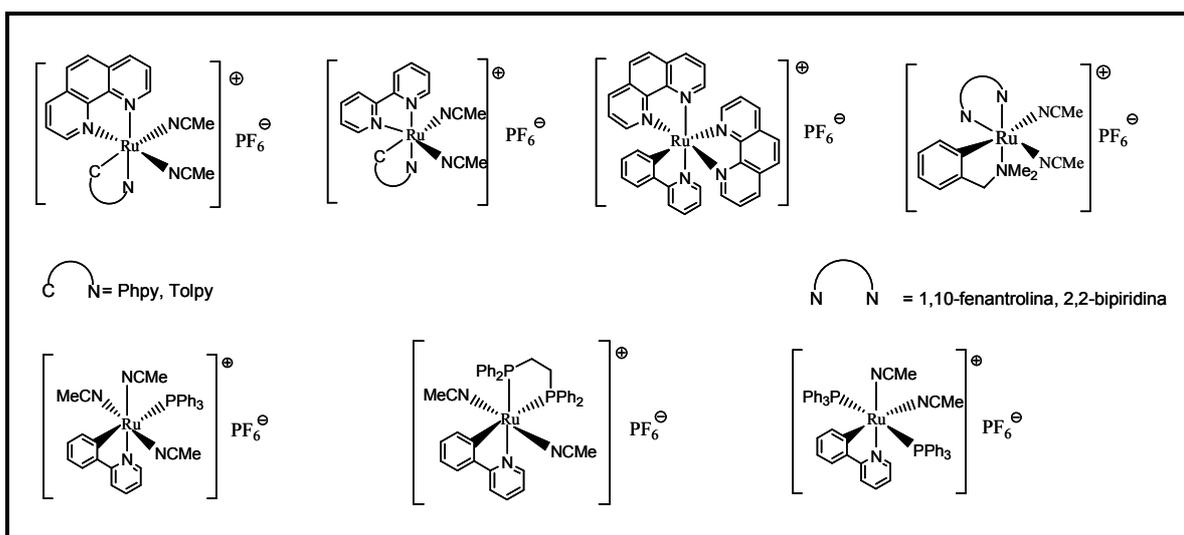
La polimerización controlada/viviente tiene como ventaja ser más tolerante a impurezas o grupos funcionales y se puede aplicar a una gran variedad de monómeros vinílicos. El desarrollo de la polimerización controlada o “viviente” vía radicales libres es un método que nos permite obtener nuevos materiales y polímeros con composiciones, arquitecturas y funcionalidades bien definidas.

En los recientes años se han desarrollado tres métodos de polimerización vivientes: RAFT (polimerización por transferencia de cadena por fragmentación adición reversible), NMP (polimerización mediada por nitroxidos) y ATRP (polimerización radicalica por transferencia de átomo). Todos estos métodos están basados en el establecimiento de un equilibrio rápido entre una mínima cantidad de especies crecientes y una mayor cantidad de especies durmientes.

El método ATRP muestra ser el más versátil para la polimerización de muchas clases de monómeros vinílicos incluyendo metacrilatos, acrilatos y estirenos. El componente más importante en el ATRP es el catalizador. Por lo

tanto varios complejos de metales de transición han sido aplicados en este proceso, como rutenio, cobre, hierro, cobalto y níquel, obteniéndose los mejores resultados con cobre y rutenio.

Nuestro grupo de investigación ha desarrollado la síntesis de nuevos complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes nitrogenados:  $[\text{Ru}(\text{C-N})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}(\text{C-N})(\text{bpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  (donde C-N = Phpy, Tolpy),  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{N-N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  (donde N-N = 1,10-fenantrolina, 2,2-bipiridina) y complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes fosfínicos (Figura 1.1) que ya han sido utilizados exitosamente en bioelectrocatalisis.



**Figura 1.1** Complejos ciclometalados con ligantes nitrogenados y fosfínicos

En este trabajo se comprobará la efectividad de estos nuevos complejos ciclometalados de rutenio(II) como catalizadores en la polimerización por ATRP de estireno y metacrilato de metilo. Así como el efecto que tiene la estructura de estos complejos sobre la conversión, el peso molecular y polidispersidades de los polímeros obtenidos.

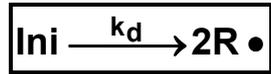
## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Generalidades de la Polimerización por Radicales Libres

La polimerización por radicales libres es una cadena de reacciones consistentes en una secuencia de tres etapas: a) iniciación, b) propagación y terminación.

La etapa de iniciación envuelve dos reacciones:

- a) La primera etapa es la producción de radicales libres, partiendo de la disociación homolítica de un iniciador **Ini** en un par de radicales **R•**.



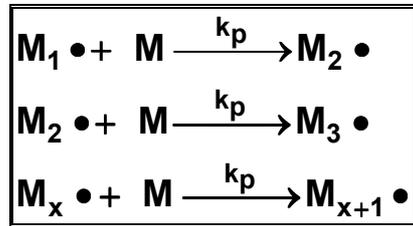
Donde  $k_d$  es la constante para la disociación.

- b) La segunda etapa es la adición de este radical a la primera molécula de monómero para producir un nuevo radical,  $M_1\bullet$



Donde M representa al monómero y  $k_i$  es la constante para la etapa de iniciación.

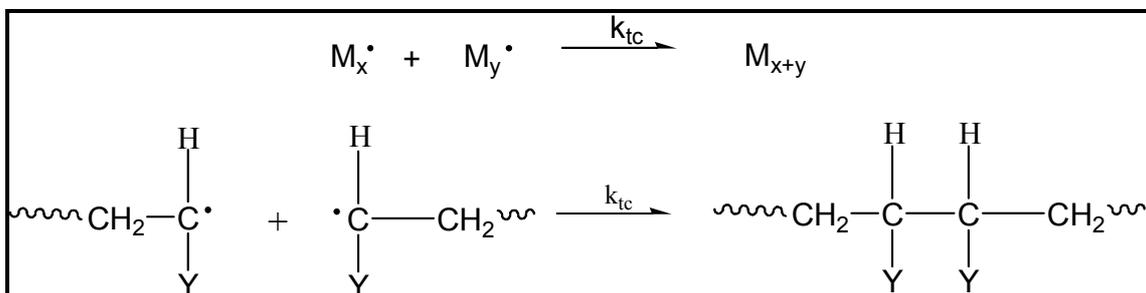
La etapa de propagación consiste en el crecimiento de  $M_1\bullet$  por adición de una gran cantidad de moléculas de monómero. Cada adición crea un nuevo radical más grande que el anterior en una unidad de monómero.



Donde  $k_p$  es la constante de propagación.<sup>1</sup>

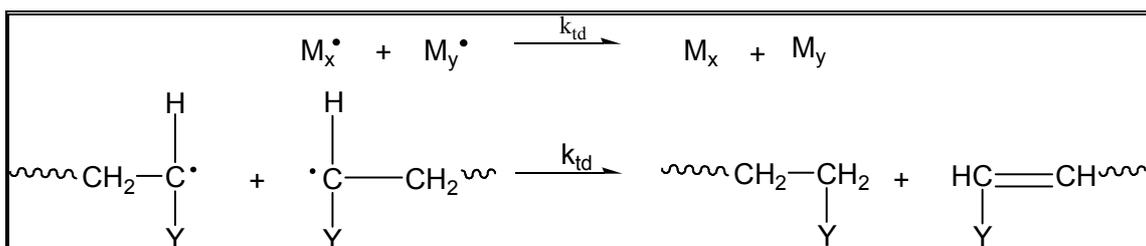
La etapa de terminación es una reacción bimolecular entre dos radicales, esta puede ser por:

- a) Combinación: Dos radicales reaccionan entre si.



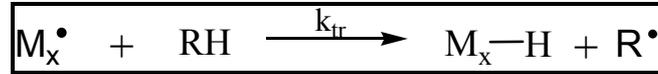
**Ecuación 2.1** Terminación por combinación.

- b) Desproporción: En el que el hidrógeno de un radical es transferido a otro radical. El resultado es la formación de dos moléculas de polímero, una saturada y otra insaturada.



**Ecuación 2.2** Terminación por desproporción.

Otro mecanismo de terminación es la transferencia de cadena por la abstracción de hidrogeno desde un iniciador, monómero, polímero o una molécula de disolvente (RH).



Ecuación 2.3 Transferencia de cadena.

En este último caso la velocidad de propagación ( $R_p$ ) puede ser afectado o no, pero el  $M_n$  (peso molecular promedio número) siempre decrece y la polidispersidad se ve incrementada.

Por radicales libres se obtienen polímeros con  $M_n \sim 100,000$ . Sin embargo, en la presencia de agentes de transferencia, podemos obtener polímeros con pesos moleculares más bajos.

La polidispersidad más baja para radicales libres es  $M_w/M_n = 1.5$  a bajas conversiones, pero en la mayoría de los casos es  $M_w/M_n = 2$ , especialmente a altas conversiones. Como hemos mencionado por radicales libres obtenemos un bajo control en la estructura y peso molecular, esto es debido a las reacciones terminales y de transferencia, las cuales son inevitables.

## 2.2 Polimerización Iónica

En la polimerización por mecanismo de radicales libres casi todos los monómeros con doble enlace carbono-carbono pueden ser polimerizados, en cambio la polimerización iónica es altamente selectiva. La polimerización catiónica esta limitada a monómeros que poseen grupos donadores de electrones como vinilo y 1,1-dialquil. La polimerización aniónica toma lugar con monómeros que poseen grupos aceptores de electrones, como nitro, ciano, carboxilo y vinilo. También entre estos monómeros se encuentra los que

poseen grupos fenilo el cual puede actuar como grupo aceptor y donador de electrones a la vez, haciéndolos viables tanto para la polimerización aniónica como catiónica.

Las polimerizaciones aniónica y catiónica tienen características similares. Ambos dependen de la formación y propagación de las especies iónicas, uno carbanión en un caso y carbocatión en el otro caso.

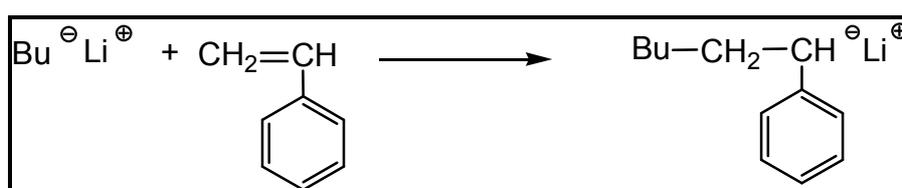
## 2.2.1 Polimerización Aniónica

Los iniciadores más típicos en una polimerización aniónica se pueden clasificar en dos tipos:

- Adición de un ion negativo.
- Transferencia de carga.

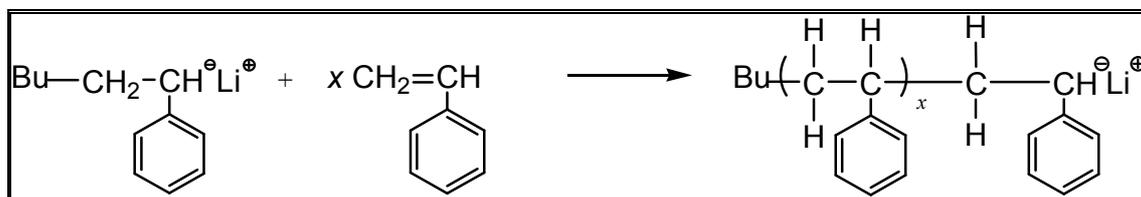
### 2.2.1.1 Adición de un ion negativo

Los iniciadores más comunes que reaccionan por la adición de un ion negativo son compuestos organometálicos de los metales alcalinos. Algunos iniciadores de este tipo incluyen compuestos orgánicos de calcio y bario y reactivos de Grignard. Sin embargo, el más utilizado es el *n*-butil-litio. Como ejemplo la iniciación aniónica del estireno por *n*-butil-litio: Durante el proceso de iniciación, la adición del anión butil al estireno produce un carbanión en asociación con la carga positiva del litio.



Ecuación 2.4 Iniciación por polimerización aniónica

La cadena se propaga por la inserción adicional de los monómeros de estireno entre el carbanion y el contraión.

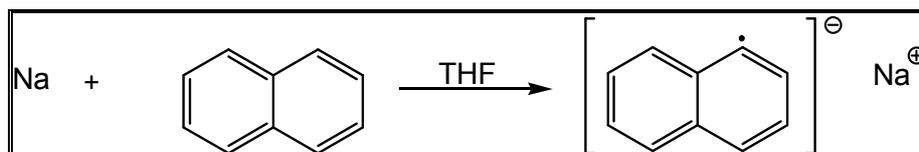


Ecuación 2.5 Propagación en polimerización aniónica

El uso de compuestos de alquil-litio como iniciadores es uno de los procesos más utilizados debido a su solubilidad en disolventes orgánicos y su versatilidad para preparar polímeros con estructuras bien definidas. .

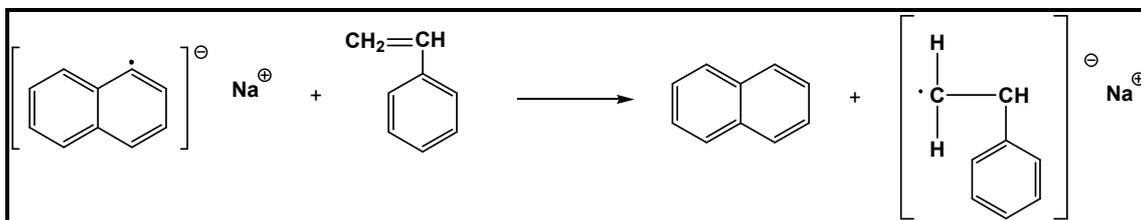
### 2.2.1.2 Transferencia de carga

En el caso de la iniciación por transferencia de carga, el proceso reside en la formación de un radical-anión capaz de iniciar la polimerización. Este proceso se puede dar a través de metales alcalinos y compuestos aromáticos insaturados. La iniciación procede por la formación de un iniciador activo, como ejemplo la formación del naftaleno radical-anión: El radical-anión se forma por la transferencia de un electrón del sodio al naftaleno (ecuación 2.6). La elección del disolvente es importante, porque el disolvente está íntimamente ligado a la asociación del catión y contraión. Disolventes polares son necesarios para estabilizar el radical-anión, principalmente para la solvatación de los iones. El radical-anión de naftaleno es formado cuantitativamente en THF, pero la disolución en hidrocarburos resulta en la precipitación del sodio y la regeneración del naftaleno.



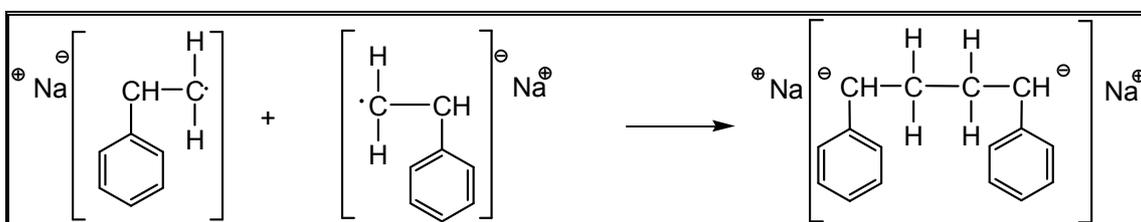
Ecuación 2.6 Formación del radical-anión de naftaleno.

El radical-anión de naftaleno transfiere un electrón a un monómero como el estireno para formar el radical-anión de estireno.



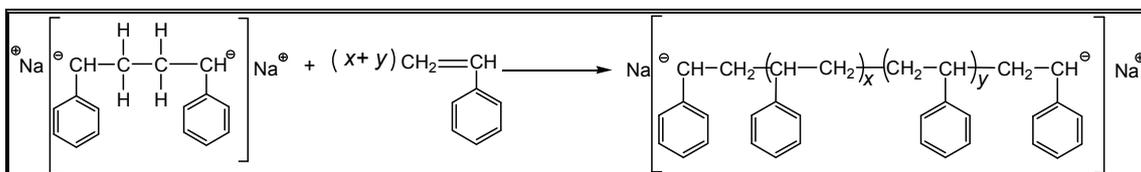
**Ecuación 2.7** Formación del radical-anión de estireno.

Este radical dimeriza para formar el dicarbanión, que es una forma más estable que el radical-anión.



**Ecuación 2.8** Formación del dicarbanión.

La propagación ocurre en ambas terminaciones del dicarbanión:

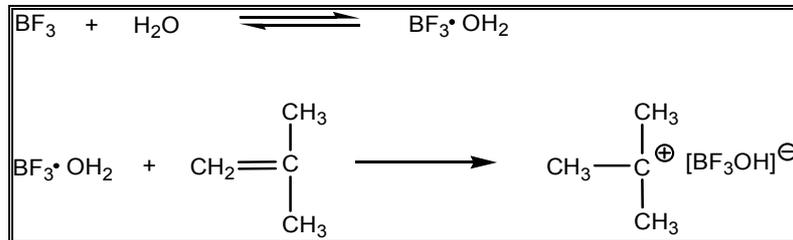


**Ecuación 2.9** Propagación en polimerización aniónica.

## 2.2.2 Polimerización Catiónica

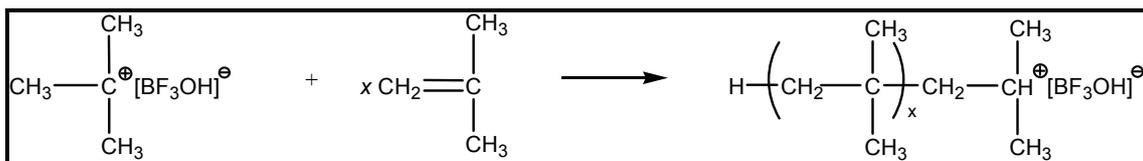
En la polimerización catiónica la especie en propagación es un carbocatión. Los compuestos usados son ácidos (como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y ácidos de Lewis como el  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{SnCl}_4$ . Los ácidos de Lewis nunca son efectivos solos, estos necesitan la presencia de trazas de agua o alguna otra fuente de protones o cationes, que en la reacción con el ácido de Lewis

formen especies electrofilicas que inicien la polimerización. Como ejemplo vemos el caso de la polimerización de isobuteno con trifluoruro de boro (Ecuación 2.5).



**Ecuación 2.10** Ejemplo de iniciación catiónica.

La adición del protón genera un carbocatión de isobutileno que forma una asociación con un  $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}$ . El carbocatión puede ser agregado al doble enlace de otra molécula durante la propagación.



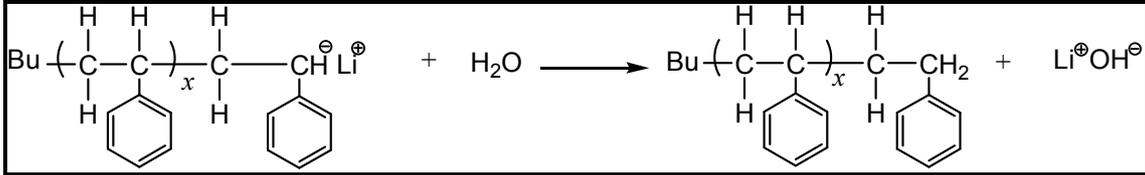
**Ecuación 2.11** Propagación en polimerización catiónica.

### 2.2.3 Terminación

En la polimerización iónica “viviente” la terminación por combinación o desproporción no ocurre. La ausencia de terminación junto con una mayor velocidad de iniciación que de propagación ( $R_i > R_p$ ) en la polimerización iónica conducen a que el peso molecular promedio número aumente linealmente con la conversión y a conseguir bajas polidispersidades ( $M_w/M_n < 1.5$ ) en los polímeros obtenidos.

Sin embargo, la polimerización iónica es llevada a cabo en atmósfera inerte con reactivos altamente puros, porque la existencia de trazas de impurezas, oxígeno, dióxido de carbono, metanol o agua provocan reacciones de transferencia, las cuales se pueden considerar como de terminación. Otra desventaja es que la energía de activación para la polimerización iónica es baja

y positiva la polimerización debe ser efectuada a muy bajas temperaturas (-70°C a -90°C) y para evitar el sobrecalentamiento producido por ser una reacción muy exotérmica.

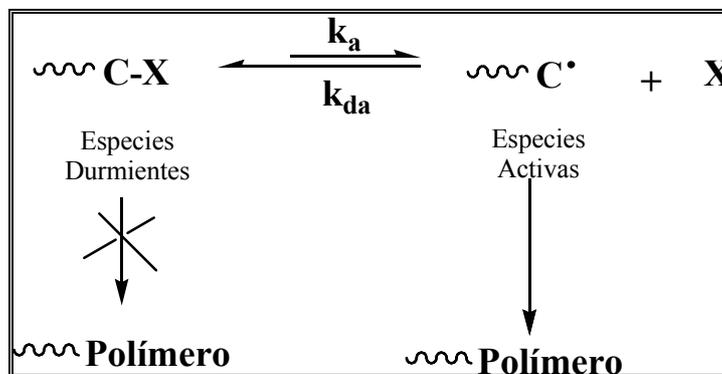


Ecuación 2.12 Terminación en polimerización aniónica

Debido a estas condiciones tan estrictas la polimerización radicalica viviente o controlada es una mejor alternativa para obtener polímeros con bajas polidispersidades y estructuras bien definidas.

### 2.3 Polimerización Radicalica Viviente o Polimerización Controlada

Los últimos años han sido testigos del rápido desarrollo y entendimiento de nuevos métodos de polimerización radicalica viviente. Todos estos métodos se basan en el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una mínima cantidad de radicales vivos crecientes y una cantidad mayoritaria de especies durmientes.



Ecuación 2.13 Ecuación general del equilibrio entre especies activas y durmientes

A continuación se hace una comparación entre la polimerización radicalica viviente y la polimerización por radicales libres convencional.

### **2.3.1 Comparación entre la Polimerización Controlada y la Polimerización por Radicales Libres Convencional**

La principal diferencia entre radicales libres y polimerización controlada es como los radicales libres son generados. En la polimerización por radicales libres son formados a bajas concentraciones, continuamente e irreversiblemente por lo que frecuentemente, cuando arriba del 90% del monómero ha sido convertido en polímero, menos del 20% del iniciador ha sido consumido. En cambio, en polimerización controlada los radicales son formados reversiblemente tanto en la etapa de iniciación como en la propagación y su concentración esta balanceada por las reacciones de activación y desactivación. En contraste en radicales libres estas reacciones de intercambio están ausentes. En la polimerización por radicales libres la velocidad de iniciación es más lenta que la de propagación, por el contrario en polimerización controlada las velocidades de iniciación, activación y desactivación son más grandes que la velocidad de propagación y terminación. Esto permite la iniciación y crecimiento de las cadenas simultáneamente, permitiendo obtener polidispersidades  $<1.5$  y el controlar las arquitecturas de los polímeros.

El intercambio rápido entre especies activas y durmientes también permite una extensión en el tiempo de vida de las cadenas poliméricas en propagación de  $\sim 1$ s en radicales libres hasta 1 h en la polimerización controlada.

Tanto como en radicales libres y como en la polimerización controlada la terminación ocurre y no puede ser evitada. Sin embargo, existen importantes diferencias entre ambas polimerizaciones. En radicales libres, los radicales son

continuamente generados. La terminación depende de la longitud de la cadena y el coeficiente de la velocidad de terminación disminuye con la longitud de la cadena. Como resultado la mayoría de las reacciones de terminación ocurren entre una cadena larga y otra corta ó entre dos cadenas cortas.<sup>2</sup>

En polimerización controlada las cadenas crecen lenta y continuamente con la conversión debido a que la concentración de radicales ( $[R\bullet]$ ) es baja, consecuentemente disminuye la probabilidad de que existan reacciones de terminación y también cuando se obtienen altas conversiones las cadenas son más grandes por lo tanto la velocidad de terminación decrece. Así, la proporción de cadenas muertas es menor al 10% en polimerización controlada, en comparación con la polimerización por radicales libres convencional en donde más del 90% de las cadenas están muertas.

Todos estos factores nos permiten tener un mejor control en topología, funcionalidad y composición en la síntesis de los polímeros por polimerización radicalica viviente.

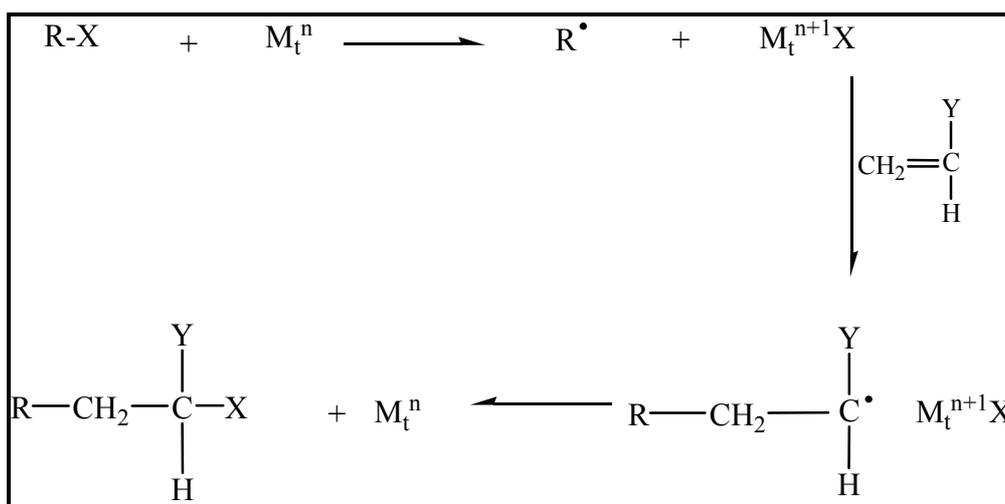
Como mencionamos en la introducción de esta tesis los tres métodos de la polimerización radicalica viviente son RAFT (polimerización por transferencia de cadena por fragmentación adición reversible), NMP (polimerización mediada por nitroxidos) y ATRP (polimerización radicalica por transferencia de átomo). Estos métodos presentan tanto ventajas como desventajas. En el caso de NMP no puede ser usado en la polimerización de alquenos disustituídos tales como metacrilatos, el ATRP no es aplicable a acetatos de vinilos, RAFT tiene el más alto rango de monómeros que se pueden polimerizar por este método, pero sus reactivos no son tolerantes a las aminas primarias.

Sin embargo, en ATRP la contribución de la transferencia y la terminación en general se presentan en muy bajo porcentaje y se ha observado que es muy útil en especial para polímeros con bajos pesos moleculares y funcionalidades especiales y para la preparación de copolímeros en bloque.<sup>3</sup>

## 2.4 Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)

En la polimerización radicalica por transferencia de átomo como su nombre lo dice, la transferencia de átomo es la reacción elemental para el crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas. ATRP, se origina en la reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA) (Ecuación 2.14), que son catalizadas por un complejo de metal de transición<sup>4</sup>. ATRA es una modificación de la reacción de adición de “Kharasch”, que usualmente ocurre en la presencia de luz o de iniciadores convencionales como los peróxidos.

En ATRA un metal de transición ( $M_t^n$ ) abstrae el átomo de halógeno desde un halogenuro orgánico (R-X) para formar la especie radicalica  $R\cdot$  y el metal oxidado ( $M_t^{n+1}X$ ). En el siguiente paso, la especie radicalica  $R\cdot$  reacciona con un alqueno (por ejemplo  $CH_2CHY$ ) para formar la especie intermedia  $[RCH_2CHY]\cdot$ . Posteriormente la reacción entre esta especie intermedia y el metal oxidado produce  $R-CH_2CHY-X$  y regenera al metal de transición reducido.

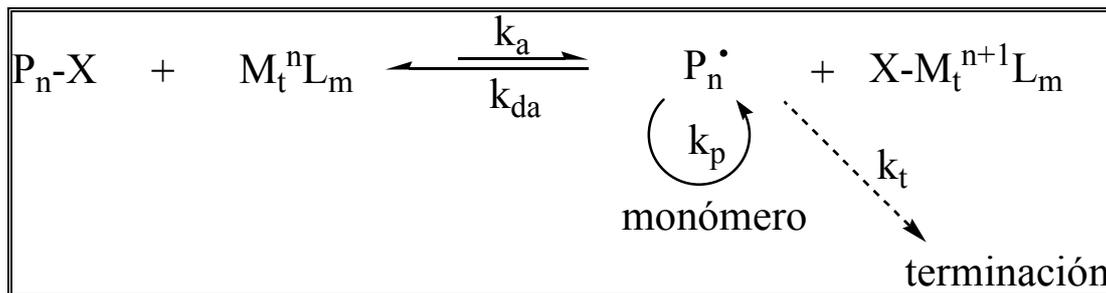


**Ecuación 2.14** Reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA)

Si el enlace carbono-halógeno en el producto  $R-CH_2CHY-X$  es sucesivamente activado por el metal y existe un exceso del monómero, se

puede dar un gran número de reacciones de adición por transferencia de átomo, es decir una polimerización radicalica por transferencia de átomo.

Un esquema general para ATRP es mostrado en la ecuación 2.15, donde los radicales  $P_n^\bullet$  son generados a través de una reacción redox reversible catalizada por un complejo de metal de transición ( $M_t^n L_m$ ), que sufre una oxidación acompañada de la abstracción de un átomo de halógeno,  $X$ , desde una especie durmiente,  $P_n-X$ . Los radicales reaccionan reversiblemente con los complejos de los metales oxidados,  $X-M_t^{n+1}L_m$ , para reformar las especies durmientes y el complejo de metal de transición, las cuales vuelven a reaccionar con las especies durmientes  $P_n-X$  propiciando un nuevo ciclo redox. Este proceso ocurre con una velocidad constante de activación ( $k_a$ ) y desactivación ( $k_{da}$ ). El crecimiento del polímero es similar a la polimerización convencional, por adición de radicales libres al monómero.



Ecuación 2.15 Mecanismo general de ATRP

Las reacciones de terminación también ocurren en ATRP, principalmente por desproporción y combinación. Sin embargo, en una polimerización radicalica por transferencia de átomo bien controlada, solo un pequeño porcentaje (<10%) de las cadenas poliméricas llegan a terminar.

Un sistema ATRP está compuesto de un monómero, un iniciador con un halógeno transferible, un catalizador (compuesto de un metal de transición con ligantes adecuados). Algunas veces un alcóxido de metal es usado.

A continuación daremos una explicación de cada uno de los componentes del ATRP.

## 2.4.1 Monómeros

Monómeros, con sustituyentes que pueden estabilizar las cadenas poliméricas en propagación ( $P_n^\bullet$ ), han sido exitosamente usados en la polimerización por ATRP: estirenos, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, y acrilonitrilos. Sin embargo, aún usando el mismo catalizador y las mismas condiciones de reacción cada monómero posee su propia e intrínseca velocidad de propagación. Así para cada monómero específico la concentración de las cadenas en propagación y la velocidad de desactivación del radical deben ser ajustadas para mantener el control en la polimerización. Pero la polimerización por ATRP es un proceso catalítico, por lo que el equilibrio entre las reacciones de activación y desactivación no solo depende de las especies activas y las especies durmientes, sino también de la reactividad del catalizador.

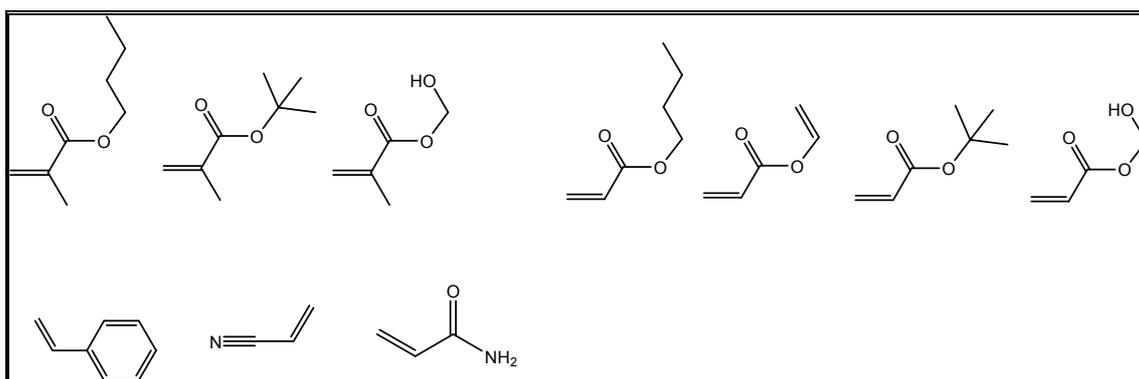


Figura 2.1 Algunos monómeros polimerizados por ATRP

## 2.4.2 Iniciador

La función del iniciador es formar los radicales  $R^\bullet$  a través de la activación del enlace R-X (rompimiento homolítico) por el complejo del metal de transición y determinar el número de cadenas crecientes. Los dos parámetros importantes para un exitoso sistema iniciador ATRP son:

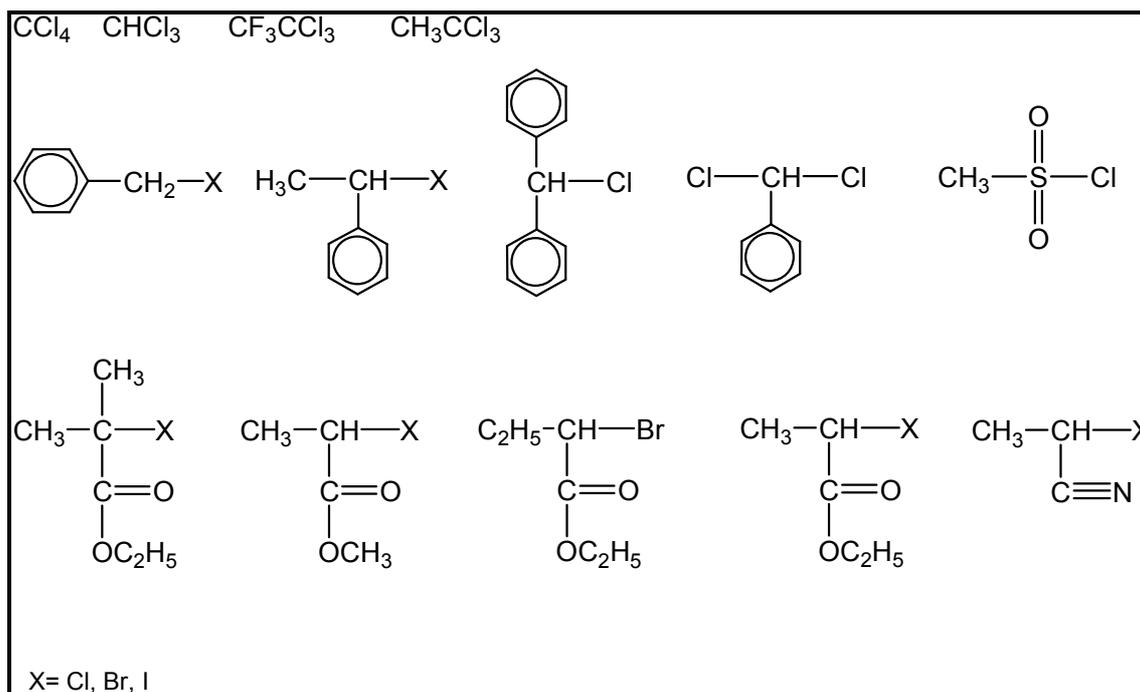
- a. La iniciación debe ser rápida en comparación con la propagación.
- b. La probabilidad de las reacciones laterales debe ser minimizado.

Hay varias características que deben ser consideradas cuando elegimos el iniciador:

1. Los halogenuros de alquilo terciario son más activos en la polimerización ATRP que los secundarios y estos a su vez son más activos que los primarios.
2. El orden general de la fuerza del enlace en halogenuros de alquilo es  $R-Cl > R-Br > R-I$ . Así los cloruros de alquilo deben ser los iniciadores menos eficientes y los yoduros de alquilo los más eficientes. Sin embargo, el uso de yoduros de alquilo requiere precauciones especiales: son muy sensibles a la luz y pueden formar complejos de yodo con baja estabilidad. Así el bromo y el cloro son los halógenos más usados.
3. El éxito en la iniciación también depende de la elección del catalizador.<sup>5,6</sup>

Para obtener polímeros bien definidos con estrechas distribuciones de pesos moleculares, el halógeno, debe rápidamente y selectivamente migrar entre la cadena en crecimiento y el complejo de metal de transición.

Diferentes tipos de compuestos halogenados han sido usados como iniciadores potenciales, como los halogenuros de alquilo, halogenuros de bencilo, halonitrilos, halogenuros de sulfonilo y haloésteres:  $\alpha$ -haloisobutiratos y  $\alpha$ -halopropionatos. En ATRP, los halogenuros de alquilo son típicamente usados como iniciadores. Sin embargo, un halogenuro orgánico con estructura similar a la cadena durmiente del polímero es preferentemente usado, debido a que la actividad del enlace carbono-halógeno (C-X) en el iniciador es semejante a la cadena durmiente del polímero. En esta tesis se emplearon dos tipos de iniciadores: un bromuro de bencilo (1-bromo-etilbenceno) y un  $\alpha$ -bromoisobutirato (2-bromoisobutirato de etilo).



**Figura 2.2** Ejemplo de iniciadores empleados en ATRP

Los halogenuros de bencilo son iniciadores útiles para la polimerización de estireno y sus derivados debido a su parecido estructural. Sin embargo, fallan para iniciar eficientemente la polimerización de los monómeros más reactivos en ATRP tales como el metacrilato de metilo.

En general, los  $\alpha$ -haloisobutiratos producen la iniciación de forma más rápida que los  $\alpha$ -halopropianatos por la mejor estabilización de los radicales generados después de la etapa de abstracción.

Un buen iniciador ATRP debe tener una reactividad al menos comparable a las subsecuentes cadenas en crecimiento formadas. Esto también indica que no todos los iniciadores son buenos para todos los monómeros. Iniciadores muy reactivos pueden producir varios radicales, que terminarán en las primeras etapas. Esto reducirá la eficiencia de la iniciación, produciendo una mayor cantidad de la especie  $\text{X-M}_t^{n+1}$  y reducirá la velocidad del proceso.

### 2.4.3 Ligantes

Los ligantes juegan un rol crucial en la afinación de la actividad y ajuste del potencial redox del centro metálico, formando un complejo con reactividad apropiada para la transferencia de átomo. Esto permite la expansión de la esfera de coordinación y permite la transferencia selectiva del átomo de halógeno sin promover otras reacciones.

Los ligantes nitrogenados (con nitrógeno como átomo donador) han sido usados con cobre<sup>7</sup> y hierro<sup>8</sup> para ATRP. En ATRP con cobre, los ligantes nitrogenados funcionan particularmente bien. En contraste ligantes con átomos donadores como el azufre, el oxígeno o fósforo son menos efectivos debido a los inadecuados efectos electrónicos.

En cobre, los ligantes monodentados de nitrógeno no han funcionado en ATRP, en cambio, una variedad de ligantes multidentados nitrogenados han sido exitosamente desarrollados.<sup>9</sup>

Matyjaszewski *et al*<sup>10</sup> han desarrollado diferentes ligantes nitrogenados empleados en la ATRP con complejos de cobre y han revisado el efecto de los ligantes y las normas para el diseño de estos ligantes:

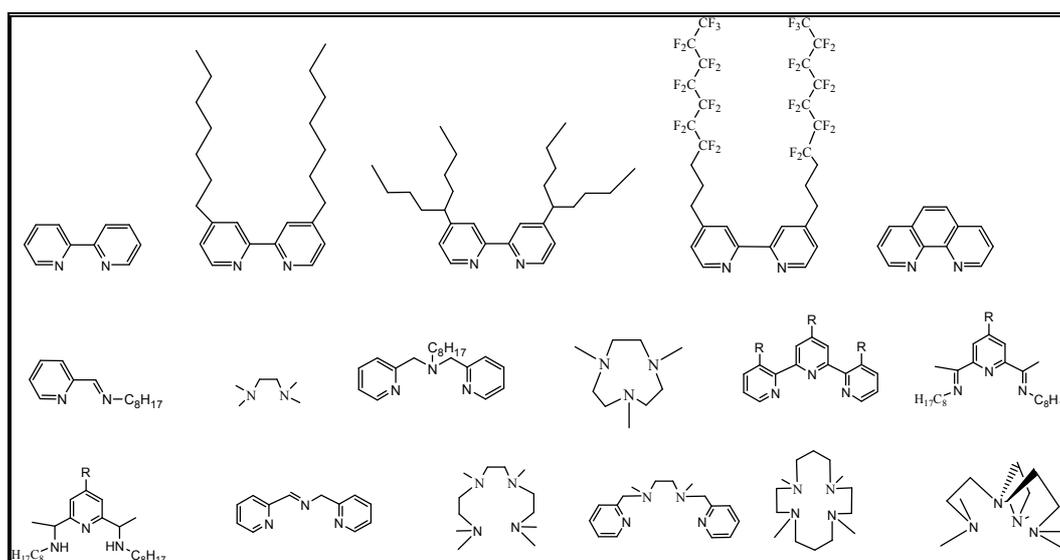


Figura 2.3 Ligantes de nitrógeno usados en cobre.

1. La actividad de los ligantes nitrogenados en ATRP decrece con el número de nitrógenos unidos al metal de transición:  $N_4 > N_3 > N_2 > N_1$ .
2. La actividad es usualmente más alta para ligantes nitrogenados con puentes y ciclos (figura 2.3) que para ligantes nitrogenados lineales.

Ligantes basados en fósforo han sido usados para más metales de transición estudiados en ATRP: incluyendo renio, rutenio, hierro, rodio, níquel y paladio, pero no funcionan en el cobre.

#### 2.4.4 Catalizador

El catalizador es el más importante componente de ATRP. Hay varios prerequisites para tener un catalizador eficiente.

- a. El centro metálico debe tener una razonable afinidad hacia un halógeno.
- b. El catalizador ideal debe ser altamente selectivo para el átomo transferido y no debe participar en reacciones laterales.
- c. La esfera de coordinación alrededor del metal debe ser expandible en oxidación para acomodar selectivamente un halógeno.
- d. El metal de transición oxidado ( $X-M^{n+1}$ ) debe desactivar rápidamente las cadenas en propagación para formar las especies durmientes.
- e. El más bajo estado de oxidación ( $M^n$ ) del centro metálico debe ser más estable que su más alta contraparte ( $M^{n+1}$ ) para mantener una baja concentración de radicales ( $R\cdot$ ), así como un rápido intercambio entre las especies durmientes y activas.

Una variedad de metales de transición con varios ligantes han sido estudiados como catalizadores ATRP. A continuación discutiremos algunos de estos catalizadores.

### 2.4.4.1 Molibdeno

El molibdeno es un metal de transición del grupo 6, con configuración electrónica  $[Kr]4d^4s^2$  sus estados de oxidación va desde +II hasta +VI. Una serie de complejos de molibdato(V) de litio han sido usados en ATRP de estireno usando 2-cloro-etilbenceno como iniciador.<sup>11</sup> Con este catalizador se obtuvieron altas polidispersidades ( $M_w/M_n > 1.5$ ) y la eficiencia del iniciador fue muy pobre, debido a la sensibilidad extrema de los compuestos de molibdato(V) de litio.

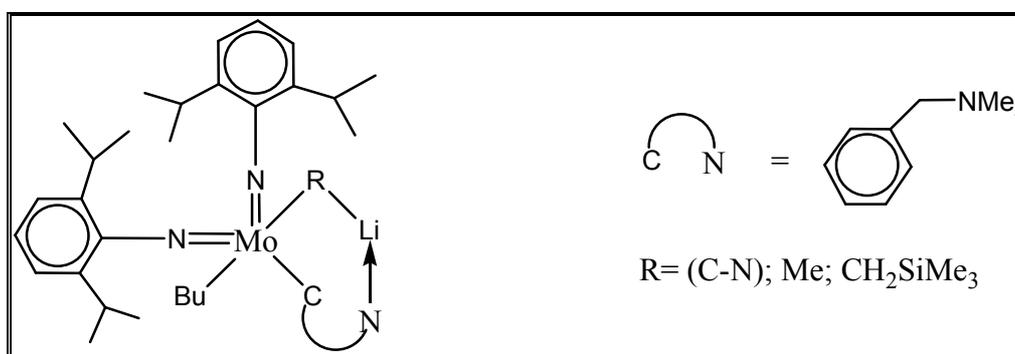


Figura 2.4 Catalizador de molibdeno

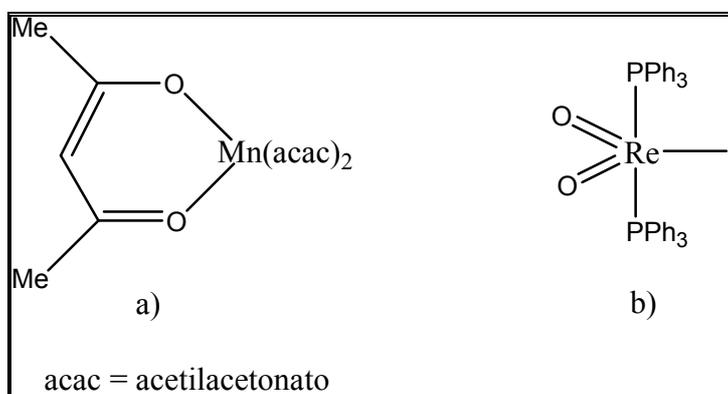
### 2.4.4.2 Manganeso

El manganeso es un metal de transición del grupo 7, con configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^5s^2$ , sus estados de oxidación son +II, +III, +IV, +VI y +VII. Los complejos de manganeso(III)(acetilacetonato)<sub>3</sub> han sido usados para la polimerización de estireno, usando como iniciadores halogenuros de alquilo. El

$Mn(acac)_3$  es un conocido iniciador térmico, pero también ha sido usado como catalizador en la polimerización ATRP del estireno, obteniéndose que el peso molecular crece linealmente con la conversión. Sin embargo, se obtuvieron polidispersidades altas ( $M_w/M_n > 1.5$ ) debido a que las reacciones de intercambio son lentas.<sup>12</sup>

### 2.4.4.3 Renio

El renio es un metal de transición del grupo 7, con configuración electrónica  $[Xe]4f^{14}5d^56s^2$ , con estados de oxidación de +II, +IV, +VI y +VII. Los complejos de renio(V) en presencia de  $Al(OiPr)_3$  han sido usados como catalizadores efectivos para la polimerización ATRP de estireno usando yoduros de alquilo como iniciadores.<sup>13</sup> Las polimerizaciones fueron realizadas a temperaturas de 30°C a 130°C, obteniéndose polidispersidades  $M_w/M_n = 1.5$  a 100°C y  $M_w/M_n = 1.26$  a 30°C.



**Figura 2.5** a) Complejo de manganeso(III) y b) complejo de renio(V)

Sin embargo, es posible que los complejos de renio generan lentamente los radicales, y que el control de la polimerización resulte de la transferencia degenerativa de los yoduros de alquilo.

#### 2.4.4.4 Rodio

El rodio forma parte del grupo 9 de los metales de transición de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^85s^1$ . Sus estados de oxidación más importantes son +I y +III.

Se realizaron polimerizaciones por ATRP de estireno con el complejo  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  con el cloruro de sulfonilo como iniciador. Se obtuvo un pobre control con polidispersidades muy altas ( $M_w/M_n = 1.8$  a  $3.2$ ).<sup>14</sup> En la polimerización con metacrilato de metilo usando como iniciador  $\text{CHCl}_2\text{COPh}$  en presencia de  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , las polidispersidades fueron relativamente altas ( $M_w/M_n = 1.5$ ).<sup>15</sup>

#### 2.4.4.5 Níquel

El níquel es un metal de transición del grupo 10 que tiene configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ , con varios estados de oxidación del 0 al +IV, siendo los más estables el 0 y +II.

El complejo Ni(a) (Figura 2.6) no promueve la polimerización de estireno, por su inestabilidad a altas temperaturas.<sup>16</sup> Sin embargo, para la polimerización de metacrilato de metilo se obtuvieron polidispersidades bajas ( $M_w/M_n = 1.2$ ).<sup>17</sup>

Complejos de níquel con ligantes fosfínicos han sido usados para la polimerización del metacrilato de metilo en ATRP. Con el sistema  $\text{CCl}_3\text{Br}/\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  se obtuvieron bajas polidispersidades ( $M_w/M_n = 1.20$ ) en presencia de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ .<sup>18</sup> No obstante, se informó que el complejo  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  (Figura 2.5) no es estable en disolventes orgánicos, se descompone a temperaturas de  $60^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$  y la velocidad de polimerización decrece con el tiempo. Empero, Teyssiè *et al*<sup>19</sup> informa que en la polimerización de metacrilato de metilo, con altas concentraciones del monómero sin el uso del  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , se

obtiene un buen control en la polimerización y con polidispersidades  $M_w/M_n < 1.2$ .

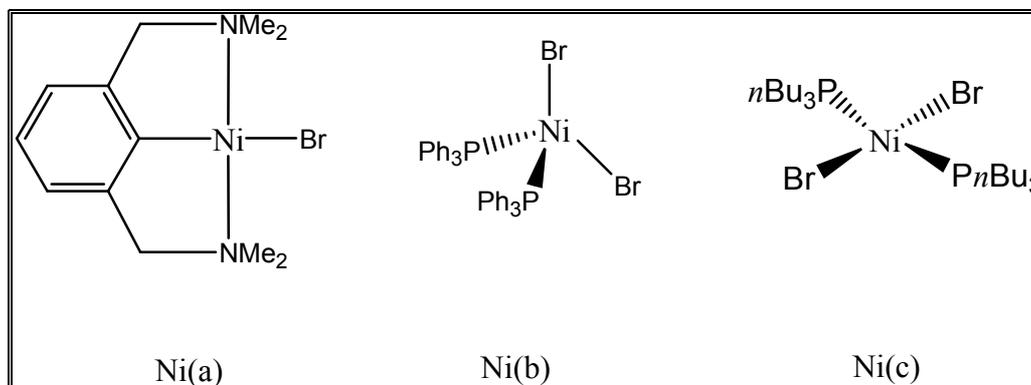


Figura 2.6 Catalizadores de níquel

Otro catalizador de níquel que ha sido estudiado es  $\text{NiBr}_2(\text{P}n\text{Bu}_3)_2$  (Ni(c)) y es térmicamente más estable y soluble que el  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ . Con el catalizador Ni(c) se ha alcanzado un mejor control en la polimerización de ATRP de metacrilatos y acrilatos.<sup>20</sup>

#### 2.4.4.6 Hierro

El hierro forma parte del grupo 8 de los metales de transición de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica  $[\text{Ar}]4d^64s^2$ . Sus estados de oxidación más importantes son el 0, +I y +II.

En la presencia del complejo  $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , usando como iniciador  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$  sin  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , se obtuvieron polidispersidades de  $M_w/M_n = 1.1$  a  $1.4$ .<sup>21</sup>

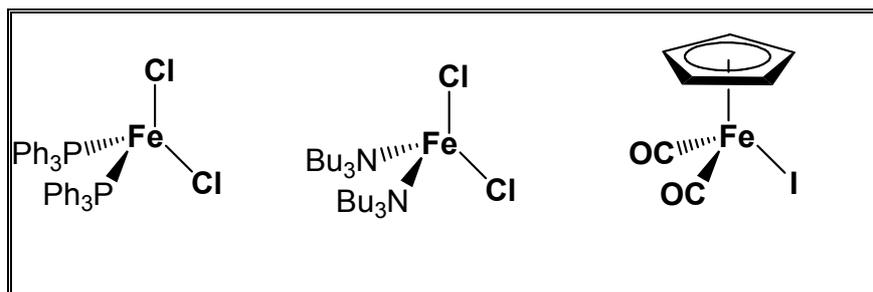


Figura 2.7 Catalizadores de hierro para ATRP

Matyjaszewski *et al.*<sup>22</sup> han informado de la polimerización controlada de estireno y metacrilato de metilo con el uso de complejos de hierro con diferentes ligantes. Por ejemplo, en la polimerización del estireno con el uso del catalizador  $\text{FeCl}(\text{CO})_2$  con  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  y  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}]$  como iniciador, se obtiene buen control y polidispersidades ( $M_w/M_n = 1.1$ ), al igual que con el uso del ligante  $\text{N}(n\text{Bu})_3$  en donde se obtienen polidispersidades bajas ( $M_w/M_n = 1.2$ ).

#### 2.4.4.7 Cobre

El cobre forma parte de la primera serie de transición de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica  $[\text{Ar}]4d^{10}4s^1$ . Pertenece al grupo 11 de la tabla periódica. Sus estados de oxidación más importantes son el 0, +I y +II.

Los complejos de cobre han sido los más usados en la polimerización por ATRP debido a su versatilidad para polimerizar diferentes monómeros, bajos costos y los excelentes resultados obtenidos en el control de la polimerización con pesos moleculares que aumentan proporcionalmente con la conversión y bajas polidispersidades.

Matyjaszewski y colaboradores<sup>23,24,25</sup> han usado catalizadores de cobre en ATRP para estirenos, metacrilatos de metilo, amidas y acrilonitrilo. Ellos primero emplearon el catalizador  $\text{CuBr}(\text{bpy})_2$ , en la polimerización para estireno

y metacrilato de metilo.<sup>26</sup> Las polidispersidades obtenidas fueron bajas con valores de  $M_w/M_n = 1.2-1.5$ , con pesos moleculares arriba de 100,000 y con muy buen control en la polimerización.

Varios ligantes polidentados han sido empleados en los catalizadores de cobre como fenantrolina y sus derivados<sup>27,28</sup>, terpiridinas substituidas y piridinas. El uso de aminas multidentadas como ligantes incrementan la velocidad de polimerización, mientras mantiene un buen control.

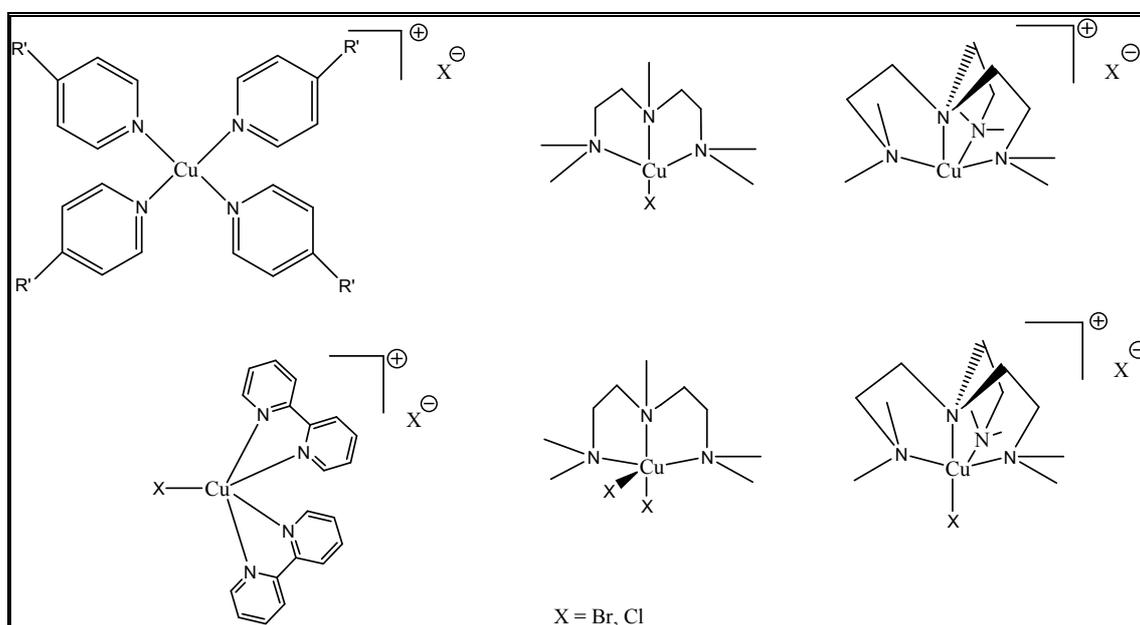


Figura 2.8 Catalizadores de cobre empleados en ATRP

#### 2.4.4.8 Rutenio

El rutenio forma parte de la segunda serie de transición de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica  $[Kr]4d^75s^1$ . Pertenece al grupo 8 de la tabla periódica. Sus estados de oxidación más importantes son el 0, +II y +III.

El grupo de trabajo de Sawamoto<sup>29</sup> fue el primero en realizar polimerización radicalica controlada usando el monómero metacrilato de metilo con un catalizador de rutenio. La polimerización fue realizada usando CCl<sub>4</sub> como iniciador, RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como catalizador y MeAl(ODBP)<sub>2</sub> (donde ODBP es 2,6-di-*tert*-butilfenoxido) como ácido de Lewis (no hubo polimerización sin el uso del ácido de Lewis). Se obtuvieron bajas polidispersidades ( $M_w/M_n = 1.3$ ). El mejor control fue obtenido usando RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como catalizador, Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> como ácido de Lewis y como iniciador el 2-bromo-isobutirato de etilo. Un catalizador libre de halógenos RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> fue más reactivo que el RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, la polimerización puede ser realizada a temperatura ambiente y sin uso de Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>.<sup>30</sup>

Los complejos ( $\eta^6$ -areno)RuL<sub>m</sub> son más efectivos para la polimerización por ATRP por ejemplo los catalizadores de rutenio con ligantes como el 4-isopropil-tolueno (*p*-cimeno) o indol. Usando el catalizador de rutenio(II) con el ligante *p*-cimeno en la polimerización del poliestireno y polimetacrilato de metilo se han obtenido polímeros bien definidos con valores de  $M_n \sim 40,000$  y bajas polidispersidades con  $M_w/M_n = 1.1$ .<sup>31</sup>

Los complejos de Grubbs<sup>32</sup>, que tradicionalmente se utilizan para la polimerización por apertura de anillo, han sido usados en ATRP obteniéndose polidispersidades  $M_w/M_n = 1.2$ .

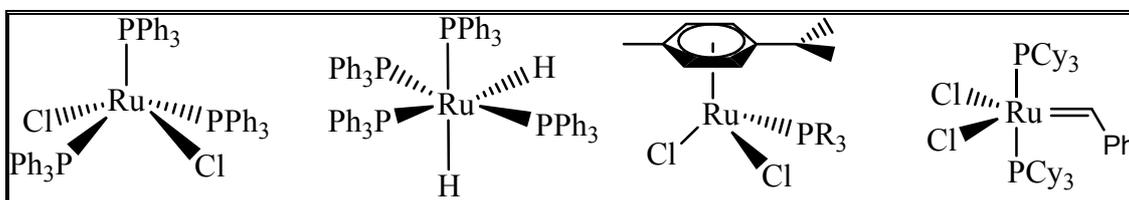


Figura 2.9 Catalizadores de rutenio

Otra serie de catalizadores con “medio sandwich” de rutenio han sido usados Ru(a), Ru(b), Ru(c), Ru(d) (Figura 2.10). El catalizador Ru(b) conduce a polimerizaciones radicalicas vivientes más rápidas.<sup>33</sup> En este caso la adición

de alcóxido de aluminio no fue necesaria. Sin embargo, la adición de una amina como *n*-Bu<sub>2</sub>NH incrementa dramáticamente la velocidad completando la polimerización en 5 horas. El complejo Ru(c) es el catalizador más versátil; se ha usado para la polimerización de tres diferentes tipos de monómeros el metacrilato de metilo, el estireno y acrilato de metilo, en conjunción con un iniciador con cloro e isopropóxido de aluminio. Las polidispersidades obtenidas con este catalizador son ( $M_w/M_n = 1.1-1.2$ ).

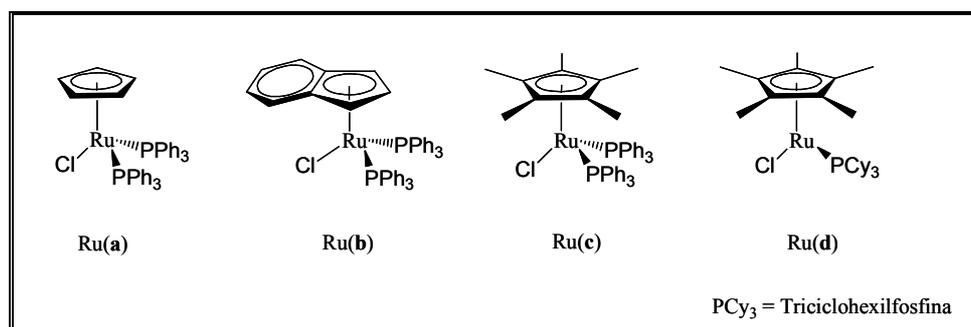


Figura 2.10 Catalizadores de rutenio

La actividad catalítica de estos catalizadores se incrementa en relación inversa con el potencial redox, obteniéndose la polimerización más rápida con el más bajo potencial redox. Así tenemos el siguiente orden de actividad para los catalizadores Ru(a) < Ru(b) < Ru(c) (Tabla 2.1). Por otro lado el catalizador Ru(d) es más activo que el Ru(c), debido a que el Ru(d) tiene sitios vacantes que pueden interactuar con un halógeno en la terminación del polímero.

Complejo	E° mV	Polidispersidades del polimetacrilato de metilo
Ru(a)	650	1.32
Ru(b)	555	1.12
Ru(c)	460	1.11

Tabla 2.1 Potenciales redox de los complejos de rutenio(II) y polidispersidades obtenida en ATRP de MMA

En general no existen reglas consistentes para el diseño de los catalizadores para la polimerización por ATRP. Pero se ha sugerido que la actividad catalítica del catalizador aumenta con la densidad electrónica del catalizador y con el decremento del potencial redox. Nuestro grupo de trabajo ha desarrollado complejos ciclometalados de rutenio (II) con bajos potenciales redox.

## 2.5. Complejos ciclometalados de rutenio.

Los metalociclos de metales de transición siempre han sido de gran interés para los químicos debido a que presentan diversas aplicaciones en las ramas de la química; en la síntesis orgánica, ya que participan en las reacciones de vinilación de alquenos y en la ácidolisis<sup>34</sup>, en el campo de la catálisis<sup>35</sup> y en la química bioinorgánica con el desarrollo de biosensores<sup>36</sup>.

En nuestro grupo de trabajo se ha desarrollado la síntesis de una serie de metalociclos de rutenio(II) con ligantes bidentados nitrogenados y complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes fosfínicos mono y bidentados, que ya han sido probados exitosamente en bioelectrocatalisis.

Se ha observado que el enlace  $\sigma$  Ru-C dentro de estos complejos le confiere rigidez a la estructura molecular del rutenacilo, así como estabilidad de las especies rutenio(II) y rutenio(III), en comparación a los compuestos de coordinación de rutenio utilizados por Sawamoto. En esta tesis se pretendió comprobar la actividad catalítica de estos complejos ciclometalados de rutenio(II) en la polimerización del estireno y metacrilato de metilo por ATRP.

### 3. OBJETIVOS

1. Sintetizar y caracterizar una serie de complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes nitrogenados y fosfínicos.
2. Comprobar la efectividad de estos nuevos catalizadores en polimerización controlada de estireno y metacrilato de metilo.
3. Analizar el efecto que tiene la estructura de estos catalizadores sobre la conversión, pesos moleculares y polidispersidad de los polímeros obtenidos.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 Purificación de disolventes

Los disolventes diclorometano, metanol y tolueno se destilaron bajo atmósfera de nitrógeno y se purificaron de acuerdo con la literatura.<sup>37</sup>

El diclorometano se purificó colocándolo en un matraz redondo junto con pentóxido de fósforo para eliminar las trazas de agua que contiene el disolvente. El matraz se colocó en una canastilla calefactora, en la parte superior del matraz bola se acopló un colector equipado con dos llaves, una para cerrar el paso del diclorometano del colector del matraz y otro para extraer el disolvente ya destilado. En la parte superior se adaptó un refrigerante.

El metanol se secó, colocando el disolvente en un matraz redondo equipado con un agitador junto con magnesio y un cristal de yodo. El tolueno se colocó en un matraz bola junto con sodio metálico para eliminar el agua y benzofenona como indicador. Se montó el equipo anteriormente descrito y se procedió a destilarlos.

El estireno y metacrilato de metilo se compraron con un 99% de pureza de Aldrich Chemical Co., fueron lavados con una solución acuosa de NaOH al 5% para eliminar el inhibidor y posteriormente se lavaron con agua desionizada. Se separó la fase orgánica y esta se secó con sulfato de sodio anhidro durante una noche. Posteriormente ambos se filtraron y fueron destilados a presión reducida y guardados bajo nitrógeno.

El dietil éter anhidro, el acetonitrilo anhidro y el etanol absoluto se compraron de Aldrich Chemical Co., y se usaron tal como se recibieron.

Los compuestos 2-p-tolilpiridina, 2-fenilpiridina, 2,2- bipyridina, 1,10-fenantrolina, N,N-dimetilbencilamina, 2-bromoisobutirato de etilo, 1-bromoetil-benceno, isopropóxido de aluminio y 1,3-ciclohexadieno se compraron en Aldrich Chemical Co. y el  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en Strem Co., los cuales se usaron tal y como se recibieron.

## 4.2 Síntesis de los complejos de rutenio(II)

El dimero  $[(\eta^6\text{-benceno})\text{RuCl}_2]_2$  fue sintetizado de acuerdo a lo descrito por Zelanka<sup>38</sup>, a partir de  $\text{RuCl}_3$  y ciclohexadieno, utilizando etanol como disolvente. Los reactivos se colocaron dentro de un matraz redondo y este a su vez se colocó en un baño de aceite a  $40^\circ\text{C}$  por una noche. Posteriormente se quitó de calentamiento, se lavó el precipitado con etanol y se secó al vacío.

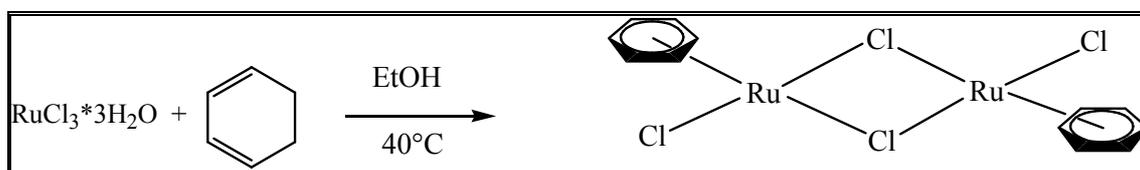


Figura 4.1 Síntesis de dimero de rutenio

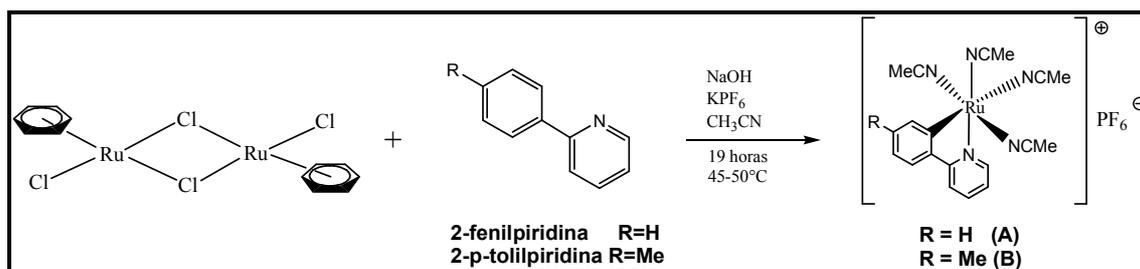
### 4.2.1 Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{C-N})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$

Los metalociclos de rutenio(II) fueron sintetizados bajo atmósfera de nitrógeno y utilizando los métodos de Schlenk, de acuerdo con la literatura.<sup>39,40</sup>

La síntesis de los metalociclos  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  (**A**) y  $[\text{Ru}(\text{Tolpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  (**B**) (Figura 4.2) fue realizada en un tubo de Schlenk purgado por triplicado, posteriormente se colocó 1.0 g (2.0 mmol) del dimero  $[(\eta^6\text{-benceno})\text{RuCl}_2]_2$ , 1.42 g (7.7 mmol) de hexafluorofosfato de potasio y 0.16 g (4.0 mmol) de hidróxido de sodio. Se purgó nuevamente por triplicado y se agregaron 30 mL de acetonitrilo y 4 mmol de la arilpiridina (0.60 mL de 2-

fenilpiridina o 0.65 mL de 2-p-tolilpiridina). Se calentó la mezcla de reacción a 45°C por 19 horas, utilizando un baño de aceite provisto de un termómetro.

Se quitó del baño de aceite y se evaporó el disolvente a presión reducida. Se purificó con una columna de alúmina empacada, utilizando como eluyente diclorometano, colectando la fracción de color amarillo. Se evaporó a sequedad y se disolvió con 4 mL diclorometano para cristalizar por difusión, se agregó una mezcla de 2 mL de diclorometano y 2 mL éter dietílico anhidro y la última fracción con éter dietílico, con el cual se agrega hasta llenar el tubo de Schlenk. Los cristales obtenidos se lavan con éter dietílico anhidro y se guarda bajo atmósfera de nitrógeno. Los rendimientos obtenidos fueron: **(A)** 70%, **(B)** 65%.



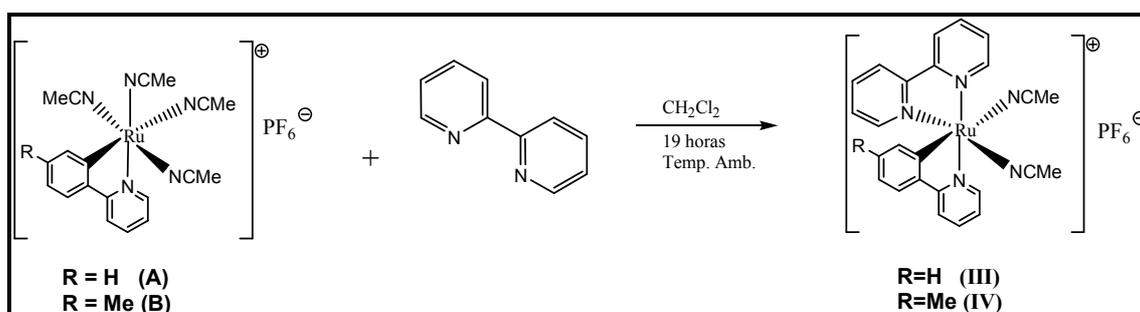
**Figura 4.2** Síntesis de los metalociclos  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  **(A)** y  $[\text{Ru}(\text{Tolpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  **(B)**

#### 4.2.2 Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{C-N})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$

Los complejos  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  **(I)** y  $[\text{Ru}(\text{Tolpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  **(II)** (figura 4.3), fueron sintetizados en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, en el cual se colocan 400 mg (0.71 mmol) del metalociclo **(A)** para obtener el complejo **(I)** ó 410 mg (0.71 mmol) del metalociclo **(B)** si se quiere obtener el complejo **(II)** y 128 mg (0.71 mmol) 1,10-fenantrolina. Se agregan 30 mL de acetonitrilo anhidro y la reacción se efectúa con agitación a temperatura ambiente por 19 horas.



de 2 mL de la mezcla diclorometano/acetonitrilo (80/20) y 2 mL de éter dietílico anhidro y por ultimo se llenó el tubo de Schlenk con éter dietílico anhidro. Los cristales obtenidos se lavaron 4 veces con éter dietílico y se secaron a vacío. Se obtuvo un rendimiento: **(III)** 48% y **(IV)** 42%.



**Figura 4.4** Síntesis de los metalociclos  $[Ru(Phpy)(bpy)(NCMe)_2]PF_6$  (**III**) y  $[Ru(Tolpy)(bpy)(NCMe)_2]PF_6$  (**IV**)

#### 4.2.4 Síntesis del complejo $[Ru(Phpy)(phen)_2]PF_6$

La síntesis de  $[Ru(Phpy)(phen)_2]PF_6$  (**V**) fue realizada en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, en donde se agregaron 400 mg (0.71 mmol) de complejo **(A)** y 255 mg (1.42 mmol) de 1,10-fenantrolina en 30 mL de metanol a reflujo durante 19 horas.

Se evaporó el disolvente y se purificó en una columna de alumina utilizando como eluyente diclorometano y se recolectó la fracción morada, se volvió a evaporar y se cristalizó por difusión. Una vez obtenidos los cristales se lavaron con éter dietílico y se secaron al vacío. El rendimiento obtenido fue del 45%.

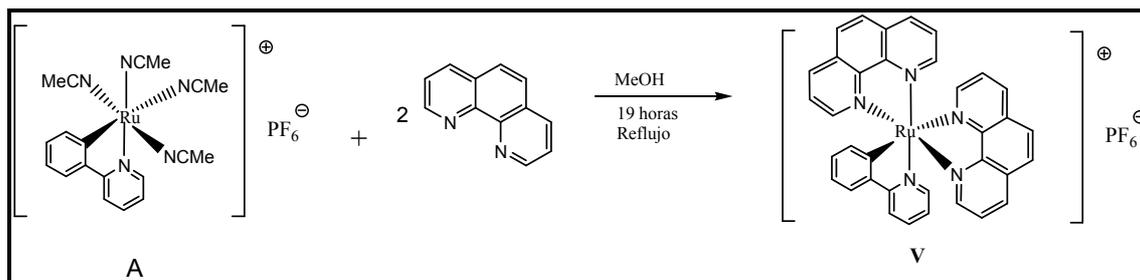


Figura 4.5 Síntesis del metalociclo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$  (V)

#### 4.2.5 Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{N-N})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$

La síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  (C) (figura 4.6) fue realizada en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado. Se colocaron en el tubo 1.0 g (2.0 mmol) del dímero  $[(\eta^6\text{-benceno})\text{RuCl}_2]_2$ , 1.5 g (8.1 mmol) de hexafluorofosfato de potasio 1.5 mL (9.9 mmol) de dmbaH y se agregaron 30 mL de acetonitrilo anhidro. Se purgó nuevamente por triplicado y la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 19 horas.

Se purificó con una columna de alúmina utilizando como eluyente acetonitrilo, se colectó la fracción amarilla en un tubo de Schlenk y se evaporó a sequedad. Se cristalizó por difusión el complejo con una primera fracción 4 mL de diclorometano, se agregó una segunda fracción una mezcla de 2 mL de diclorometano y 2 mL éter dietílico anhidro y se completó el llenado del tubo de Schlenk con éter dietílico. Los cristales obtenidos se lavaron con éter dietílico anhidro, se secaron al vacío y se guardaron en atmósfera de nitrógeno, debido a que son sensibles al aire. El rendimiento fue del 70%.

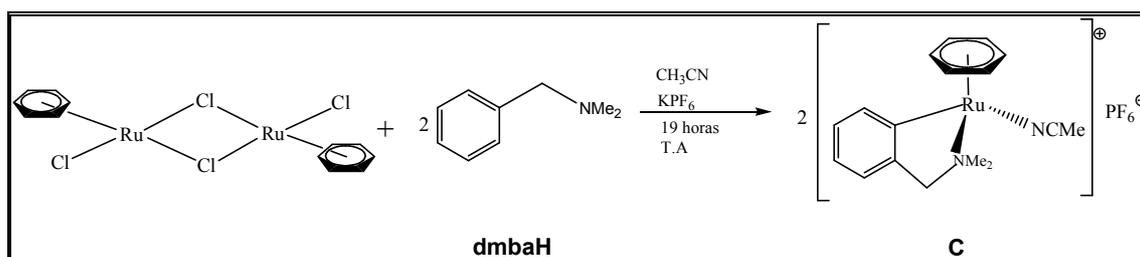
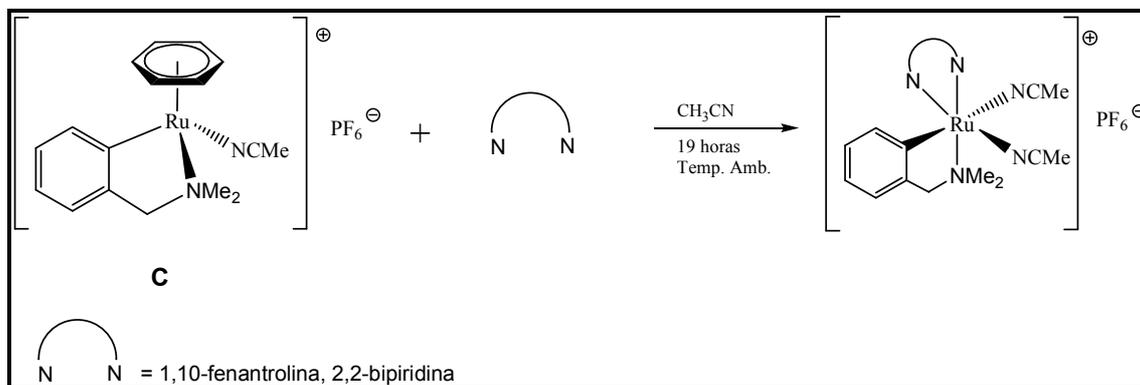


Figura 4.6 Síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  (C)

Los complejos ciclometalados de  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  (VI) y  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  (VII) (figura 4.7), fueron sintetizados en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, en el cual se colocaron 400 mg (0.80 mmol) del metalociclo (C) y 144 mg (0.80 mmol) de 1,10-fenantrolina para obtener el complejo (VI) ó 126 mg (0.80 mmol) de 2,2-bipiridina para obtener el complejo (VII). Se agregaron 30 mL de acetonitrilo anhidro y la reacción se efectuó con agitación a temperatura ambiente por 19 horas.

Se evaporó el disolvente a presión reducida y se purificó el complejo con una columna de alúmina, utilizando como eluyente diclorometano. Se colectó la fracción café en un tubo de Schlenk y se evaporó el disolvente para cristalizarlo por difusión, utilizando en la primera fracción únicamente 4 mL diclorometano, la segunda fracción 2 mL de diclorometano y 2 mL éter dietílico anhidro y se completó el llenado del tubo con una última fracción de éter dietílico. Los cristales obtenidos se lavaron con éter dietílico anhidro y se secaron al vacío. El rendimiento fue del 65% para el complejo (VI) y del 60% para el complejo (VII).



**Figura 4.7** Síntesis de los complejos  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  (VI) y  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bpy})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  (VII)

#### 4.2.6 Complejos de rutenio(II) con ligantes fosfínicos

Los catalizadores  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$  (VIII),  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{dppe})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  (IX) y  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$  (X), fueron sintetizados en el Instituto de Química, UNAM por la Q. Cecilia Franco según el método informado (Figura 4.8).<sup>41</sup>

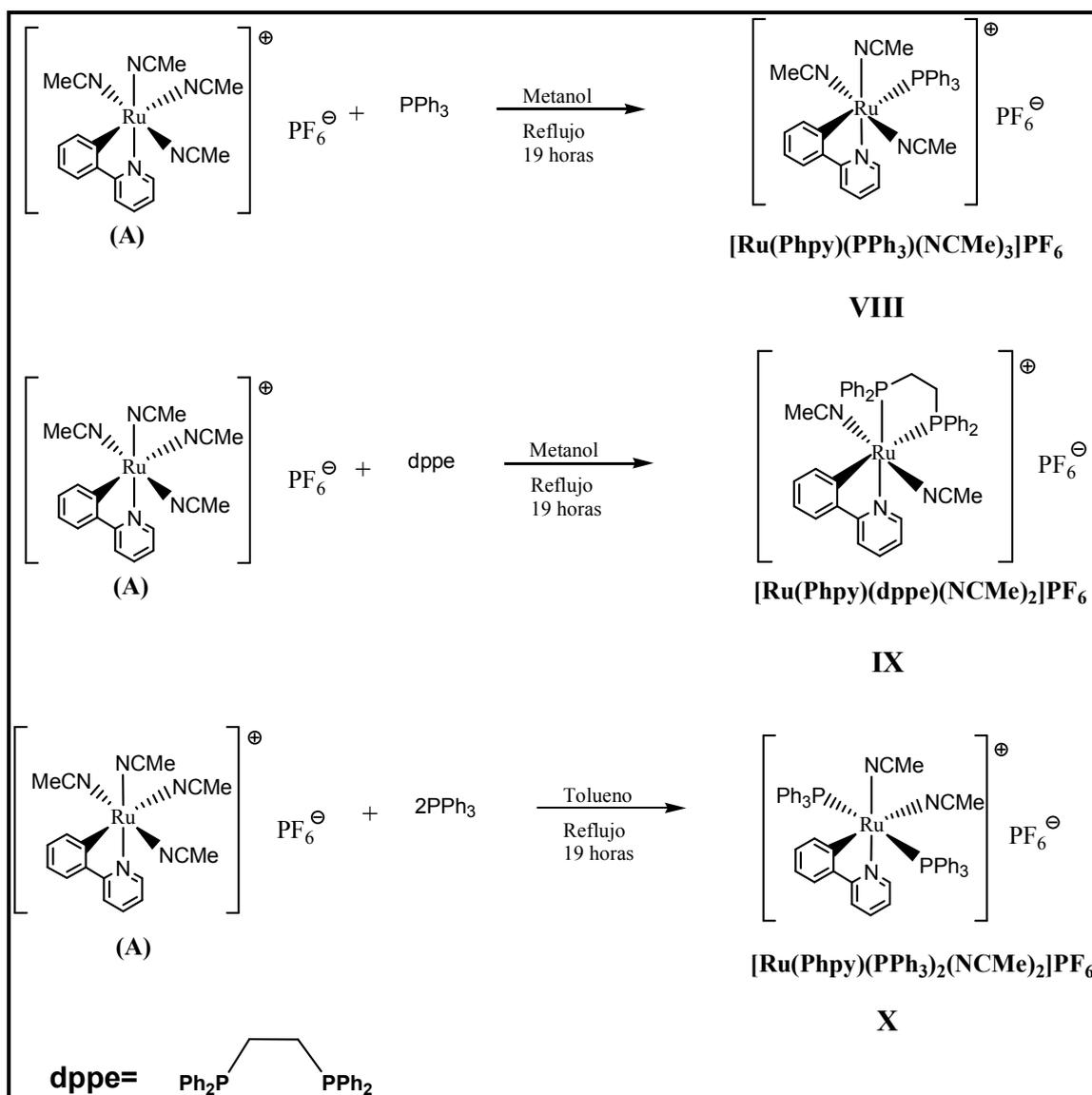


Figura 4.8 Complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes fosfínicos

### 4.3 Polimerización de estireno

Las polimerizaciones fueron realizadas en disolución en tolueno. Todas las reacciones fueron llevadas en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, en donde se colocaron el 1 mL de tolueno, 0.586 mL (6.2 mmol) de estireno, 5 $\mu$ L (0.031 mmol) de 1-bromo-etilbenceno (BEB) como iniciador, 6.51 mg (0.031 mmol) de Al(OiPr)<sub>3</sub> y 0.031 mmol del catalizador. Las concentraciones empleadas en la reacción fueron las siguientes:

	Concentración	Relación Molar
Estireno	3.74	200
Catalizador	0.0187	1
Al(OiPr) <sub>3</sub>	0.0187	1
BEB	0.0187	1

**Tabla 4.1** Concentración de los reactivos empleados en la polimerización de estireno

La mezcla de reacción se colocó en un baño de aceite previamente calentado a 100°C, durante 6 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción se quitó el tubo de Schlenk del baño de aceite y se colocó en hielo seco para detener la reacción.

Una vez que llegó a temperatura ambiente se tomó una muestra en una charola previamente pesada, se pesó y se dejó evaporar por un día el disolvente. Una vez evaporado el disolvente, se volvió a pesar para obtener el peso del polímero seco y se determina la conversión, con la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 P_d &= P_{dc} - P_c \\
 P_p &= P_{pc} - P_c \\
 \alpha &= \frac{P_p}{P_d} \times 100
 \end{aligned}$$

Donde:

$P_c$  = Peso de la charola.

$P_{dc}$  = Peso de la charola + monómero + tolueno + polímero.

$P_d$  = Peso del monómero + tolueno + polímero.

$P_{pc}$  = Peso del polímero seco + charola.

$P_p$  = Peso del polímero seco.

El polímero fue purificado pasándolo por una columna de Florisil® para separar el catalizador del polímero. Dependiendo del catalizador se utilizaron los siguientes eluyentes: acetato de etilo, tolueno o tetrahidrofurano (THF). La elección del disolvente para cada catalizador, fue realizada de acuerdo a los resultados obtenidos en la separación del catalizador del polímero. Se colectó la parte incolora y se precipitó con metanol. El polímero obtenido se analizó por GPC. En la siguiente tabla se muestra el disolvente utilizado para purificar el polímero dependiendo del catalizador empleado:

Catalizador	Disolvente
I	Tolueno ó THF
II	Tolueno ó THF
III	Tolueno ó THF
IV	Tolueno ó THF
V	Acetato de etilo
VI	Acetato de etilo
VII	Acetato de etilo
VIII	Tolueno

**Tabla 4.2** Disolventes empleados dependiendo del catalizador en la purificación del polímero.

#### 4.4 Polimerización de metacrilato de metilo

Las polimerizaciones fueron realizadas en disolución en tolueno. Todas las polimerizaciones fueron realizadas en tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado en donde se colocaron 1.04 mL de tolueno, 0.70 mL (6.5 mmol) del metacrilato de metilo (MMA), 5 $\mu$ L (0.0325 mmol) de 2-bromoisobutirato de etilo (BiBE) como iniciador, 6.62 mg (0.0325 mmol) de Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> y 0.0325 mmol de catalizador.

Las condiciones de reacción de polimerización de metacrilato de metilo fueron las mismas que las utilizadas en el estireno.

La medición de la conversión también fue realizada por gravimetría, utilizando el mismo método que para el estireno.

	Concentración	Relación Molar
Metacrilato de Metilo	3.74	200
Catalizador	0.0187	1
Al(O <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>	0.0187	1
BiBE	0.0187	1

**Tabla 4.3** Concentración de los reactivos empleados en la polimerización de metacrilato de metilo

El metacrilato de metilo se purificó al igual que el estireno por medio de una columna de Florisil®.

#### 4.5 Caracterización

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ), espectroscopia en el Infrarrojo y espectrometría de masas. Estos datos fueron comparados con los informados en la literatura.<sup>36, 39, 40,42, 43</sup>

La polidispersidad y el peso molecular número promedio ( $M_n$ ) de los polímeros fueron obtenidos por cromatografía de permeación de gel

La medición de la polidispersidad y pesos moleculares promedio número fueron realizados en un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separation Model, cuenta con un detector de índice de refracción integrado, modelo Waters 2414, con un desgasificador en línea y un banco de columnas HSPgel HR MB-L con un rango de  $M_w$  de  $5 \times 10^2$  a  $7 \times 10^5$  y HSPgel HR MB-B con un rango de  $M_w$  de  $1 \times 10^3$  a  $4 \times 10^6$ . Se utiliza tetrahidrofurano (THF) como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min y una temperatura de 35°C. Se realizaron dos curvas de calibración por separado a las condiciones anteriormente descritas, utilizando estándares de poliestireno y polimetacrilato de metilo.

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se compararon la efectividad de distintos complejos ciclometalados en la polimerización de estireno y metacrilato de metilo, en base a los resultados obtenidos en polidispersidad, peso promedio número y conversión.

El peso molecular número promedio teórico ( $M_{n(Teo)}$ ) para las polimerizaciones fue calculado con la siguiente ecuación:

$$M_{n(Teo)} = \frac{\alpha * W * [M]_0}{[I]}$$

Ecuación 5.1 Cálculo del  $M_{n(Teo)}$

Donde:

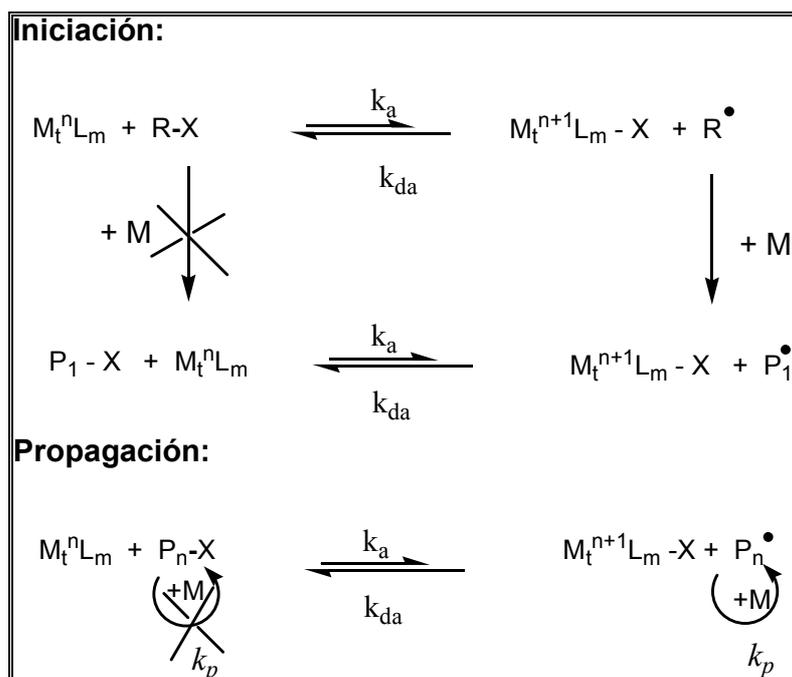
$\alpha$  = Es la conversión calculada por gravimetría.

W = Peso molecular del monómero.

$[M]_0$  = La concentración molar del monómero.

$[I]$  = La concentración molar del iniciador.

El cálculo de  $M_{n(Teo)}$  se hace suponiendo que se forma una cadena de polímero por molécula del iniciador, es decir que existe una participación completa del iniciador en la formación de radicales para la polimerización radicalica por transferencia de átomo. Otro parámetro a tomar en cuenta es el mecanismo. Para los complejos de rutenio(II) aun no ha sido comprendido del todo por lo que este cálculo y las consideraciones hechas se basan en el mecanismo con complejos de cobre descrito por Matyjaszewski (Figura 5.1).<sup>44</sup> No obstante, en nuestro grupo de trabajo actualmente se esta investigando el mecanismo del rutenio(II).<sup>45</sup>



**Figura 5.1** Mecanismo de polimerización ATRP propuesto por Matyjaszewski

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las polimerizaciones de estireno St(x) y metacrilato de metilo MMA(x), donde (x) (tabla 5.1), son los catalizadores empleados.

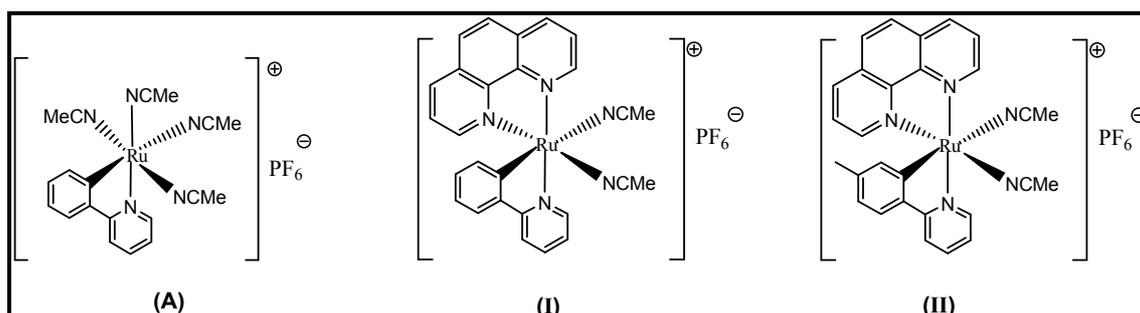
Catalizador	Número
[Ru(Phpy)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>A</b>
[Ru(Phpy)(phen)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>I</b>
[Ru(Tolpy)(phen)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>II</b>
[Ru(Phpy)(bpy)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>III</b>
[Ru(Tolpy)(bpy)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>IV</b>
[Ru(Phpy)(phen) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>V</b>
[Ru(dmba)(phen)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>VI</b>
[Ru(dmba)(bpy)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>VII</b>
[Ru(Phpy)(PPh <sub>3</sub> )(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>VIII</b>
[Ru(Phpy)(dppe)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>IX</b>
[Ru(Phpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	<b>X</b>

**Tabla 5.1.** Catalizadores empleados en ATRP de estireno y metacrilato de metilo

## 5.1 Polimerización de Estireno

Todas las polimerizaciones fueron realizadas bajo las mismas condiciones, a 100°C durante seis horas y en disolución en tolueno.

Se realizaron una serie de polimerizaciones de estireno por ATRP usando dos complejos ciclometalados con un ligante bidentado (1,10-fenantrolina) y dos ligantes acetonitrilo: (I) y (II). Para comprobar su efectividad como catalizadores en la polimerización de estireno. Además los resultados obtenidos fueron contrastados con los resultados alcanzados en la polimerización de estireno con un catalizador con cuatro ligantes acetonitrilo: (A).



En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos para la polimerización de estireno, con isopropóxido de aluminio, iniciador (1-bromoetilbenceno) y el catalizador (I). Las polidispersidades obtenidas a través de GPC ( $M_w/M_n(\text{Exp})$ ) con el uso de este catalizador son bajas, con valores  $M_w/M_n = 1.07$  a  $1.14$  y con conversiones de 29% al 33% en 6 horas de reacción. Estos resultados son indicio de que tenemos una polimerización viviente, ya que las polidispersidades que se obtienen por polimerización por radicales libres convencional son  $M_w/M_n > 1.5$  y las obtenidas en polimerización viviente son del orden de  $M_w/M_n < 1.5$ .<sup>46</sup>

Nombre de la Muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ * $10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ * $10^{-3}$	Polidispersidad
St(I)01	29	6.0	7.5	1.07
St(I)02	30	6.3	9.9	1.05
St(I)03	33	6.8	10	1.14

Tabla 5.2 Polimerización de estireno realizadas con el complejo (I)

Sin embargo, el  $M_{n(Exp)}$  es levemente mayor que el  $M_{n(Teo)}$ , lo que indica que la iniciación no es suficientemente eficiente. Además debemos tomar en consideración que el cálculo del  $M_{n(Teo)}$  se hace basando en el hecho de que por cada molécula de iniciador se forma una cadena de polímero y puede que no todo el iniciador reaccione, obteniendo valores distintos de  $M_{n(Exp)}$  a lo calculado.

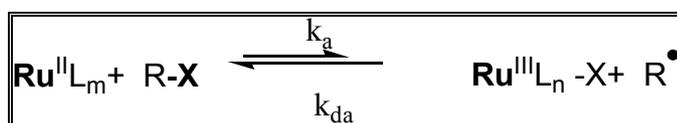
Díaz F.<sup>47</sup> realizó polimerizaciones de estireno en masa (tabla 5.3), utilizando el complejo (A) obteniéndose altas polidispersidades ( $M_w/M_n > 1.5$ ) y conversiones de alrededor del 67% en solo 4 horas.

Tiempo (hrs.)	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ * $10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ * $10^{-3}$	Polidispersidad
1.0	36.1	7.6	28.3	1.69
2.0	51.8	10.9	29.0	1.67
3.0	60.5	12.1	34.8	1.67
4.0	67.6	14.9	34.8	1.65

Tabla 5.3 Polimerización de estireno en masa con el sistema (A)/BEB/Al(OiPr)<sub>3</sub> con una relación molar de 200/1/1/1.

Comparando los resultados de las tabla 5.3 con la 5.2 vemos que conseguimos un mejor control en los pesos moleculares  $M_{n(Exp)}$  y en las polidispersidades con el uso del catalizador (I) que con el complejo (A). Por lo tanto, la polimerización con el catalizador (A) procede por radicales libres en comparación con los resultados obtenidos con el catalizador (I) que tiene más características de una polimerización controlada “viviente”.

Además el complejo (**A**) es sensible al aire e inestable en la disolución de estireno. Se puede observar que durante la polimerización de estireno con el complejo (**A**), la disolución cambia de color amarillo a verde oscuro (característico del rutenio(III)), en cuestión de 5-10 minutos. Esto puede suceder por dos razones: oxidación irreversible de rutenio(II) a rutenio(III) y procesos de descomposición del catalizador (**A**). La descomposición del catalizador (**A**) baja su efectividad, mientras la oxidación irreversible desplaza el equilibrio de las especies durmientes a las activas aumentando la concentración de las especies radicáticas ( $R^\bullet$ ) obteniéndose una polimerización radicalica tradicional (Ecuación 5.1).



**Ecuación 5.1** Equilibrio entre las especies activas y durmientes en ATRP causada por los complejos de rutenio(II).

En contraste el complejo (**I**), es inerte al aire y más estable en disolución. De hecho durante la reacción de polimerización el color café rojizo que tiene el catalizador en disolución no cambió, debido a que estabiliza mejor las especies de rutenio(II), disminuyendo así la concentración de especies radicáticas ( $R^\bullet$ ) y sobre todo promoviendo un rápido intercambio entre las especies durmientes y activas. Por lo que el catalizador (**I**) es más eficiente en la polimerización radicalica por transferencia de átomo que el complejo (**A**).

Posteriormente también se realizaron una serie de polimerizaciones *in situ*, es decir se agregó 18 mg (0.031 mmol) del catalizador  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  del complejo (**A**) y 5.75 mg (0.031 mmol) de fenantrolina para obtener el complejo ciclometalado (**I**), 6.51 mg (0.031 mmol) de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , 5  $\mu\text{L}$  (0.031 mmol) del iniciador (1-bromo-etilbenceno), 0.586 mL (6.2 mmol) del estireno y 1.07 mL del tolueno. Esto con el fin de ahorrar el proceso de preparación y purificación del complejo (**I**) por separado y simplificar los pasos en la obtención del polímero.

Los resultados se muestran en la tabla 5.4. El hecho de que el catalizador (**A**) sea precursor en la síntesis del complejo (**I**), nos puede llevar a pensar que la polimerización del estireno es causada por el complejo (**A**). Sin embargo, los valores de polidispersidad son más bajos que los obtenidos con uso del catalizador (**A**) y las conversiones son muy semejantes a las alcanzadas con el complejo (**I**). Por lo tanto se puede decir que la polimerización procede principalmente con el complejo (**I**). Pero se puede ver un aumento en la polidispersidad en comparación con los resultados mostrados en la tabla 5.2, estas diferencias se pueden explicar de la siguiente manera:

- ❖ A que al sintetizar el complejo (**I**) *in situ*, no lo purificamos y por lo tanto existe la presencia de impurezas provocando un decremento en la eficiencia de la polimerización.
- ❖ A que el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ , probablemente reacciona un poco antes de formar el complejo (**I**), aumentando ligeramente la velocidad de polimerización y la polidispersidad.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(\text{Teo})} * 10^{-3}$	$M_{n(\text{Exp})} * 10^{-3}$	Polidispersidad
INSITU01	38	7.2	13.0	1.32
INSITU02	38	7.2	12.5	1.29

Tabla 5.4 Polimerización del estireno con el complejo (**I**) *in situ*

Con el fin de conocer el efecto del isopropóxido de aluminio en la polimerización con el uso del complejo (**I**) se realizaron una serie de polimerizaciones sin isopropóxido de aluminio (tabla 5.5).

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)} * 10^{-3}$	$M_{n(Exp)} * 10^{-3}$	Polidispersidad
St(I)Al01	26	5.6	13.0	1.26
St(I)Al02	28	5.9	12.0	1.25

**Tabla 5.5** Polimerizaciones de estireno sin  $Al(OiPr)_3$  + iniciador + catalizador(I).

En los resultados de la tabla 5.5 observamos una ligera disminución en las polidispersidades y conversiones en comparación con la polimerización del complejo (I) con  $Al(OiPr)_3$ . Lo que implica que el isopropóxido de aluminio no tiene gran efecto en la velocidad de polimerización del estireno ni en las polidispersidades.

Sin embargo, las diferencias entre  $M_{n(Teo)}$  y el  $M_{n(Exp)}$  son mayores que las mostradas en la tabla 5.2, esto probablemente se deba a que el uso de  $Al(OiPr)_3$  permite un mejor control del peso molecular, al estabilizar al rutenio(III) facilitando la generación de radicales y acelerando las reacciones redox reversible de rutenio(II) a rutenio(III), por lo cual al no estar presente no existe esta estabilización y el peso molecular aumenta. Esto en base a lo informado por Sawamoto *et al*<sup>48</sup>, que menciona que con el uso del isopropóxido de aluminio se incrementa la velocidad de polimerización, existe un mayor control en el peso molecular de los polímeros y estabiliza a la especie del rutenio(III) para facilitar la generación de radicales desde las especies durmientes y favorecer el proceso redox reversible.

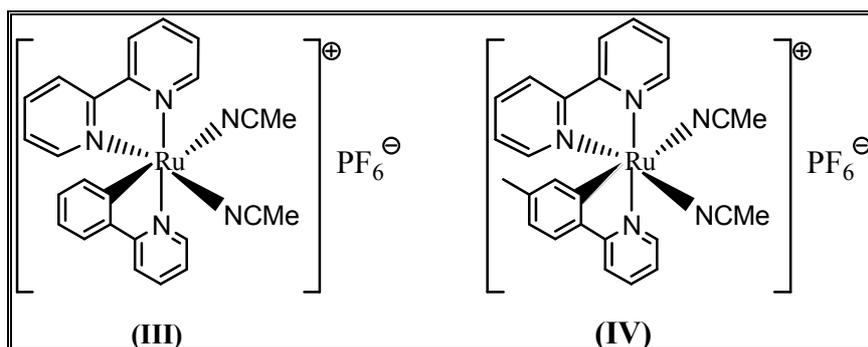
En la tabla 5.6 vemos los resultados de la polimerización del estireno con el complejo (II), iniciador y  $Al(OiPr)_3$ . Este complejo es muy similar estructuralmente al complejo (I), solo difiere en que posee un grupo metilo en posición meta al enlace carbono-rutenio. Se obtiene al igual que con el complejo (I) bajas polidispersidades que van desde  $M_w/M_n = 1.09$  a  $M_w/M_n = 1.13$ . No obstante el complejo (II) tiene menor actividad catalítica que el complejo (I), por lo que se obtienen conversiones bajas en el mismo lapso de tiempo y otra vez tenemos valores muy distintos de  $M_{n(Exp)}$  a lo calculado, lo que implica que no se esta formando una cadena de polímero por molécula de catalizador y por lo tanto la iniciación no es tan eficiente.

Comparando estos resultados con los obtenidos con el catalizador (A), nuevamente obtenemos un mejor control en la polimerización con polidispersidades más bajas con el catalizador (II). Esto debido nuevamente a que el catalizador (II) es más estable en el aire que (A).

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)} * 10^{-3}$	$M_{n(Exp)} * 10^{-3}$	Polidispersidad
St(II)01	16	3.3	7.6	1.09
St(II)02	15	3.2	8.0	1.12
St(II)03	17	3.5	8.5	1.13

Tabla 5.6 Polimerización del estireno con el complejo (II) + iniciador + Al(OiPr)<sub>3</sub>.

Se realizaron una serie de polimerizaciones con los catalizadores (III) y (IV), esto con el fin de comprobar su efectividad en la polimerización por el método ATRP. Además de comparar los resultados obtenidos en la polimerización con estos catalizadores con un ligante bipyridina contra los catalizadores con un ligante fenantrolina y analizar el efecto del ligante en la actividad del catalizador en la polimerización por ATRP.



El complejo (III) posee un ligante 2,2-bipiridina en vez de un ligante 1,10-fenantrolina (I). Con este catalizador se obtuvieron polidispersidades  $M_w/M_n = 1.32-1.37$ , con conversiones 14% al 18% en 6 horas de reacción (tabla 5.7). En este caso se alcanzaron polidispersidades más altas y actividad

catalítica menor que con el catalizador (I). Sin embargo, el  $M_{n(\text{Exp})}$  concuerda muy bien con el  $M_{n(\text{Teo})}$  a diferencia de los resultados obtenidos con los complejos (I) y (II), lo que indica que tenemos un mejor control en el peso molecular promedio número, con el uso de este catalizador y por lo tanto una iniciación más eficiente obteniendo una cadena de polímero por molécula de iniciador.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(\text{Teo})} * 10^{-3}$	$M_{n(\text{Exp})} * 10^{-3}$	Polidispersidad
St(III)01	14	3.0	3.0	1.37
St(III)02	18	3.8	3.9	1.32

Tabla 5.7 Polimerización del estireno con el complejo (III) + iniciador +  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ .

Se realizaron con el catalizador (III), dos polimerizaciones sin isopropóxido de aluminio con las mismas condiciones de reacción mencionadas anteriormente. Podemos observar que obtenemos conversiones más bajas y por lo tanto una polimerización más lenta (tabla 5.8), que con el uso del isopropóxido del aluminio con el mismo catalizador. Estos resultados probablemente se deban, como ya mencionamos anteriormente, a que el  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  estabiliza las especies de rutenio(III) permitiendo que el ciclo redox sea reversible y regenere las especies de rutenio(II), por lo tanto las reacciones de intercambio son más rápidas y aumenta la velocidad de polimerización.<sup>48</sup> Además obtenemos polidispersidades ( $M_w/M_{n(\text{Exp})}$ ) más bajas sin  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  probablemente debido a la existencia de una velocidad de iniciación más rápida que la de propagación lo que provoca que disminuyan las polidispersidades. Esta disminución en las polidispersidades se debe posiblemente a que el  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  no solo interactúa con las especies de rutenio(III) sino también puede activar el enlace carbono-halógeno<sup>49</sup> en la especie durmiente promoviendo una mayor concentración de radicales y por lo tanto que aumente la polidispersidad. Además los pesos moleculares promedio número nuevamente  $M_{n(\text{Exp})}$  coinciden muy bien con los calculados ( $M_{n(\text{Teo})}$ ).

Podemos observar que en la polimerización de estireno con el catalizador (I) no tiene gran efecto el uso de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ . En cambio para el catalizador (III) si influye aumentando su actividad catalítica, pero también aumenta su polidispersidades. Esto debido probablemente a que el ligante fenantrolina estabiliza mejor las especies de rutenio(II) y (III) promoviendo un más rápido intercambio entre las especies activas y durmientes por lo que catalizador (I) es más activo catálíicamente y por lo tanto no necesita al isopropóxido de aluminio para aumentar su actividad como el catalizador (III).

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_n(\text{Teg}) \cdot 10^{-3}$	$M_n(\text{Exp}) \cdot 10^{-3}$	Polidispersidad
St(III)Al01	9	1.8	2.1	1.17
St(III)Al02	8	1.7	2.0	1.24

Tabla 5.8 Polimerizaciones de estireno sin  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ .

En la tabla 5.9 vemos los resultados obtenidos en la polimerización del estireno con el uso del complejo (IV). Este complejo es estructuralmente parecido al complejo (II) solo difiere a este en el ligante en vez de tener un ligante 1,10-fenantrolina tenemos un ligante 2,2-bipiridina. La polidispersidad al igual que en el complejo (III) que van desde  $M_w/M_n = 1.29$  a valores de  $M_w/M_n = 1.40$ ; pero semejante a la tendencia observada con los catalizadores (I) y (II), tenemos una actividad catalítica levemente menor a la del catalizador (III) con conversiones del 8% al 10% en seis horas. Estas diferencias observadas en la polimerización ATRP entre los complejos (I) y (II) (con (C-N) = Phpy) y los complejos (II) y (IV) (con (C-N) = Tolpy), probablemente se deban a efectos estéricos producidos por la presencia del metil en posición meta con respecto al enlace carbono-rutenio en los complejos (II) y (IV), dificultando el acceso del átomo de halógeno y disminuyendo la velocidad de propagación en la polimerización.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)} * 10^{-3}$	$M_{n(Exp)} * 10^{-3}$	Polidispersidad
St(IV)01	9	1.7	1.5	1.34
St(IV)02	8	1.6	1.5	1.35

**Tabla 5.9** Polimerización del estireno con el complejo (IV) + iniciador + Al(O/Pr)<sub>3</sub>.

En la polimerización del estireno con el catalizador (IV) se obtiene menor actividad catalítica y posiblemente una velocidad de iniciación más baja, causando que aumente la polidispersidad, comparado con los resultados conseguidos con el complejo (II) que tiene un ligante fenantrolina en vez de un ligante bipyridina. Pese a tener menor actividad catalítica con el complejo (II) se alcanza una iniciación más eficiente, obteniendo un mejor control del peso molecular promedio número en la polimerización con un  $M_{n(Teo)}$  muy similar al  $M_{n(Exp)}$ .

Como observamos existen diferencias en polidispersidad, conversiones y pesos moleculares promedio número entre los catalizadores con un ligante fenantrolina (I y II) y los catalizadores con un ligante bipyridina (III y IV). Matyjaszewski<sup>50</sup> en las polimerizaciones realizadas con complejos de cobre, encontró que el equilibrio en las etapas de activación y desactivación en el proceso ATRP se ve afectado por los ligantes del catalizador por dos parámetros:

- ❖ El volumen de los ligantes reduce la velocidad de activación dificultando el acceso para el átomo de halógeno. El ligante fenantrolina es una molécula rígida y con mayor impedimento estérico en comparación con la bipyridina en donde dos piridinas están unidas por un enlace simple, haciendo más flexible la estructura de la bipyridina que el de la fenantrolina; por lo tanto el ligante bipyridina facilita un poco más el acceso del átomo del halógeno permitiendo un mejor control en el peso molecular número y la formación de una cadena por molécula de iniciador.

- ❖ Las interacciones electrónicas del ligante con el metal: Un bajo potencial redox permitirá un intercambio más rápido entre las especies durmientes y activas del proceso ATRP, acelerando el proceso de polimerización. En el caso de nuestros complejos según lo informado en la literatura<sup>39, 40</sup> los potenciales redox son  $E(\text{I}) = 587 \text{ mV}$ ,  $E(\text{II}) = 577 \text{ mV}$ ,  $E(\text{III}) = 585 \text{ mV}$ ,  $E(\text{IV}) = 535 \text{ mV}$ <sup>1</sup>. No presentan una significativa diferencia entre los complejos, por lo tanto no podemos concluir que las diferencias encontradas entre estos sean consecuencia de sus potenciales redox.

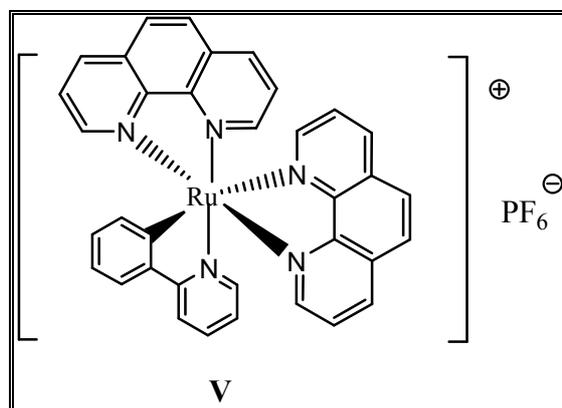
Por otro lado el ligante fenantrolina es un ligante con una estructura electrónica más deslocalizada, cuyos orbitales  $\pi^*$  contribuyen mas a la retrodonación de los orbitales  $d$  del metal, formándose un enlace más fuerte entre el ligante y el metal, por lo cual el ligante 1,10-fenantrolina es más coordinante que el ligante 2,2-bipiridina.

Esto con base a lo encontrado por Destarac M. *et al.*<sup>26</sup>, los cuales realizaron la polimerización del estireno con los complejos  $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}]$  y  $[\text{Cu}(\text{dNbpy})\text{Cl}]$ , (dNbpy = 4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina) encontrando que los catalizadores con ligantes fenantrolina conducía una polimerización más controlada con bajas polidispersidades  $M_w/M_n = 1.12$  y con mayor actividad catalítica que con los complejos con ligantes bipiridina con polidispersidades ligeramente más altas  $M_w/M_n = 1.25$ . Pero, encontraron desviaciones el  $M_{n(\text{Exp.})}$  con respecto a los valores calculados  $M_{n(\text{Teo})}$  con el uso de los catalizadores de cobre(I) con ligantes fenantrolina y esto no sucedió con los catalizadores con ligantes bipiridina. Cheng G. L. *et al.*,<sup>27</sup> también efectuaron polimerizaciones de estireno con el complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]$ , obteniendo también polidispersidades más bajas con valores de  $M_w/M_n = 1.1$  y con mayor actividad catalítica que el catalizador  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Br}]$ . Pero encontraron desviaciones en los valores obtenidos por GPC del peso molecular promedio número ( $M_{n(\text{Exp.})}$ ) con respecto a los valores calculados ( $M_{n(\text{Teo})}$ ) con el catalizador  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]$ .

<sup>1</sup> Las condiciones experimentales para la obtención de los potenciales fueron MeOH, 0.1 M  $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ , ECS, electrodo de trabajo: carbón vítreo, 20°C y una velocidad de barrido 100 mV/s.

En conclusión debido a estos dos factores es más difícil el acceso para el átomo de halógeno al metal en los complejos (I) y (II) que en los complejos (III) y (IV), en consecuencia es ligeramente más difícil la formación de los radicales y disminuye la eficiencia del iniciador. Sin embargo, en los complejos (I) y (II), la fenantrolina un ligante más coordinante que la bipyridina, ayuda estabilizar el estado de oxidación mas bajo del rutenio ( $Ru^{II}$ ), promoviendo una baja concentración de las especies radicálicas y un rápido intercambio entre las especies durmientes y activas. Este rápido intercambio provoca una disminución en las reacciones de terminación, consiguiendo polidispersidades más bajas con los catalizadores (I) y (II) que con los complejos (III) y (IV).

Se realizaron una serie de polimerizaciones con el catalizador (V) con dos ligantes 1,10-fenantrolina (no lábiles) y los resultados se compararon con los obtenidos en la polimerización con el complejo (I) que presenta dos ligantes acetonitrilos (lábiles).



En la polimerización del estireno con el catalizador (V) (tabla 5.10) obtenemos conversiones casi del doble y pesos moleculares mucho más altos que las conversiones y pesos moleculares obtenidos con el complejo (I). Por lo tanto el complejo (V) tiene mayor actividad catalítica que el complejo (I). Sin embargo, las polidispersidades  $M_w/M_n = 1.36-1.45$  son más altas que las obtenidas con el complejo (I) y la desviación del  $M_n(Exp)$  con lo calculado es mayor, en consecuencia se obtiene un pobre control sobre los pesos

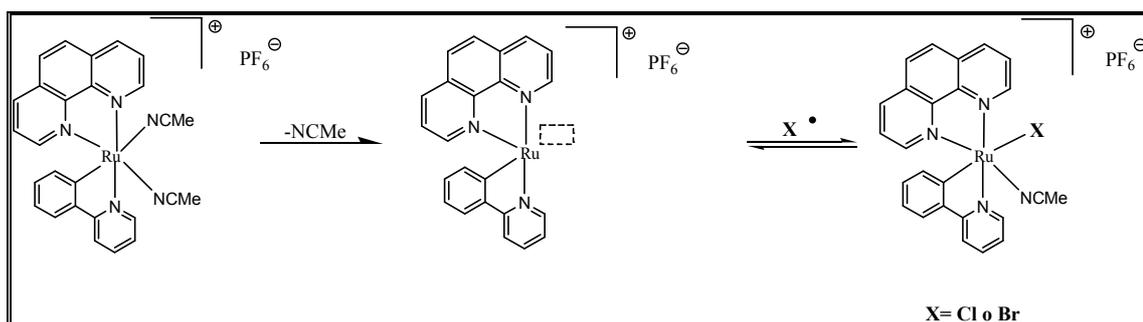
moleculares y polidispersidades con el catalizador (V) confrontado con los resultados obtenidos con el catalizador (I).

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_n(Teo) \cdot 10^{-3}$	$M_n(Exp) \cdot 10^{-3}$	Polidispersidad
St(V)01	61	12.0	55	1.45
St(V)02	57	11.5	43	1.36

**Tabla 5.10** Polimerización del estireno con el complejo (V) + iniciador +  $Al(OiPr)_3$ .

Estas diferencias probablemente se deban a que a diferencia del catalizador (I), este catalizador tiene dos ligantes fenantrolina que no son lábiles en comparación a los ligantes acetonitrilos; por lo tanto, este catalizador debe de presentar otro tipo de mecanismo distinto al catalizador (I).

El mecanismo que se ha propuesto para la polimerización con el complejo (I) (según el mecanismo planteado por González O.<sup>45</sup> para los complejos ciclometalados de rutenio) es el siguiente: al poseer dos ligantes lábiles como son los NCMe, pueden crear uno o dos sitios vacantes (Figura 5.2) para la transferencia del halógeno dentro del mecanismo del ATRP.

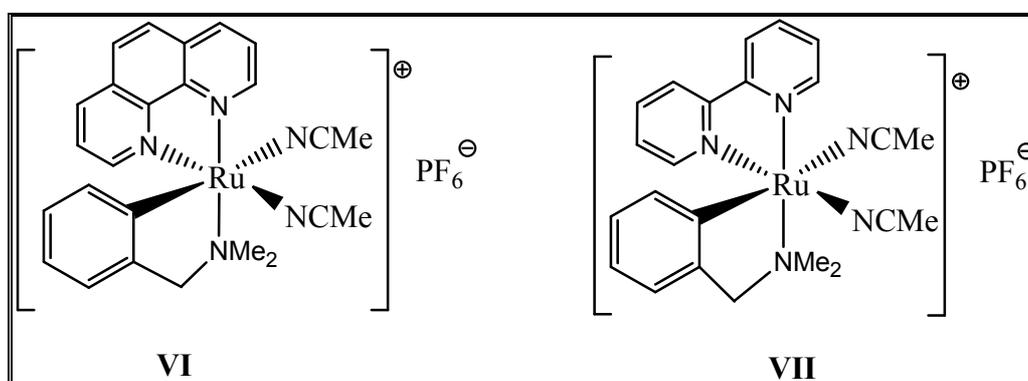


**Figura 5.2** Probable mecanismo para la transferencia de halógeno de los complejos ciclometalados

En cambio para el catalizador (V), que posee dos ligantes fenantrolina que no son lábiles, no existirá un sitio vacante para la transferencia del átomo de halógeno, y además de tener un mayor impedimento estérico dificultando el

acceso del átomo de halógeno al metal. Además de que en este complejo cuenta con configuración octaédrica, por lo cual sería muy poco probable expandir más la esfera de coordinación para la transferencia del halógeno.

Se ha observado que el fragmento [(C-N)-Ru] es muy importante en la actividad de los catalizadores ciclometalados de rutenio, por lo tanto con el fin de comparar la efectividad en la polimerización de un complejo con C-N = dmbsa contra los complejos con C-N = Phpy, tolpy, se realizaron una serie de polimerizaciones con los catalizadores [Ru(dmbsa)(phen)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>(VI) y [Ru(dmbsa)(bpy)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>(VII).



Se realizaron una serie de polimerizaciones (tabla 5.11) con el catalizador (VI), con el cual obtuvimos polidispersidades de alrededor de 1.9 y conversiones muy altas en seis horas. Lo que nos indica que obtenemos una polimerización muy rápida y no controlada.

Nombre de la muestra	Conversión %	M <sub>n(Teo)</sub> *10 <sup>-3</sup>	M <sub>n(Exp)</sub> *10 <sup>-3</sup>	Polidispersidad
St(VI)01	96	19.9	26	1.97
St(VI)02	95	19.7	27	1.90
St(VI)03	90	18.7	20	1.90

Tabla 5.11 Polimerización del estireno con el complejo (V) + iniciador + Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>.

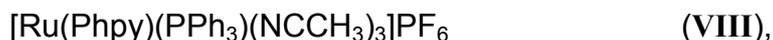
La polimerización del estireno (tabla 5.12) con el complejo (VII), también presenta altas polidispersidades ( $M_w/M_n$ ) alrededor de 1.95, y conversiones un poco más bajas con valores del 66%.

Por lo tanto, estos catalizadores tienen muy alta actividad catalítica en la polimerización de estireno, promoviendo una polimerización más rápida y poco controlada en comparación a los catalizadores con C-N = Phpy o Tolpy (I al V).

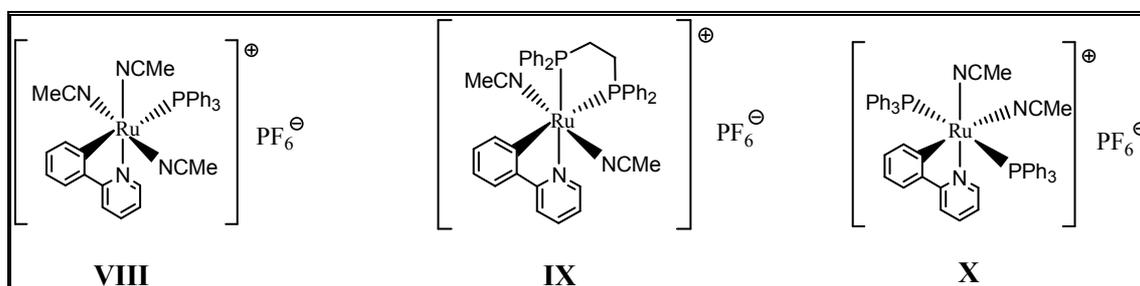
Nombre de la muestra	Conversión %	$M_n(\text{Teo}) \cdot 10^{-3}$	$M_n(\text{Exp}) \cdot 10^{-3}$	Polidispersidad
St(VII)01	66	12	23	1.93
St(VII)02	63	11	21	1.91

Tabla 5.12 Polimerización del estireno con el complejo (VI) + iniciador + Al(OiPr)<sub>3</sub>.

Sawamoto *et. al.*<sup>42</sup>, obtuvieron excelentes resultados con complejos de rutenio con ligantes fosfínicos, con polidispersidades menores a 1.2 y buen control respecto al peso molecular. Así nosotros realizamos una serie de polimerizaciones con tres complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes fosfínicos:



$[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{dppe})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (IX),  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{PPh}_3)_2(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (X), con el fin de comprobar su efectividad en la polimerización por ATRP.



En la tabla 5.13 vemos los resultados para las polimerizaciones del estireno con los catalizadores (VIII) y (IX). No hubo polimerización de estireno,

posiblemente debido a que son muy sensibles en disolución y se observó que se descomponían casi de inmediato, cambiando de amarillo a verde oscuro.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ $*10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ $*10^{-3}$	Polidispersidad
St(VIII)01	5	1.2	0.9	1.4
St(VIII)02	3	0.5	0.7	1.3
St(IX)01	3	0.5	0.8	3.2

**Tabla 5.13** Polimerización del estireno con los complejos con ligantes fosfínicos + iniciador + Al(OiPr)<sub>3</sub>

En la polimerización con el complejo (X) se obtienen polidispersidades relativamente altas con valores de alrededor de 1.6 y una polimerización lenta. Este catalizador es más estable en disolución que los complejos (VIII), (IX) y (A), sin embargo es más sensible e inestable en solución que el complejo (I), por lo cual muy lentamente, durante la polimerización, existe un cambio de color de amarillo a verde oscuro mostrando la descomposición del catalizador.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ $*10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ $*10^{-3}$	Polidispersidad
St(X)01	11	2.2	3.1	1.56
St(X)02	10	2.1	2.8	1.61

**Tabla 5.14** Polimerización del estireno con el complejo (X)+ iniciador + Al(OiPr)<sub>3</sub>

El complejo (X), en comparación con los complejos con ligantes nitrogenados (I al VII) es menos estable en disolución y sensible a la presencia de aire, por lo cual disminuye su eficiencia en la polimerización de estireno, obteniéndose baja actividad catalítica con conversiones de alrededor del 10% y probablemente tenga una velocidad de iniciación más lenta que la de propagación por lo que la polidispersidades aumentan. Aunque presenta mayor control en los pesos moleculares con valores similares de  $M_{n(Exp)}$  a los calculados  $M_{n(Teo)}$  en comparación al complejo (A), debido a que es más estable.

Los metalociclos de rutenio(II) con ligantes fosfínicos no fueron eficientes en la polimerización por ATRP de estireno como los complejos empleados por Sawamoto.

## 5.2 Polimerización de Metacrilato de Metilo

La polimerización de metacrilato de metilo fue llevada a cabo en las mismas condiciones que la polimerización del estireno a temperatura de 100°C, en disolución en tolueno durante 6 horas.

En la polimerización de metacrilato de metilo con el catalizador (I) (tabla 5.15), podemos observar que este catalizador presenta una mayor actividad catalítica que con estireno, obteniéndose conversiones del 38% al 45%. No obstante se alcanza un menor control en polimerización consiguiéndose polidispersidades ( $M_w/M_{n(Exp)} = 1.41$  a 1.45) más altas que las obtenidas en la polimerización del estireno. Esto posiblemente se deba a que la constante de polimerización del metacrilato de metilo ( $k_p = 0.515 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  de acuerdo con lo informado en la literatura<sup>1</sup>) es mayor que la del estireno ( $k_p = 0.165 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  según lo informado en la literatura<sup>1</sup>), por lo que la polimerización del metacrilato de metilo es más rápida. Asimismo el metacrilato de metilo posee un grupo metilo en posición  $\alpha$  y por lo tanto es más sensible a las reacciones de transferencia de cadena, por eso en la polimerización de metacrilato de metilo es más difícil obtener condiciones vivientes.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ $\cdot 10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ $\cdot 10^{-3}$	Polidispersidad
MMA(I)01	40	8.0	17	1.41
MMA(I)02	38	7.6	15	1.45

Tabla 5.15 Polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (I) + iniciador + Al(OiPr)<sub>3</sub>

Díaz F.<sup>47, 51</sup> realizó la polimerización de metacrilato de metilo en masa (tabla 5.16) con el complejo (A). Obteniendo polidispersidades más altas ( $M_w/M_n(\text{Exp}) > 1.5$ ), conversión del 67% en dos horas y valores de  $M_n(\text{Exp})$  más altos que los alcanzados con el complejo (I).

Otra vez observamos que la polimerización con el complejo (A) es menos controlada que con el complejo (I). Esto probablemente se deba a que en la polimerización de metacrilato de metilo con el catalizador (A) probablemente se este dando una polimerización radicalica convencional.

Tiempo (hrs.)	Conversión %	$M_n(\text{Teo}) * 10^{-3}$	$M_n(\text{Exp}) * 10^{-3}$	Polidispersidad
0.5	5.9	1.2	114.3	1.79
1.0	18.9	3.8	118.7	1.77
1.5	35.2	7.0	122.9	1.74
2.0	67.6	13.6	156.9	1.73

**Tabla 5.16** Polimerización de MMA con el complejo (A)/BiEB/Al(OiPr)<sub>3</sub> con una relación molar de 200/1/1/1 a 80°C

En la polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (II) las polidispersidades obtenidas fueron  $M_w/M_n = 1.43$  a  $1.49$  y con conversiones de 36% al 39%. Aquí las polidispersidades y la conversión son muy cercanas a las obtenidas con el complejo (I). Pero el  $M_n(\text{Exp})$  es más alto que el obtenido con el catalizador (I) al igual que la desviación con respecto al peso molecular calculado  $M_n(\text{Teo})$ . Por lo tanto con el complejo (II) existe una eficiencia menor en la iniciación obteniéndose un menor control en el peso molecular que con el uso del complejo (I) para metacrilato de metilo. Estas diferencias ya las habíamos explicado anteriormente con el estireno, encontrando que para el complejo (II), que tiene un metilo en posición meta al carbono enlazado al rutenio, el efecto estérico ejercido por este metilo dificulta más el acceso del átomo de halógeno, disminuyendo la eficiencia del iniciador.

Comparando estos resultados con los obtenidos para la polimerización de estireno, observamos que en la polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (II) se presenta una mayor velocidad de polimerización con

conversiones más altas. Sin embargo existe un menor control en las polidispersidades que los resultados logrados en la polimerización de estireno con el mismo complejo.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ $*10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ $*10^{-3}$	Polidispersidad
MMA(II)01	39	7.8	21	1.49
MMA(II)02	36	7.2	20	1.43

**Tabla 5.17** Polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (II) + iniciador + Al(OiPr)<sub>3</sub>

En la polimerización de metacrilato de metilo con el uso del complejo (III) se obtienen valores de conversión del 42% al 46% y con polidispersidades  $M_w/M_n = 1.40$  a  $1.56$ . Estos valores son muy semejantes en cuanto a polidispersidades y  $M_n$  a las obtenidas con el complejo (I). Sin embargo, los valores de  $M_{n(Teo)}$  coinciden con los de  $M_{n(Exp)}$  en el complejo (III). Lo que indica que se obtiene una mayor eficiencia en la iniciación con el catalizador (III), que con el complejo (I) formándose una cadena de polímero por molécula de iniciador.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ $*10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ $*10^{-3}$	Polidispersidad
MMA(III)01	44	8.8	12	1.43
MMA(III)02	42	8.4	11	1.40

**Tabla 5.18** Polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (III) + iniciador + Al(OiPr)<sub>3</sub>

En la polimerización de metacrilato de metilo con el catalizador (IV), se alcanzan conversiones más bajas que las obtenidas en el proceso catalizado por los anteriores catalizadores. Sin embargo, presenta una velocidad de polimerización ligeramente más alta que la obtenida para el estireno, con valores de polidispersidades, conversiones y pesos moleculares levemente más altos.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ $*10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ $*10^{-3}$	Polidispersidad
MMA(IV)01	16	3.5	3.6	1.32
MMA(IV)02	12	3.2	3.3	1.32

Tabla 5.19 Polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (IV) + iniciador + Al(OiPr)<sub>3</sub>

Con el catalizador (V), nuevamente obtenemos polidispersidades más altas en comparación con las obtenidas con el catalizador (I) (tabla 5.20), que como mencionamos anteriormente posiblemente se deba a que en este catalizador no tenemos ligantes lábiles, por lo que la polimerización seguramente se esta llevando a cabo por otro mecanismo. También podemos observar que este catalizador tiene una menor velocidad de polimerización en metacrilato de metilo que en la obtenida en estireno, obteniéndose valores más bajos de  $M_{n(Exp)}$  y conversiones más bajas en 6 horas, pero la iniciación fue más eficiente ya que obtenemos valores muy similares entre los pesos moleculares  $M_{n(Exp)}$  y los calculados  $M_{n(Teo)}$ .

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ $*10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ $*10^{-3}$	Polidispersidad
MMA(V)01	33	7.1	7.5	1.70
MMA(V)02	36	7.2	8	1.87
MMA(V)03	33	7.1	10	1.80

Tabla 5.20 Polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (V) + iniciador + Al(OiPr)<sub>3</sub>

En la polimerización de metacrilato de metilo con el uso del catalizador (VI) presenta nuevamente altas polidispersidades ( $M_w/M_n = 1.60$  a  $1.70$ ). Sin embargo, los valores del  $M_{n(Teo)}$  son muy cercanos al  $M_{n(Exp)}$ , lo que indica que tenemos una iniciación eficiente. Igualmente, se presentan valores de peso moleculares número menores a los obtenidos en la polimerización de estireno.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)} * 10^{-3}$	$M_{n(Exp)} * 10^{-3}$	Polidispersidad
MMA(VI)01	83	16.6	18.7	1.60
MMA(VI)02	80	16.0	17.8	1.70

**Tabla 5.21** Polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (VI) + iniciador +  $Al(OiPr)_3$

Con el catalizador (VII) (tabla 5.22) se obtienen altas polidispersidades y conversiones en la polimerización de metacrilato de metilo. Pero con  $M_{n(Exp)}$  muy semejantes al  $M_{n(Teo)}$ , consecuentemente podemos decir que conseguimos un mejor control en el peso molecular en la polimerización del metacrilato de metilo comparada con la polimerización de estireno, en donde se obtuvieron valores de  $M_{n(Exp)}$  diferentes a los calculados  $M_{n(Teo)}$ .

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)} * 10^{-3}$	$M_{n(Exp)} * 10^{-3}$	Polidispersidad
MMA(VII)01	85	17	17.1	1.99
MMA(VII)02	95	19.4	20.0	2.28

**Tabla 5.22** Polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (VII) + iniciador +  $Al(OiPr)_3$

Las diferencias observadas con el uso de los catalizadores (VI) y (VII) entre la polimerización del metacrilato de metilo y el estireno se deben posiblemente a que para cada uno de estos monómeros existe una diferente y particular constante de propagación, lo que induce a obtener resultados diferentes en las polimerizaciones a pesar de usar el mismo catalizador e iguales condiciones de reacción. Sin embargo, la actividad catalítica de estos complejos sigue siendo muy alta por lo que se obtiene un pobre control en la polimerización de metacrilato de metilo.

Los catalizadores VIII y IX no promovieron la polimerización por ATRP del metacrilato de metilo.

En la polimerización del metacrilato con el catalizador (X) (tabla 5.23) obtenemos polidispersidades mayores ( $M_w/M_n = 1.77$  a  $1.90$ ) a las obtenidas en la polimerización de estireno. Aunque tenemos una velocidad de polimerización mayor con conversiones más altas (25% a 27%) y pesos moleculares más grandes que los obtenidos anteriormente en la polimerización con estireno. Esto sugiere que existen reacciones de terminación y/o transferencia por lo que a bajas conversiones tenemos altas polidispersidades y altos pesos moleculares.

Con este catalizador obtenemos menor control en la polimerización de metacrilato de metilo que la obtenida por los anteriores catalizadores, como ya mencionamos anteriormente esto probablemente se deba a la baja estabilidad en la disolución de tolueno que presenta este catalizador.

Nombre de la muestra	Conversión %	$M_{n(Teo)}$ * $10^{-3}$	$M_{n(Exp)}$ * $10^{-3}$	Polidispersidad
MMA(X)01	27	5.4	17	1.90
MMA(X)02	25	5.0	28	1.77

**Tabla 5.23** Polimerización del metacrilato de metilo con el complejo (VIII) + iniciador +  $Al(OiPr)_3$

Las diferencias observadas entre la polimerización del metacrilato de metilo y el estireno se deben a que la constante de propagación del metacrilato de metilo ( $k_p = 0.515 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  de acuerdo con lo informado en la literatura<sup>1</sup>) es más alta que la del estireno ( $k_p = 0.165 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  según lo informado en la literatura<sup>1</sup>), por lo tanto la velocidad de propagación del metacrilato de metilo es más alta que la del estireno formando un polímero con alto peso molecular en menor tiempo que el estireno, por lo que se obtiene una mayor polidispersidad y conversión comparada con el estireno.

Por otro lado se ha encontrado que con el uso del 2-bromo-isobutirato como iniciador en la polimerización del metacrilato de metilo existe una

velocidad de iniciación lenta y reactividad baja provocando desviación en los valores calculados  $M_{n(\text{Teo})}$  con respecto a los obtenidos por GPC.<sup>52,53</sup>

### 5.3 Efecto del potencial redox en la polimerización

Sawamoto *et al.*<sup>54</sup>, compararon la actividad catalítica de una serie de catalizadores de rutenio(II) (Figura 5.3) en la polimerización de metacrilato de metilo contra sus potenciales redox (tabla 5.24). Encontraron que la actividad catalítica en estos complejos decrece de la siguiente manera:  $\text{Ru(c)} > \text{Ru(b)} > \text{Ru(a)}$ . Con esto concluyeron que a más bajo potencial redox mayor actividad catalítica, debido a que existe un intercambio más rápido entre las especies durmientes y activas, promoviendo así una polimerización más controlada.

Estos autores también encontraron que la actividad catalítica en los complejos  $\text{Ru(e)}$ ,  $\text{Ru(d)}$  y  $\text{Ru(a)}$  en la polimerización de metacrilato de metilo decrecía de la siguiente manera  $\text{Ru(e)} > \text{Ru(d)} > \text{Ru(a)}$ . Estos resultados no guardan relación con el potencial redox, ya que el catalizador  $\text{Ru(a)}$  debería tener mayor actividad catalítica que los complejos  $\text{Ru(d)}$  y  $\text{Ru(e)}$ , porque tiene menor potencial redox que estos dos catalizadores. Los catalizadores  $\text{Ru(d)}$  y  $\text{Ru(e)}$  deberían tener actividad catalítica similar porque tienen valores de potenciales redox muy cercanos. Por lo tanto, estos autores concluyeron que la actividad de los complejos en la polimerización no siempre es una relación directa con el potencial redox.

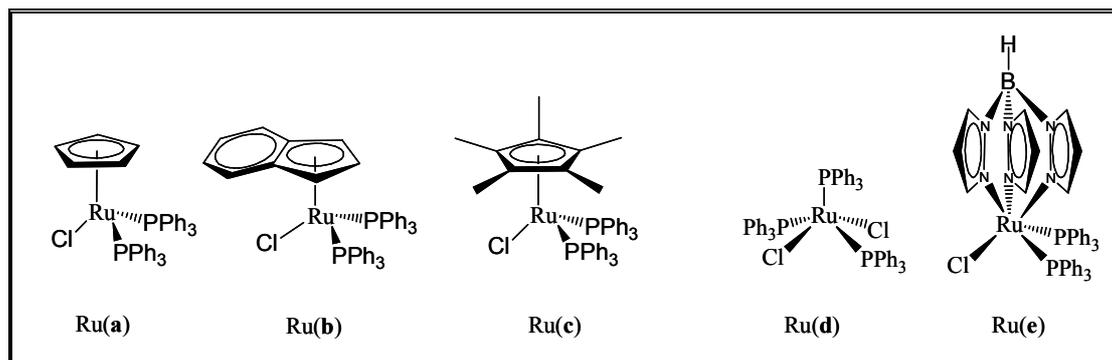


Figura 5.3 Catalizadores de rutenio(II) empleados por Sawamoto

Las condiciones experimentales para la medición de los potenciales redox para los complejos ciclometalados empleados por Sawamoto fueron:  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 0.1 M  $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ , electrodos: disco de platino (trabajo), platino (auxiliar) y  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (referencia),  $20^\circ\text{C}$  con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Catalizador	E mV
Ru(a)	650
Ru(b)	550
Ru(c)	460
Ru(d)	770
Ru(e)	730

Tabla 5.24 Potenciales Redox de complejos de rutenio(II) usados por Sawamoto

En la tabla 5.25 vemos los potenciales redox para algunos de los catalizadores utilizados en la polimerización radicalica por transferencia de átomo del estireno. Las condiciones experimentales fueron:  $\text{MeOH}$ , 0.1 M  $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ , electrodos: carbón vítreo (trabajo), platino (auxiliar) y  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (referencia),  $20^\circ\text{C}$  con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Número	E° (mV)	Referencia Bibliográfica	Estireno Conversiones %	Estireno Polidispersidad
<b>A</b>	720	43	67	1.65
<b>I</b>	587	40	30	1.07
<b>II</b>	577	40	15	1.12
<b>III</b>	585	40	10	1.40
<b>IV</b>	535	40	10	1.34
<b>V</b>	555	34	50	1.45
<b>VII</b>	498	41	90	1.93
<b>IX</b>	711	39	3	3.2
<b>X</b>	851	39	10	1.61

**Tabla 5.25** Potenciales redox para los complejos ciclotmetalados.

En relación a lo dicho anteriormente el catalizador **VII** con el más bajo potencial redox posee la más alta actividad catalítica, pero promueven una polimerización con muy poco control.

Los catalizadores con el potencial redox más alto son **A**, **IX** y **X**. El catalizador **X** presenta muy baja actividad catalítica debida probablemente a dos factores: a que las especies de rutenio(II) se descomponen durante la polimerización y a su elevado potencial redox. La presencia de descomposición de las especies de rutenio(II) en el catalizador afecta su eficiencia en la polimerización por ATRP y un alto potencial redox a la velocidad de intercambio entre las especies durmientes y activas, obteniéndose una lenta velocidad de iniciación y muy baja actividad en la polimerización.

En el caso del catalizador **A**, a pesar de tener un alto potencial redox tiene también una alta actividad catalítica esto debido a como habíamos dicho a la oxidación irreversible de rutenio(II) a rutenio(III), provocando muy probablemente que la reacción se encuentre desplazada hacia las especies activas comportándose como una polimerización radicalica convencional, por lo que se alcanzan altas polidispersidades, pesos moleculares número promedio

y conversiones tanto en la polimerización de estireno como en la del metacrilato de metilo.

En el caso de los catalizadores **A** y **X**, estabilizan menos a las especies de rutenio(II), por lo que se obtiene más altas concentraciones en las especies radicáticas y por lo tanto aumenta la proporción de cadenas poliméricas muertas, aumentando así la polidispersidad del polímero. No obstante, los autores también mencionan que la actividad del complejo no puede únicamente ser correlacionada con el potencial redox, este es el caso del catalizador **IX** el cual a pesar de tener un potencial más bajo (es alto comparado con el potencial de los catalizadores del **I** al **VII**) que los catalizadores **A** y **X**, no polimeriza al estireno ni al metacrilato de metilo.

En cuanto a los catalizadores **I**, **II**, **III**, **IV** y **VII** se puede ver que los potenciales redox se encuentra casi en el mismo rango que los utilizados por Sawamoto, por lo cual podemos decir que tener un potencial redox relativamente bajo nos permite obtener un mejor control en la polimerización. En el caso de los catalizadores **I**, **II**, **III** y **IV** promueven una polimerización más controlada, quizá debido a que estabilizan mejor las especies de rutenio(II), manteniendo una baja concentración de las especies radicáticas promoviendo que existan menos reacciones de terminación y una oportunidad igual para todas las cadenas de polímero para crecer.

Sin embargo, el catalizador **V** presentan mayor actividad catalítica que los otros cuatro catalizadores, a pesar de estabilizar también a las especies de rutenio(II), esto posiblemente se deba a tener dos ligantes no lábiles (fenantrolina) presenta otro mecanismo diferente a los catalizadores con ligantes acetonitrilos (lábiles).

En conclusión podemos decir que el potencial redox no es un factor predominante para predecir la actividad del catalizador en la polimerización por ATRP estudiadas.

## 6. CONCLUSIONES

1. Se utilizaron como catalizadores en la polimerización de estireno y metacrilato de metilo por ATRP, los siguientes complejos ciclometalados de rutenio(II):
  - $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$  (**A**)
  - $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (**I**)
  - $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{bpy})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (**II**)
  - $[\text{Ru}(\text{Tolpy})(\text{phen})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (**III**)
  - $[\text{Ru}(\text{Tolpy})(\text{bpy})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (**IV**)
  - $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$  (**V**)
  - $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{phen})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (**VI**)
  - $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bpy})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (**VII**)
  - $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{PPh}_3)(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$  (**VIII**)
  - $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{dppe})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (**IX**)
  - $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{PPh}_3)_2(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  (**X**)
2. Los complejos ciclometalados de rutenio(II) con ligantes fosfínicos (**VIII**) y (**IX**) no promueven la polimerización del estireno ni la polimerización del metacrilato de metilo.
3. Los complejos ciclometalados **A**, **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII** y **X** si promueven la polimerización del estireno y metacrilato de metilo.
4. El catalizador **X** tiene baja actividad catalítica en ATRP y muy pobre control en la polimerización.
5. Los catalizadores **A**, **V**, **VI** y **VII** tienen muy alta actividad catalítica en ATRP, pero muy pobre control en la polimerización. Esto se debe probablemente a que tienen una velocidad de activación más alta que la

- desactivación, desplazando el equilibrio de las especies durmientes a las activas.
- Los catalizadores **I**, **II**, **III** y **IV** promovieron la polimerización de estireno con buen control, con bajas polidispersidades  $M_w/M_n < 1.5$ .
  - Para los catalizadores  $[\text{Ru}(\text{ToIpy})(\text{bpy})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  y  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{bpy})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$ , se obtienen polidispersidades de alrededor de 1.3 y baja actividad catalítica. Pero los resultados obtenidos en los pesos moleculares números experimentales  $M_{n(\text{Exp})}$  coinciden con los valores calculados para los pesos moleculares número  $M_{n(\text{Teo})}$ .
  - Los mejores resultados fueron obtenidos con el catalizador  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{phen})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$  con polidispersidades de alrededor de 1.1 y con mayor actividad catalítica en la polimerización de estireno que los catalizadores **II**, **III** y **IV**.
  - En la polimerización en metacrilato de metilo con los complejos ciclometalados de rutenio(II) se obtuvo mayor velocidad de polimerización que en la polimerización de estireno, pero menor control en la polimerización.
  - No se encontró una relación directa entre el potencial redox y la eficiencia de los complejos ciclometalados de rutenio(II) en la polimerización por ATRP.

## 7. PERSPECTIVAS

- ❖ Estudiar la cinética de la polimerización de estireno y la del metacrilato de metilo con el uso de los catalizadores ciclometalados **I, II, III y IV**.
- ❖ Buscar para los catalizadores  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{N-N})(\text{NCCH}_3)_2]\text{PF}_6$ , donde (N-N) = bipyridina o fenantrolina, un disolvente adecuado para llevar a cabo la polimerización de monómeros vinílicos.
- ❖ Buscar un iniciador adecuado para utilizar en la polimerización de metacrilato de metilo los complejos ciclometalados empleados en esta tesis.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup>Odian G., *Principles of Polymerization*, 2a. ed, Wiley-Interscience Publication, New York, USA, 1991.
- <sup>2</sup>Sheren P., Russell D., Sangaster R., Gilbert, R., German R., *Macromolecules*, 1995, **28**, 3637.
- <sup>3</sup>Coca S, Jasieczek C.B. , Beer KL, Matyjaszewski K., *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1998, **36**, 1417.
- <sup>4</sup>Curran D. P., *Synthesis*, 1988, 489.
- <sup>5</sup>Nishimura M., Kamigaito M., Sawamoto M., *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 1999, **40**, 470.
- <sup>6</sup>Matyjaszewski K., Shipp D. A., Wang J. L, Grimaud T. A., Patten T. A., *Macromolecules*, 1998, **31**, 6836.
- <sup>7</sup>Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott N. E., *Macromolecules*, 1997, **30**, 8161.
- <sup>8</sup>Woodworth B. F., Metzner Z., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 1998, **31**, 7999.
- <sup>9</sup>Matyjaszewski K., Xia J., *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1999, **40**(2), 442.
- <sup>10</sup>Matyjaszewski K., Xia J., Zhang X., *ACS Symp. Ser.*, 2000, **760**, 207
- <sup>11</sup>Brandts J. A. M., Van de Geijn P., Van Faassen E., Boersma J., Van Koten G., *J. Organomet. Chem.*, 1999, **584**, 246
- <sup>12</sup>Endo K., Yachi A., *Polym. Bull.*, 2001, **46**, 363.
- <sup>13</sup>Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, 1999, **32**, 2420.
- <sup>14</sup>Percec V., Barboiu B., Neumann, A., *Macromolecules*, 1996, **29**, 3665.
- <sup>15</sup>Moineau G., Granel C., Dubois P., Jérôme R., Teyssié P., *Macromolecules*, 1998, **31**, 542.
- <sup>16</sup>Percec V., Barboiu B., Neumann A., *Macromolecules* 1996, **29**, 3665.

- <sup>17</sup> Granel C., Dubois P., Jérôme R., Teyssié P., *Macromolecules* 1996, **29**, 8576
- <sup>18</sup> Uegaki H., Kotani Y., Kamigato M., Sawamoto M., *Macromolecules*, 1997, **30**, 2249.
- <sup>19</sup> Moineau G., Minet M., Dubois P., Teyssié P., Senninger T., Jérôme, R. *Macromolecules*, 1999, **32**, 27.
- <sup>20</sup> Uegaki H., Kotani Y., Kamigato M., Sawamoto M., *Macromolecules*, 1998, **31**, 6756.
- <sup>21</sup> Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules* 1997, **30**, 4507.
- <sup>22</sup> Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott N. E., *Macromolecules*, 1997, **30**, 8161.
- <sup>23</sup> Patten T. E., Matyjaszewski K., *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 901.
- <sup>23</sup> Matyjaszewski K., *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 3095.
- <sup>24</sup> Patten T. E., Matyjaszewski K., *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 895.
- <sup>25</sup> Wang J. S., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 1995, **28**, 7572.
- <sup>27</sup> Destarac M., Bessière J. M., Boutevin B., *Macromol. Rapid. Commun.*, 1997, **18**, 967.
- <sup>28</sup> Cheng G. L., Hu C. P., Ying S. K., *Macromol. Rapid. Commun.*, 1999, **20**, 303.
- <sup>29</sup> Kamigaito M., Sawamoto M., *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 3690.
- <sup>30</sup> Takahashi H., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, 1999, **32**, 6461.
- <sup>31</sup> Simal F., Demonceau A., Noels A. F., *Angew. Chem. Int. Engl.* **1999**, **38**, 538.
- <sup>32</sup> Bielawski C. W., Louie J., Grubbs H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **122**, 12872.
- <sup>33</sup> Takahashi H., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, 1999, **32**, 3821.
- <sup>34</sup> Ryabov A. D., *Synthesis*, 1985, 233.
- <sup>35</sup> Kunding E. P., Bourdin B., Bernardinelli G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1856.
- <sup>36</sup> Ryabov A. D., Sukharev V. S., Alexandrova L., Le Lagadec R., Pfeffer M., *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 6529.

- <sup>37</sup> Perrin D., Amarego W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, third edition, Pergamon Press, Londres, Gran Bretaña, 1988.
- <sup>38</sup> Zelanka, R. A.; Baird, M. C., *Can. J. Chem.*, 1972, **50**, 3063.
- <sup>39</sup> Le Lagadec R, Rubio L., Alexandrova L., Toscano R., Ivanova E. V., Meskys R., Laurinavicius V., Pfeffer M., Ryabov A. D., *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 4820.
- <sup>40</sup> Ryabov A. D., Le Lagadec, R., Estévez, H., Toscano R. A., Hernández S., Alexandrova L., Kurova S. V., Fischer A., Sirlin C., Pfeffer, M., *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1626.
- <sup>41</sup> Franco C., *Síntesis y caracterización de complejos ciclometalados de rutenio (II) con ligantes fosfínicos*, Tesis de Licenciatura, UNAM, 2004.
- <sup>42</sup> Estévez H., *Síntesis y caracterización de metalociclos de rutenio (II) y (III)*, Tesis de Licenciatura, UNAM, 2004.
- <sup>43</sup> Rubio L., *Síntesis de complejos ciclometalados de rutenio (II) vía activación del enlace C-H y sustitución de ligantes bidentados*, Tesis de Maestría, UNAM, 2003.
- <sup>44</sup> Matyjaszewski K., Wang J-S, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *11*, 5614.
- <sup>45</sup> González O., *Mecanismo de iniciación de polimerización de monómeros vinílicos causado por compuestos ciclometalados de rutenio(II)*, Tesis de Maestría, 2006, UNAM.
- <sup>46</sup> Matyjaszewski K., *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience Publication, New York, USA, 2002.
- <sup>47</sup> Díaz F., *Desarrollo y optimización de la polimerización controlada/viviente en monómeros vinilos utilizando el nitróxido comercial TEMPO y complejos de rutenio(II) y hierro(II)*, Tesis de Doctorado, UNAM, 2006.
- <sup>48</sup> Sawamoto M., Kamigaito M., Ando T., *Macromolecules*, 2000, **33**, 6732.
- <sup>49</sup> Sawamoto M., Kamigaito M., Ando T., *Macromolecules*, 1996, **29**, 1070.
- <sup>50</sup> Matyjaszewski K., Göbelt B., Paik H., Horwitz C., *Macromolecules*, 2001, **34**, 430.
- <sup>51</sup> Díaz F., López S., Le Lagadec R., Alexandrova L., *Macromol. Symp.*, Artículo aceptado.
- <sup>52</sup> Matyjaszewski K., Wang J-L., Grimaud T., Shipp D. A., *Macromolecules*, 1997, **31**, 1629.

<sup>53</sup> Sawamoto M., Kamigaito M., Ando T., *Tetrahedron*, 1997, 53, 15445.

<sup>54</sup> Sawamoto M., Kamigaito M., Ando T., *Macromolecules*, 2000, **33**, 5825.