



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“POLIMERIZACIÓN DE METACRILATO DE METILO
CATALIZADA POR EL COMPLEJO CICLOMETALADO
DE N,N DIMETIL BENCILAMINA
[(η -C₆H₆) Ru(C₆H₅-o-CH₂NMe₂)(MeCN)]PF₆”.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q.I. GABRIEL VAZQUEZ LOPEZ.

Director de Tesis:

DRA. LARISSA ALEXANDROVA



México D.F Mayo 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

La primera mención es para la Universidad Nacional Autónoma de México, institución líder en el desarrollo de ciencia en México. Gracias por haberme dado la oportunidad de adquirir el conocimiento científico y el sentimiento de pertenencia a esta magna casa de estudios.

Un sincero y profundo reconocimiento a la Dra. Larissa Alexandrova así como al Dr. Ronan Le Lagadec por todo su apoyo en el campo científico y personal.

También deseo expresar mi gratitud al CONACYT, por los fondos otorgados, haciendo posible la elaboración de este trabajo.

Finalmente queda agradecer a todo el personal del Instituto de Investigaciones en Materiales, en especial a los técnicos: Salvador López por los estudios de GPC, Miguel Angel Canseco por los análisis en IR, Leticia Baños por los estudios de RX y a todos aquellos que aportaron su tiempo y conocimiento dándole forma a este documento.

DEDICATORIAS.

Este trabajo llego a su culminación gracias a la motivación y apoyo incondicional de mis padres, hermanos y amigos.

Muchas Gracias.....

Ing. Gabriel Vázquez Salazar

Ma. de la Luz López López

Aranyani Vázquez López

Ramses Vázquez López

Dra. Larissa Alexandrova

Ing. Marco Antonio Galicia

INDICE.

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE TABLAS Y ESQUEMAS

LISTA DE FIGURAS

RESUMEN

INTRODUCCION

**CAPITULO I.- Conceptos básicos sobre
“Polimerización radicalica viviente/controlada” -7-**

**CAPITULO II.- “Polimerización radicalica viviente
catalizada con metales/ polimerización radical
por transferencia de átomos (ATRP)” -27-**

**CAPITULO III.- “Catalizadores de metales de
transición y sistemas de iniciación para ATRP”. -43-**

CAPITULO IV.- “Desarrollo Experimental” -64-

CAPITULO V.- “Análisis y discusión de Resultados” -74-

CONCLUSIONES -89-

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

LISTA DE ABREVIACIONES.

R•	Radical libre
St	Estireno
MMA	Metacrilato de metilo
MA	Acrilato de metilo
CRP	Polimerizaciones radicálicas vivientes / controladas (Controlled/Living Radical Polymerizations)
ATRP	Polimerización radical por transferencia de átomos Polimerización radicálica viviente catalizada con metales. (Atom Transfer Radical Polymerization)
NMP	Polimerización mediada por nitróxidos (Nitroxide Mediated polymerization)
RAFT	Transferencia de cadena por adición fragmentación reversible (Reversible addition fragmentation chain transfer)
ATRA	Reacción de adición de radicales por transferencia de átomos/ adición Kharasch (Atom Transfer radical addition/ Kharasch addition)
eBriB	2-etil bromoisobutirato
PDI	Índice de polidispersidad
X_N	Grado de polimerización promedio en número de las cadenas “durmientes “
MWDs	Distribuciones de peso molecular (Mass Weight Distributions)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Mn	Peso molecular promedio en número
Mw	Peso molecular promedio en peso
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidinilo

LISTA DE TABLAS Y ESQUEMAS

Esquema 1.- Esquema general para los métodos CRP	-5-
Esquema 2.- ATRP catalizada con un metal de transición	-6-
Esquema 3.- Adición radical por transferencia de átomos ATRA	-25-
Esquema 4.- Partiendo del proceso ATRA hacia la polimerización radical por transferencia de átomos ATRP.	-26-
Esquema 5.- Ruta de polimerización propuesta para MMA con el sistema ternario $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$	-31-
Esquema 6.- Reacción de adición de radicales catalizada con metales de transición (Reacción de adición Kharasch)	-36-
Esquema 7.- Polimerización radicalica viviente catalizada con metales	-37-
Esquema 8.- Mecanismo propuesto para ATRP	-41-
Esquema 9.- Polimerizaciones radicalicas vivientes con complejos de Rutenio ^{II}	-53-
Esquema 10.- Obtención del dímero de Rutenio ^{II}	-64-
Esquema 11.- Síntesis del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CNMe})(\text{dmba})]^+\text{PF}_6^-$	-65-
Tabla 1.- Propiedades electrónicas para Cobre y Rutenio	-48-
Tabla 2.- ATRP de estireno utilizando diferentes R-Cl como iniciadores	-58-
Tabla 3.- Datos cinéticos y concentración estimada de radicales crecientes, para polimerización ATRP en masa de los monómeros St, MA y MMA	-60-
Tabla 4.- Efecto del grupo saliente “X” sobre la cinética de ATRP a diferentes temperaturas	-61-
Tabla 5.- Resultados de la polimerización experimental- sistema 1	-75-
Tabla 6.- Resultados de la polimerización experimental-sistema 2	-77-
Tabla 7.- Resultados de la polimerización experimental-sistema 3	-78-
Tabla 8.- Resultados de la polimerización experimental-sistema 4	-80-
Tabla 9.- Resultados de la polimerización experimental-sistema 5	-82-
Tabla 10.- Resultados de la polimerización experimental-sistema 6	-84-
Tabla 11.- Resultados de todos los sistemas experimentales 1 a 6 (de arriba abajo) polimerización radicalica viviente/controlada de MMA utilizando el complejo de Rutenio ^{II}	-94-

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Concentraciones de los radicales “temporales”, “persistentes” y cadenas “durmientes vs tiempo	-14-
Figura 2.- Concentraciones de los radicales “temporales” y “persistentes” vs tiempo	-14-
Figura 3.- $\ln [M]_0/[M]$ vs tiempo	-16-
Figura 4.- Grado de polimerización promedio en número de las cadenas durmientes vs conversión	-16-
Figura 5.- Índice de polidispersidad de las cadenas durmientes vs tiempo	-18-
Figura 6.- Cálculos numéricos de la fracción de monómero que reacciona, cadenas de polímero durmiente y no reactivo vs tiempo	-19-
Figura 7.- Polimerización de MMA con $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$	-32-
Figura 8.- M_n , M_w/M_n y las curvas MWD para poli(MMA) obtenido con $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$	-32-
Figura 9.- M_n , M_w/M_n y las curvas MWD obtenidas en un experimento de adición con $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$	-33-
Figura 10.- Complejos de cobre empleados para la polimerización de monómeros vinílicos	-46-
Figura 11.- Complejos de Rutenio ^{II} empleados en la polimerización radicalica viviente de monómeros vinílicos	-48-
Figura 12.- RMN ¹ H ATRP de MMA iniciado con 1-(PE)/CuCl/bpy(1/1/3)	-55-
Figura 13.- Comparación de la RMN ¹³ C de PMMA	-57-
Figura 14.- Cinética de la polimerización en masa de acrilato de metilo estireno y metacrilato de metilo	-59-
Figura 15.- Evolución del peso molecular, M_n y distribución del peso molecular M_w/M_n con la conversión de monómero para ATRP/Cl	-61-
Figura 16.- Evolución del peso molecular, M_n y distribución del peso molecular M_w/M_n con la conversión de monómero para ATRP/Br	-62-
Figura 17.- Caracterización por RMN del complejo de Rutenio ^{II}	-66-
Figura 18.- Diagrama esquemático de la técnica de polimerización con línea y tubo Schlenck	-70-
Figura 19.- Gráficas típicas de comportamiento para polimerización radical convencional y radicalica viviente/controlada	-71-

RESUMEN

La polimerización vía radicales libres es la técnica más empleada a nivel industrial para la síntesis de polímeros, debido a su tolerancia a compuestos próticos como el agua, gran número de posibles monómeros y condiciones de reacción relativamente suaves. A pesar de esto, sufre de algunas desventajas que la hacen poco apta para la preparación de polímeros precisos.

La polimerización radical consiste de unas cuantas reacciones fundamentales, incluyendo la formación del radical vía disociación de un iniciador, la adición de el radical elemental al monómero para dar un radical creciente monomérico (iniciación) y posteriormente la sucesiva adición del radical creciente hacia el monómero para crecer en una cadena polimérica (propagación). Además, las cadenas radicales portadoras sufren de reacciones de transferencia de cadena y terminación bimolecular (recombinación y desproporción), siendo éstas las causas primordiales por las cuales no se pueden preparar polímeros con peso molecular controlado.

Uno de los métodos más efectivos para la síntesis de polímeros precisos es la **“Polimerización Viviente”**.

En las polimerizaciones vivientes no ocurren reacciones laterales, como la terminación o la transferencia de cadena, por lo que se pueden producir polímeros con arquitecturas y pesos moleculares bien definidos.

Dentro de los métodos de polimerización viviente se encuentra la técnica de polimerización radical por transferencia de átomos ATRP catalizada con complejos metálicos de transición, con la cual se pueden polimerizar una amplia variedad de monómeros vinílicos, obteniendo polímeros con pesos moleculares bien definidos, bajas polidispersidades y además proporciona la característica de poder preparar materiales con estructuras más complejas.

Este trabajo se enfoca principalmente en la aplicación de la técnica ATRP para inducir la polimerización viviente de metacrilato de metilo (MMA), utilizando un complejo metálico de Rutenio^{II}, tratando de minimizar las posibles reacciones de terminación causantes de la amplia distribución de pesos moleculares, además se implementa la técnica Schlenck a fin de tener una atmósfera libre de oxígeno, previniendo la formación de las especies ROO• generadas al combinarse el radical propagante con el oxígeno, dentro del inherente proceso de terminación de la polimerización radical, además se evita la oxidación del complejo que es sensible al aire, también se buscan las diferentes condiciones de operación e iniciador compatible, con la finalidad de obtener pesos moleculares controlados.

Para probar el carácter viviente de la polimerización se efectuarán las mediciones de peso molecular, polidispersidad, peso molecular con respecto a la conversión, etc, utilizando los equipos de cromatografía por permeación de gel (GPC) y cromatógrafo de gases (GC) para valorar el avance de la conversión.

INTRODUCCION

Una de las metas principales en la química de los polímeros sintéticos, es el preparar polímeros con pesos moleculares controlados y arquitecturas bien definidas. Las polimerizaciones vivientes desarrolladas en los últimos 40 años, incluyendo a las polimerizaciones catiónicas y aniónicas, proporcionan la oportunidad de alcanzar esta meta.¹ En las polimerizaciones vivientes no ocurren reacciones de transferencia de cadena o procesos de terminación. Una de las principales desventajas que limita a las polimerizaciones iónicas a su amplia aplicación industrial es el requerimiento de condiciones bastante rigurosas como la pureza, bajas temperaturas, ausencia total de humedad y el reducido número de monómeros que pueden ser polimerizados mediante esta técnica. La polimerización vía radicales libres es el proceso industrial más importante para preparar polímeros de alto peso molecular.² Sin embargo este método convencional de polimerización carece de control debido a los procesos de terminación, quedando excluido para la síntesis de polímeros bien definidos, con bajas polidispersidades y complejas arquitecturas. Por lo que ganar control sobre la polimerización radical se ha convertido en uno de los temas más importantes para la química actual de los polímeros.

El desarrollo de los métodos para las polimerizaciones radicales vivientes controladas (CRP) es un fructífero logro para la química de los polímeros, como un proceso radical es más tolerante a diversos grupos funcionales, impurezas y encabeza el método industrial para preparar polímeros.³ A pesar de su tremenda utilidad industrial los métodos CRP no habían sido descubiertos hasta ahora, debido en su mayoría a la cercana difusión de las inevitables reacciones de desproporción y el acoplamiento radical bimolecular.

En los últimos años, se ha presenciado el rápido crecimiento en el desarrollo y entendimiento de los métodos CRP.^{4,5} Todos éstos métodos se basan en establecer un equilibrio rápido y dinámico entre los radicales libres crecientes y las especies durmientes.

El tener un equilibrio rápido y dinámico es con el objeto de que las cadenas crezcan con la misma velocidad dando la oportunidad de tener bajas polidispersidades y para prevenir las reacciones de terminación se desplaza el equilibrio hacia el lado de las especies durmientes.

Las cadenas durmientes pueden ser halogenuros de alquilo, como en la polimerización radical por transferencia de átomos (**ATRP**), tioesteres en los procesos de transferencia de cadena por adición fragmentación reversible (RAFT), alcoxiaminas en las polimerizaciones mediadas por nitroxidos (NMP). Los radicales libres pueden ser generados mediante procesos térmicos espontáneos para NMP, vía una reacción catalizada para **ATRP** o reversiblemente a través de un proceso con especies durmientes para los métodos RAFT (ver **esquema 1**).

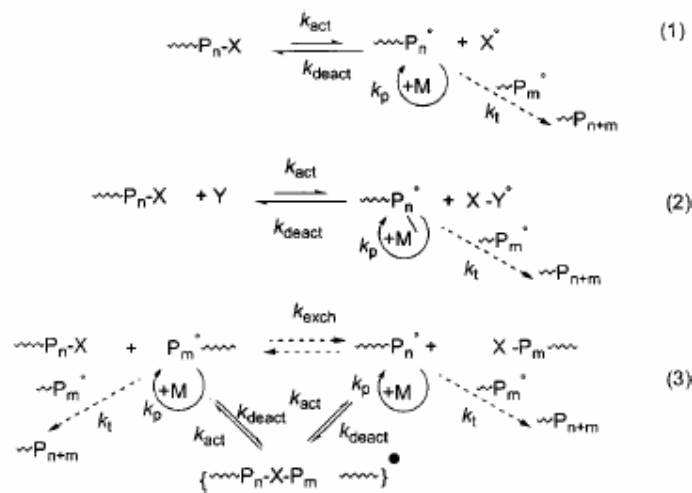
Todos los métodos CRP se muestran en el **Esquema 1**, se incluyen los pasos de activación y desactivación (con las constantes de velocidad k_{act} y k_{desact}), aunque en los métodos RAFT el esquema puede ser formalmente simplificado a sólo el proceso de intercambio con la aparente constante de velocidad k_{interc} . Los radicales libres generados se propagan y terminan con las constantes de velocidad k_p y k_t , como en la convencional polimerización de radicales libres. Así aunque ocurra la terminación, bajo las apropiadas condiciones su contribución será pequeña (menor a un par del porcentaje total del número de cadenas), estas polimerizaciones radicales se comportan lo más cercano a los sistemas vivientes o controlados.

Este trabajo se enfoca en las bases de la polimerización radical por transferencia de átomos **ATRP** catalizada con metales de transición, su mecanismo general mostrado en el esquema 2 corresponde al caso (2) del **esquema 1**.

Los radicales o las especies activas son generadas a través de un proceso redox reversible catalizado con un complejo de un metal de transición (M_t^n -Y/Ligante, donde Y puede ser otro ligante o el contra ión), el cual sufre oxidación de un electrón al extraer un átomo de halógeno de las especies durmientes R-X.

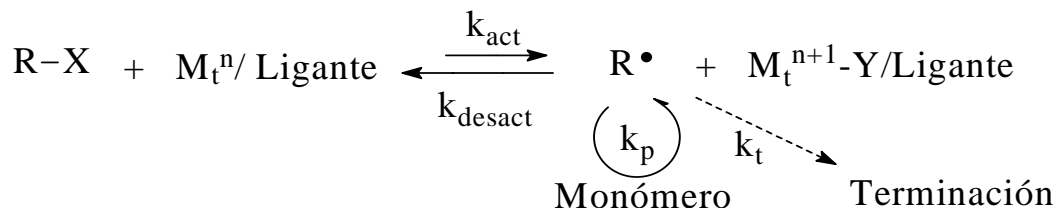
Este proceso ocurre con las constantes de activación (k_{act}) y desactivación (k_{desact}). Las cadenas poliméricas crecen por la adición de los monómeros a los radicales intermediarios con la constante de propagación (k_p), en una forma similar a la polimerización radical convencional. Las reacciones de terminación también ocurren en la polimerización **ATRP**, principalmente a través de acoplamiento radical y desproporción; sin embargo en una polimerización **ATRP** bien controlada no más de un par del porcentaje total de las cadenas totales sufre terminación, otras reacciones laterales pueden limitar adicionalmente los pesos moleculares establecidos.

Esquema 1. Esquema general para los métodos CRP



Generalmente no más del 5% del total de las cadenas poliméricas crecientes se terminan durante la corta fase no estacionaria de iniciación. Este proceso genera complejos metálicos oxidados $X-M_t^{n+1}$, como radicales persistentes para reducir la concentración estacionaria de radicales crecientes y por lo tanto minimiza la contribución de la terminación.⁶ Una exitosa polimerización **ATRP** no sólo deberá tener una pequeña contribución de cadenas terminadas, sino que además se caracteriza por un crecimiento uniforme de todas las cadenas, alcanzado a través de los rápidos procesos de iniciación y desactivación reversible.

Esquema 2. ATRP CATALIZADA CON UN METAL DE TRANSICIÓN



El nombre de polimerización radical por transferencia de átomos (**ATRP**), se origina del paso de transferencia de átomos, el cual es la reacción clave, responsable del crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas, así como lo es el paso de adición fragmentación en el proceso RAFT.

La técnica **ATRP** tiene sus raíces en la reacción de adición Kharasch, que tiene como objetivo principal la formación de aductos 1:1 de halogenuros de alquilo y alquenos, catalizada con complejos metálicos de transición.⁷ **ATRP** fue desarrollada al diseñar un catalizador (compuesto de metal de transición con ligantes) adecuado, usando un iniciador con la estructura apropiada y ajustando las condiciones de polimerización, de tal modo que los pesos moleculares aumentan linealmente con la conversión y las polidispersidades obtenidas son típicas de un proceso viviente.⁸⁻¹²

CAPITULO I.

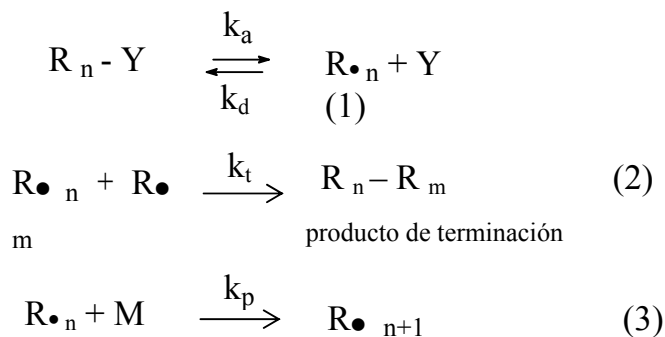
“Conceptos básicos sobre polimerización radical controlada/viviente”.

Actualmente la “polimerización radicálica viviente/controlada” es de considerable interés académico e industrial. Ya que promete importantes aplicaciones, debido a que evita las más grandes limitaciones de las polimerizaciones radicálicas convencionales, causadas en la formación del polímero por reacciones de terminación de las especies propagantes temporales y que además tienen un pobre control sobre los siguientes aspectos: “las distribuciones de peso molecular”, “funcionalidades de grupo terminal” y “arquitectura de las cadenas poliméricas”.

1.1.-Características de una polimerización controlada/viviente.

De forma diferente en las polimerizaciones controladas se obtienen polímeros con grupos reactivos, su grado de polimerización aumenta linealmente con la conversión y se determina por la relación de concentraciones de monómero e iniciador, el índice de polidispersidad disminuye con la conversión y su valor se acerca generalmente a 1; las cadenas poliméricas pueden extenderse para dar copolímeros en bloque y otras arquitecturas. Estas características son típicas de una polimerización sin terminación espontánea¹³, teniendo algunas similitudes con las polimerizaciones aniónicas vivientes desarrolladas por M. Szwarc.¹⁴

La terminación por acoplamiento o por desproporción de los radicales temporales (transitorios) es un proceso natural, que ocurre cuando dos radicales temporales se encuentran, así que parece difícil imaginar su ausencia en una polimerización radical. Al parecer Otsu y sus colaboradores¹⁵ fueron los primeros en sugerir que los efectos de esta reacción serían minimizados, si las cadenas de polímero creciente sufrieran en los grupos terminales una disociación reversible, generando un radical temporal y otro persistente que no se adiciona al monómero tal y como se muestra en la reacción (1), donde “R_n-Y” denota la cadena de moléculas “durmientes” que incluye al iniciador “R₀Y”, “R_n” es el radical propagante, “Y” son las especies persistentes, y $n \geq 0$ es el número de unidades de monómero incorporadas.

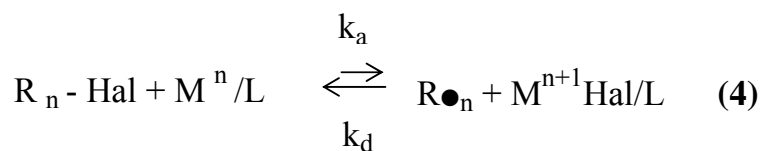


Si la constante de equilibrio $K = k_a/k_d$ para la disociación reversible es lo suficientemente pequeña, sólo habrá una pequeña concentración de radicales, por lo que habrá pocas reacciones de terminación. (**reacción 2**). Además los radicales propagantes sólo existen por tiempos muy cortos antes de acoplarse con el halógeno de las especies persistentes. En consecuencia, la probabilidad de incorporar monómero mediante propagación (**reacción 3**) en un ciclo de disociación estará limitado a una menor cantidad de moléculas monoméricas.

La primera realización exitosa de estas intrigantes e imprecisas ideas, como más adelante se explicará, fue hecha por Rizzardo y sus colaboradores^{16a}, quienes introdujeron alcoxiaminas como reguladores “R-Y”, ellas liberan radicales transitorios y un nitróxido como especies persistentes “Y”. Los radicales transitorios se adhieren al monómero y se acoplan con el nitróxido para formar las cadenas “durmientes” con grupos terminales nitróxido.

Esta variante fue fuertemente promovida por Georges y su grupo^{16b}, quienes encontraron que las polimerizaciones controladas por nitróxidos, también pueden ser iniciadas con un iniciador convencional en presencia de un radical persistente, en este caso las alcoxiaminas se forman *in situ*. Trabajos recientes de varios grupos de investigación,¹⁷ se enfocan en su mayoría a polimerizaciones de estireno. Además de los nitróxidos se usan otros radicales estables y complejos metálicos, ya que unen reversiblemente¹⁸ a radicales con carbonos centrales y se pueden utilizar para otro tipo de monómeros.

Otro esquema exitoso, llamado “**ATRP**”¹⁹, en el cual se involucran cadenas de moléculas durmientes que terminan con un átomo de un halógeno (normalmente Cl ó Br), este halógeno se transfiere reversiblemente a un complejo metálico, convirtiéndolo a un estado de oxidación mayor, posteriormente se forman los radicales propagantes (**reacción 4**), entonces los radicales temporales (transitorios) podrán participar en las reacciones de terminación (**reacción 2**) y propagación (**reacción 3**).



En este esquema, la forma oxidada del complejo asume el papel de las especies persistentes, es decir, que no se autotermina y tampoco se propaga. Frecuentemente se emplean complejos de Cobre, pero el método también funciona con una gran variedad de complejos, incluyendo Fe, Ni, Re, Rh, **Ru**, Pd y otros metales, aplicables a una extensa gamma de monómeros.^{19,20}

El éxito de la idea de Otsu es ahora muy obvio. Existe una clara evidencia de que las polimerizaciones son cinéticamente más complejas que los implícitos pasos por formación reversible de radicales y la sola reacción 3 de propagación. Partiendo de la velocidad de consumo de monómero y las conocidas constantes de propagación, se ha estimado la concentración de los radicales transitorios durante la polimerización con un valor de 10^{-7} M o menor, por otra parte observaciones directas de ESR muestran concentraciones bastante altas para las especies persistentes, de aproximadamente 10^{-3} M o incluso mayores.²¹ Si hubo ausencia de terminación, entonces la concentración de las especies persistentes y las transitorias obviamente debe ser igual, pero claramente este no es el caso.

Contrario a muchas ideas, como se publica en un artículo²², aquí enfatizaremos que la terminación no puede ser omitida u olvidada del mecanismo. De hecho juega un papel crucial y establece argumentos para el control y predominio de las especies persistentes sobre las transitorias (temporales), aunque en la práctica sus productos son sólo pequeñas porciones.

1.2.-Efecto radical persistente.

El principio fundamental para explicar el *efecto radical persistente* se basa en el predominio de las cadenas “durmientes” sobre los productos de terminación no reactivos. Este efecto fue reconocido y cualitativamente explicado en 1964 por M. J. Perkins.²³ Otros autores han usado el concepto general para explicar el curso de adición selectiva de las reacciones radicálicas o bien para idear novedosas aplicaciones y estudios cinéticos.²⁴ De acuerdo con Finke^{24c}, el fenómeno es propiamente nombrado “**Efecto radical persistente**”. A continuación proporcionamos una breve y cualitativa explicación.

En reacciones como la 1 y 4, los radicales transitorios (temporales) y las especies persistentes se forman juntas, en cantidades iguales y a la misma velocidad. Los radicales persistentes o complejos no reaccionan entre sí, pero se unen a los radicales transitorios (temporales) en un proceso reversible. Por otra parte, los radicales temporales (transitorios) no sólo reaccionan con las especies persistentes, sino que además sufren autoterminación (reacción 2). En consecuencia, por simple estequiometría, cualquier suceso de autoterminación de los radicales temporales induce un exceso de las especies persistentes que crecen continuamente conforme avanza el tiempo. Por lo tanto la reacción de los radicales temporales con sus parejas persistentes en los procesos reversibles 1 y 4, se van haciendo más favorables y dominantes comparando con la reacción de autoterminación (**reacción 2**). La autoterminación se inhibe así misma conforme avanza la polimerización aunque nunca finaliza por completo.

Ahora las consecuencias durante la polimerización son evidentes: Se disminuye la autoterminación de los radicales temporales y se promueve la formación reversible de los radicales que serán regenerados constantemente y a pesar de su rápida disminución y regeneración, se forma muy poco producto de terminación. Por otro lado si los radicales temporales se transforman a otros temporales, entonces dominarán los productos de reacción de las especies persistentes con los temporales transformados, tal preferencia es el caso para las polimerizaciones en donde la transformación se provee por la propagación y donde las cadenas “durmientes” son los productos deseados de dicha reacción.

Simulaciones con varios resultados de polimerizaciones controladas, que apropiadamente incluyen terminación²⁵, mostraron claramente que el **“Efecto radical persistente”** opera.

La explicación cualitativa arriba mencionada hace necesario un tratamiento analítico de las reacciones cinéticas. Esto podría responder las siguientes preguntas abiertas **(a)** ¿Existe equilibrio verdadero en las ecuaciones reversibles 1 y 4 durante la polimerización cuando la terminación esta incluida, y en caso de existir bajo que condiciones cinéticas lo hace?; **(b)**¿Cómo influencia la reacción de terminación a las velocidades de reacción y a las distribuciones de peso molecular; y **(c)**¿Cuáles son las condiciones de control óptimo para las constantes de velocidad a tiempos moderados?.

En un intento de responder a estas preguntas, grupos científicos realizaron deducciones relevantes.²² Aquí se mencionan los puntos principales y se ilustran con gráficas obtenidas por procedimientos numéricos y por nuevas fórmulas analíticas. Antes de presentarlas, deseamos enfatizar de cualquier modo, que se refieren explícitamente al caso ideal de sistemas de reacción comprendidos por: **1)** La formación reversible de radicales mediante rompimiento de enlace o transferencia de átomos (reacciones 1 y 4 respectivamente), **2)** La terminación por desproporción únicamente (reacción 2), **3)** La propagación (reacción 3) y no a las adicionales reacciones laterales.

En las polimerizaciones reales las constantes de velocidad dependen de la longitud de cadena, pero algunas simulaciones revelaron que sólo importan aquellas especies con las cadenas más largas. Ahora consideraremos el control por rompimiento reversible de enlace; es decir las reacciones 1 a 3.

1.3.- Inicio de la polimerización radical controlada/viviente; generación de las especies persistentes y temporales.

La reacción inicia con las especies de iniciador “ $R_0 - Y$ ”, conocidas como especies durmientes, las cuales se descomponen en un radical temporal (transitorio) y uno persistente (ecuación 1), con concentración de radicales igual a cero en el tiempo cero, los radicales temporales crecen mediante propagación (reacción 3).

Al inicio la concentración de ambas especies radicálicas crece linealmente conforme a la constante de velocidad “ k_a ”. Este período se extiende a un tiempo en donde las concentraciones radicales crecen y las velocidades de reacción bimolecular reversible “ k_d ” y la velocidad de autoterminación “ k_t ” de los radicales temporales, compiten entre sí para el consumo de radicales.

Debido a la asimetría con que se unen los radicales, las especies persistentes se acumulan y en contraste con la polimerización radical convencional, las concentraciones de radicales no alcanzan simultáneamente un estado uniforme, que sólo se logra a un tiempo infinito en donde la concentración de radicales temporales ha descendido hasta cero, ahí las especies persistentes han alcanzado el nivel final, el cual es justamente la concentración inicial de iniciador. Por lo que todos los radicales temporales finalizan como productos no reactivos y ya no quedan cadenas “durmientes”.

Con los comportamientos de tiempo inicial y alargado, se concluye que la concentración de especies persistentes alcanza un máximo intermedio.

Antes de este período las moléculas iniciantes adquieren muchas unidades monómeras, después la concentración de las especies temporales disminuye mientras las persistentes se acumulan más. Bajo ciertas condiciones las concentraciones radicálicas obedecen leyes de velocidad bastante inusuales, que se mantienen en una extensa región de tiempo.

$$[R\bullet] = \left(\frac{K [I]_0}{3 k_t} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad \text{y} \quad [Y] = (3 k_t K^2 [I]_0)^{1/3} t^{-1/3} \quad (5)$$

En la ecuación 5, $K = k_a / k_d$, es la constante de equilibrio de la reacción 1, $[I]_0$ es la concentración inicial de Iniciador, $[R\bullet]$ se refiere a la concentración de todas las especies $R_{n\bullet}$.

Al multiplicar las concentraciones radicales producidas $[R\bullet]$ y $[Y]$ (ecuación 6), podemos ver que existe equilibrio para la descomposición reversible del iniciador y las cadenas “durmientes” (reacción 1) aún cuando hay terminación.

$$k_d [R\bullet][Y] = k_a [I]_0 \quad (6)$$

En la ecuación 5, tanto $[R\bullet]$ como $[Y]$ son dependientes del tiempo, esto se debe a la terminación. Notablemente en el equilibrio de la ecuación 6, la dependencia del tiempo y la constante de terminación se cancelan para proporcionar una constante “K” del lado derecho de la ecuación. Nuevamente las concentraciones de radicales son totalmente diferentes y $[Y]$ es mucho más grande que $[R\bullet]$, tal y como se menciono.²¹

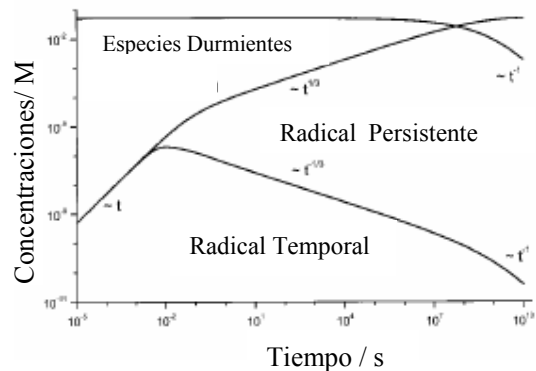
El equilibrio existe bajo una condición, que la constante de equilibrio K obedece,

$$k_a / k_d = K < [I]_0 k_d / 4k_t \quad (7)$$

Normalmente el valor del lado derecho de la ecuación 7 esta por debajo de 1 M, lo que significa que el estado no disociado de R_nY se ve favorecido, tal y como se dedujo originalmente.¹⁴

Si no se satisface la condición de la ecuación 7, el máximo de la concentración de radicales temporales se vuelve muy amplio y alcanza un estado uniforme, como si se hubieran formado solos, mientras que las especies persistentes se siguen acumulando.

Figura 1. Concentraciones de los radicales “temporales”, persistentes y cadenas “durmientes” vs tiempo en una gráfica logarítmica doble. Parámetros: $k_a = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_d = 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_t = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $[I]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Constante de eq. $K = k_d / k_c = 10^{-9} \text{ M} \ll [I]_0 k_c / 4k_t = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.



La **Figura 1** muestra las concentraciones de los radicales y las cadenas “durmientes”, calculadas por integraciones numéricas de las ecuaciones cinéticas, en una gráfica logarítmica doble contra tiempo. Se distinguen claramente el tiempo corto, el régimen de equilibrio intermedio $t^{1/3}$ y sus límites superiores. **La figura 2** muestra las concentraciones de “R” y “Y”, en gráficas lineales contra tiempo. La dependencia no lineal del tiempo de ambas concentraciones es bastante obvia, como lo es el bien definido máximo de $[R\bullet]$ a tiempos cortos.

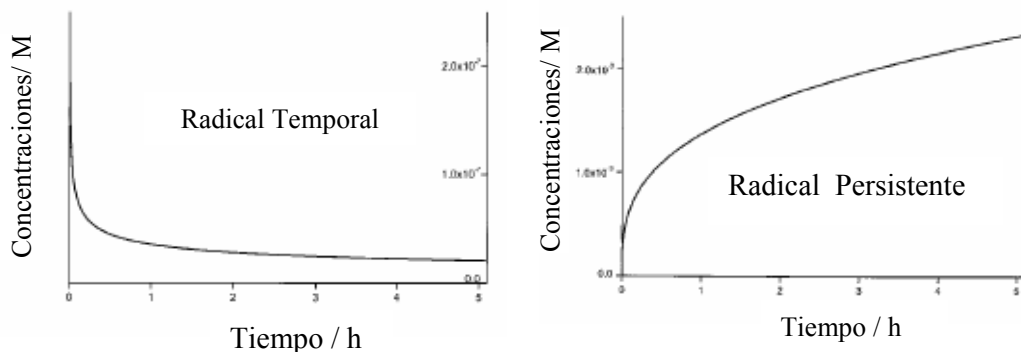


Figura 2. Concentraciones de los radicales “temporales” y “persistentes” vs. tiempo. Parámetros como en la Figura 1.

En el período de equilibrio de las figuras 1 y 2, la concentración de las especies “durmientes” $[I] = [R_n Y]$, es prácticamente igual a la concentración de iniciador y excede por mucho a los radicales persistentes y a los radicales temporales. Si se alcanza la concentración de iniciador y las condiciones para las constantes de velocidad, la conversión de la mayoría del monómero se llevara a cabo en este régimen de tiempo. Al despreciar la propagación antes del período de equilibrio, la concentración del monómero esta dada por:

$$[M] / [M]_0 = \exp \left(- \frac{3}{2} k_p \left(\frac{K[I]_0}{3k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \right) \quad (8)$$

y el tiempo para el 90% de conversión de monómero es:

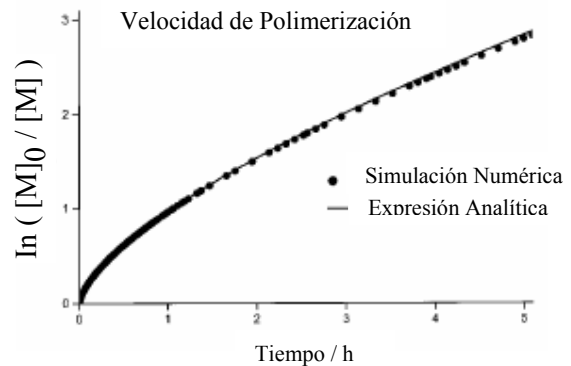
$$t_{90} = \frac{(2 \ln 10)^{3/2}}{3k_p^{3/2}} \left(\frac{k_t}{K[I]_0} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Ambas ecuaciones contienen la constante de terminación. ***Como consecuencia la reacción de terminación influencia la velocidad de polimerización de manera similar a las polimerizaciones no controladas.***¹³

En contraste con las polimerizaciones con constante y lenta iniciación, la ecuación 8 hace obvio que las gráficas de $\ln ([M]_0 / [M])$ vs tiempo no sean lineales, pero muestran una curvatura hacia abajo. Esto se muestra en la figura 3, y se debe a la disminución de la concentración de los radicales propagantes. Puede ser difícil detectar la curvatura si solo se dispone de pocos datos experimentales.

De cualquier forma Fukuda y sus colaboradores²⁶ quiénes recientemente dedujeron las ecuaciones (5) y (8) proporcionaron los primeros ejemplos experimentales claros para la curvatura hacia abajo, durante una polimerización de estireno controlada con un nitróxido, en la cual la autoiniciación no es importante. En la literatura hay más ejemplos para la dependencia no lineal de $\ln ([M]_0 / [M])$ con el tiempo.

Figura 3. $\ln([M]_0/[M])$ vs. tiempo, cálculos con los parámetros: $k_a = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_d = 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_t = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $[I]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[M]_0 = 10 \text{ M}$ y $k_p = 5000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La constante de equilibrio $K = k_a / k_d = 10^{-9} \text{ M} \ll [I]_0 k_d / 4k_t = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. La línea firme se calcula con la ecuación (8). Los símbolos son: cálculos numéricos que muestran que la conversión en la región inicial de tiempo es pequeña, demostrando desviaciones de la ecuación. (8) a tiempos largos, donde $[R]$ disminuye mas fuertemente que en la ecuación. (5).

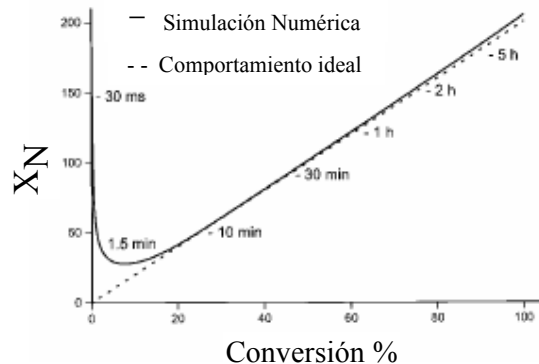


Al asumir que la polimerización sólo ocurre en el régimen de equilibrio, es posible mostrar analíticamente que el grado de polimerización promedio en número de las cadenas “durmientes” (X_N) aumenta linealmente con la conversión y no es influenciado por la constante de terminación,

$$X_N = ([M]_0 - [M]) / [I]_0 \quad (10)$$

La **figura 4** muestra los resultados usando una simulación numérica, partiendo de la ecuación (10). A causa de la propagación antes del período de equilibrio, se presentan desviaciones a tiempos cortos, pero al aumentar el tiempo los resultados son satisfactorios.

Figura 4- Grado de polimerización promedio en número de las cadenas “durmientes” vs. conversión de monómero usando los mismos parámetros de la Figura 5. La línea, sólida se calcula numéricamente y la punteada conforme a la ecuación (8).



Para la formación de polímero en el régimen de equilibrio, el índice de polidispersidad de las cadenas "durmientes" se obtiene de los grados de polimerización en peso y número (X_w , X_N) como sigue:

$$PDI = X_w / X_N = 1 + 1/X_N + \frac{[M]_0^2}{X_N^2 [I]_0^2} \left(\frac{\pi k_p^3 [I]_0}{k_d k_a k_t} \right)^{1/2} \text{erf}(z) \quad (11)$$

Donde erf(z), es la función error $\text{erf}(z) = 2(\pi)^{-1/2} \int_0^z \exp(-x^2) dx$ y:

$$z = 3 k_p^{1/2} \left(\frac{K[I]_0}{3k_t} \right)^{1/6} t^{1/3}$$

Debido a que la función error aumenta más lentamente con el tiempo de lo que crece el grado de polimerización en número, el índice de polidispersidad disminuye al aumentar el tiempo. De hecho los dos primeros términos de la ecuación (11) son conocidos para polimerizaciones sin terminación.¹³ Sin embargo el último término puede contribuir una fracción considerable a la polidispersidad. Para tiempos grandes, el índice de polidispersidad se acerca al límite.

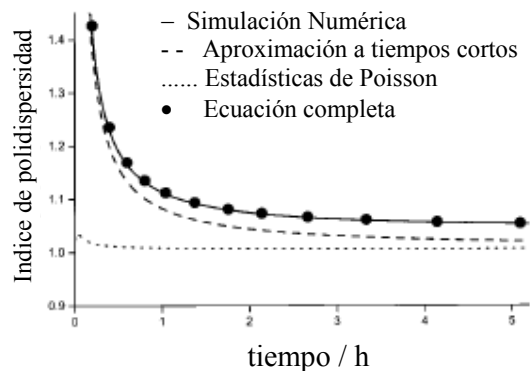
$$PDI_\infty = 1 + [I]_0 / [M]_0 + \left(\frac{\pi k_p^3 [I]_0}{k_d k_a k_t} \right)^{1/2} \quad (12)$$

para tiempos cortos y baja conversión de monómero se tiene:

$$PDI_0 = 1 / X_N + \frac{8}{3} (k_d t)^{-1} \quad (13)$$

La **figura 5** muestra el índice de polidispersidad de las cadenas "durmientes", calculado mediante una integración numérica de las ecuaciones de velocidad, partiendo de la ecuación (13) a tiempos cortos para una $PDI = 1 + 1/X_N$, mediante la ecuación (11).

Figura 5. Índice de Polidispersidad de las cadenas “durmientes” vs tiempo. Usando parámetros igual que en las figuras 5 y 6. La línea continua se calcula numéricamente, la línea intermitente de acuerdo a la ecuación. (11), la línea punteada por Estadísticas de Poisson y los símbolos ● siguiendo la ec. (11).

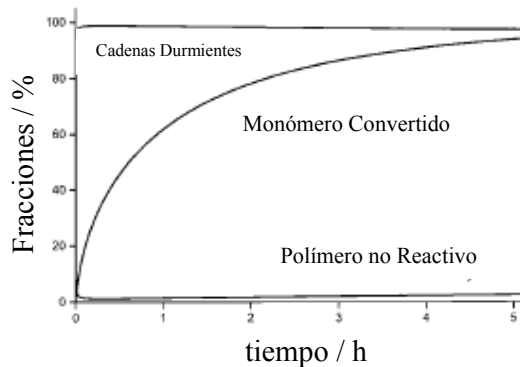


La ecuación (13) sólo puede ser usada a tiempos muy cortos y bajas conversiones.

Por otro lado debido a la terminación de la concentración de los radicales temporales (transitorios), la velocidad de polimerización no es constante, la figura 5 muestra las limitaciones de la ecuación (13) y sugiere extraer las constantes de velocidad usando las desviaciones de las polidispersidades experimentales, es decir del último término de la ec. (13).

El comportamiento del grado de polimerización en número [ec. (10)] y la polidispersidad [ecs. (11)-(13)] son típicos para la polimerización “viviente” controlada.¹³ El efecto radical Persistente permite este control, aunque la polimerización esta acompañada de la interminable autoterminación de los radicales temporales. Para los parámetros usados en las figuras 1, 2, y 3-5 se dan las fracciones de las cadenas “durmientes”, las fracciones de polímero no reactivo y la fracción de monómero que reacciona en la **figura 6**. Partiendo de una bien definida disminución en los primeros minutos, la fracción de monómero sin reaccionar aumenta uniformemente, y establece la liberación del radical persistente, ya mostrado en la **figura 2**.

Figura 6. Cálculos numéricos de las fracciones de monómero que reacciona, Cadenas de polímero “durmiente” y no reactivo vs tiempo. Con los mismos parámetros usados para las figuras 5 a 7.



La fracción de cadenas “durmientes” disminuye conforme a esto , después de 5 h., estas fracciones son 2.7 y 97.3%, la conversión es 94.3%. Los mismos parámetros originan una conversión del 99.99% en 31 h., con una fracción mayor de productos no reactivos igual a 6.2%. Para los parámetros aquí usados, a tiempos razonables, siempre hay sólo una pequeña conversión hacia polímero no reactivo, pero conforme avanza el tiempo, todas las cadenas “durmientes” se convierten eventualmente en productos de terminación no reactivos, aunque esto podría necesitar intervalos geológicos de tiempo.

De acuerdo a las ecuaciones (8) y (9), parece conveniente usar especies persistentes con grandes constantes de equilibrio para la disociación reversible [ec. (1)] y obtener tiempos cortos de polimerización, esta situación no deteriora necesariamente la polidispersidad final, ya que los efectos de una gran k_d y una k_c pequeña, pueden cancelarse [ec. (12)]. No obstante para una constante de equilibrio demasiado grande, se pierde el control del equilibrio (figura 4). Simulaciones para este caso muestran que la polidispersidad se vuelve incontrolable aunque una gran fracción del polímero aún puede contener grupo terminal Y. Ahora el iniciador opera como en una polimerización radical convencional y la especie persistente es un simple inhibidor.

La polimerización Radical por Transferencia de Átomos (ATRP),^{19,20} difiere del esquema de reacción hasta ahora considerado, sólo por el paso de formación de radicales [ec.(4)]. En consecuencia muestra las mismas características de las polimerizaciones que involucran rompimiento reversible de enlace, con condiciones similares para el control, existiendo las apropiadas relaciones, que son equivalentes a las ecuaciones (5) a (13), si se permite el hecho de que debido a la generación radical bimolecular, las concentraciones iniciales se alimentan de forma diferente y que las constantes de equilibrio tienen otra dimensión, entonces se puede ver una gran y significativa diferencia: De acuerdo a la ec. (12) la polidispersidad limitante para una polimerización completa en el régimen de equilibrio crece al aumentar la concentración de iniciador, mientras que para ATRP es independiente de la concentración inicial de halogenuro de alquilo y catalizador, si estas son iguales [ec. (A35)].

En este punto las respuestas a las dos primeras preguntas establecidas cuando empezamos a hablar del efecto Radical Persistente son claras: (a) en presencia de terminación [ec. (2)] existe un equilibrio de las ecuaciones reversibles 1 y 4, siempre que la constante de equilibrio no sea muy grande y (b) La constante de velocidad de la reacción de terminación introduce la velocidad de polimerización y el índice de polidispersidad. Además se dedujeron ecuaciones predictivas para los tiempos y control de la polimerización, su aplicación requiere del uso de formación de radicales y desaparición de las constantes de velocidad.

EXPRESIONES ANALÍTICAS

Ecuaciones de velocidad y concentración radical

En la reacción 1, las cadenas “durmientes” con $n \geq 0$ unidades monómeras R_nY (incluyendo al iniciador R_0Y) se disocian con la constante de velocidad k_a en radicales temporales y persistentes, $R_n\bullet$ y Y , y se reforman por la combinación de $R_n\bullet$ y Y , con la constante de velocidad k_d .

Los radicales temporales se terminan irreversiblemente [ec. (2)] para dar polímero muerto P_n , con constante de velocidad k_t ó crecen por adición de monómero “M” con la constante k_p , [ecuación (3)]. Por simplicidad sólo asumimos la terminación por desproporciónación y constantes de velocidad de longitud de cadena independientes. Al tiempo cero el iniciador R_0Y y el monómero deberán ser las únicas especies presentes con concentraciones iniciales $[I]_0$ y $[M]_0$.

Las constantes de velocidad de longitud de cadena independientes, nos permiten restringir el tratamiento cinético a las concentraciones totales $[R] = \sum [R_n]$, $[RY] = \sum [R_nY]$ y $[P] = \sum [P_n]$ con $n \geq 0$. Adicionalmente la estequiometría de la reacción requiere que:

$$[I]_0 - [RY] = [Y] = [R] + [P] \quad (A1)$$

para todos los tiempos. De esta forma sólo hay tres diferentes variables dependientes del tiempo, y seleccionamos $[R]$, $[Y]$ y $[M]$. Se obedecen las ecuaciones de velocidad:

$$\frac{d[R]}{dt} = k_d ([I]_0 - [Y]) - k_c [R][Y] - k_t [R]^2 \quad (A2a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Y]}{dt} &= k_d ([I]_0 - [Y]) - k_c [R][Y] \\ &= \frac{d[R]}{dt} + \frac{d[P]}{dt} = \frac{d[RY]}{dt} \end{aligned} \quad (A2b)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [R][M] \quad (A2c)$$

Obviamente que primero se tienen que resolver las ecuaciones (A2a) y (A2b) para $[R]$ y $[Y]$, y después integrar la ec. (A2c) para obtener el consumo de monómero. Entonces las concentraciones de las otras especies siguen la ecuación (A1).

Ahora se verá que la estructura de las soluciones depende del valor de los parámetros.

Por lo que se hace un apropiado énfasis en casos experimentales relevantes, y se adoptan los siguientes valores: $k_t = 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_p = 10^3 \text{ a } 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $[M]_0 = 10 \text{ M}$, $k_d = 10^6 \text{ a } 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_c = 10^{-3} \text{ a } 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $[I]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ a } 10^{-1} \text{ M}$. En la práctica depende del tipo de monómero, lo que podría implicar elevadas temperaturas de polimerización.

Para abreviar las expresiones de velocidad, se introducen las variables dimensionales $\tau = k_d t$, $\rho = [R]/[I]_0$ y $\eta = [Y]/[I]_0$ y los parámetros $a = k_d [I]_0$ y $b = k_t [I]_0 / k_p$. Entonces las ecuaciones (A2a) y (A2b) producen.

$$\dot{\rho} = 1 - \eta - a\eta\rho - b\rho^2 \quad (\text{A3a})$$

$$\dot{\eta} = 1 - \eta - a\eta\rho = \dot{\rho} + b\rho^2 \quad (\text{A3b})$$

Donde $\dot{\rho}$ indica $d\rho/d\tau$ y los parámetros están en los rangos $b = 10^6 - 10^8$ y $a = (10^{-2} - 1)b$, es decir $b > a \gg 1$.

Similitudes para ATRP.

El proceso ATRP se inicia con la reacción del complejo catalítico metálico “C” con un iniciador “R₀Hal” con concentraciones iniciales $[C]_0$ y $[R_0\text{Hal}]_0 = [I]_0$, para originar los radicales temporales “R•” junto con el complejo en su forma oxidada “Y”, el cual es la especie persistente. Al tiempo cero $[Y]_0 = [P_n]_0 = 0$. Entonces se requiere de estequiometría para las concentraciones totales

$$[I]_0 - [\text{RHal}] = [C]_0 - [C] = [Y] = [R] + [P] \quad (\text{A25})$$

Otra vez hay tres variables diferentes, dependientes del tiempo, $[R\bullet]$, $[Y]$ y $[M]$. La ecuaciones cinéticas son:

$$\frac{d[R]}{dt} = k_a ([I]_0 - [Y])([C]_0 - [Y]) - k_d[R][Y] - k_t[R]^2 \quad (A26a)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_a ([I]_0 - [Y])([C]_0 - [Y]) - k_d[R][Y] = \frac{d[R]}{dt} + \frac{d[P]}{dt} \quad (A26b)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [R][M] \quad (A26c)$$

Partiendo de la generación de términos las ecs. (A26) son idénticas a las ecs. (A2).

Obviamente la cinética para las polimerizaciones por transferencia de átomos ATRP es muy similar a las descritas en las secciones previas. Entonces para no repetir el algebra removemos algunas restricciones y simplemente establecemos los resultados obtenidos, mediante el método de integración de Fukuda y se dan futuras deducciones. Con la relación de equilibrio

$$k_d[R][Y] = k_a [I]_0[C]_0 \quad (A28)$$

Se tiene: $[Y] = (3 k_t K_a^2 [I]_0^2 [C]_0^2)^{1/3} t^{1/3}$ y

$$[R] = \left(\frac{K_a [I]_0 [C]_0}{3k_t} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad (A29)$$

La ec. (A26c) da

$$[M] / [M]_0 = \exp \left(-\frac{3}{2} k_p \left(\frac{k_a [I]_0 [C]_0}{3k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \right) \quad (A30)$$

y el tiempo para el 90% de conversión en el periodo de equilibrio es:

$$t_{90} = \frac{(2 \ln 10)^{3/2}}{3k_p^{3/2}} \left(\frac{k_t}{K_a [I]_0} \right)^{1/2} \quad (A31)$$

con la restricción de los parámetros de velocidad para un proceso controlado en la fase de equilibrio

$$8 \ln 10 \frac{k_a k_t}{k_p} < 1 \quad \text{y} \quad \frac{k_p^2}{k_a k_t} \leq C^2 \quad (\text{A32})$$

El grado de polimerización promedio en número obedece la ec. (A18) = $X_N = ([M]_0 - [M]) / [I]_0$ si $[I]_0 < [C]_0$, y $[I]_0$ es reemplazada por $[C]_0$ si $[I]_0 > [C]_0$, ya que el número máximo de cadenas “durmientes esta dado por la cantidad más pequeña.

El peso promedio es ahora

$$X_W = m_2 / m_1 = \left(1 + X_N + \frac{[M]_0^2}{[M]_0 - [M]} \right) \left(\frac{\pi k_p^3}{k_a k_d k_t [I]_0 [C]_0} \right)^{1/2} \text{erf}(z) \quad (\text{A33})$$

Donde

$$Z = (3 k_p)^{1/2} \left(\frac{K_a [I]_0 [C]_0}{3 k_t} \right)^{1/6} t^{1/3}$$

Finalmente las relaciones para el índice de polidispersidad son:

$$\mathbf{PDI} = X_W / X_N = 1 + 1 / X_N + \frac{[M]_0^2}{X_N^2 [I]_0^2} \left(\frac{\pi k_p^3}{k_a k_d k_t} \gamma \right)^{1/2} \text{erf}(z) \quad (\text{A34})$$

y

$$\text{PDI}_\infty = 1 + [I]_0 / [M]_0 + \left(\frac{\pi k_p^3}{k_a k_d k_t} \gamma \right)^{1/2} \quad (\text{A35})$$

donde $\gamma = [I]_0 / [C]_0$ para $[I]_0 < [C]_0$, o bien $\gamma [C]_0 / [I]_0$, finalmente

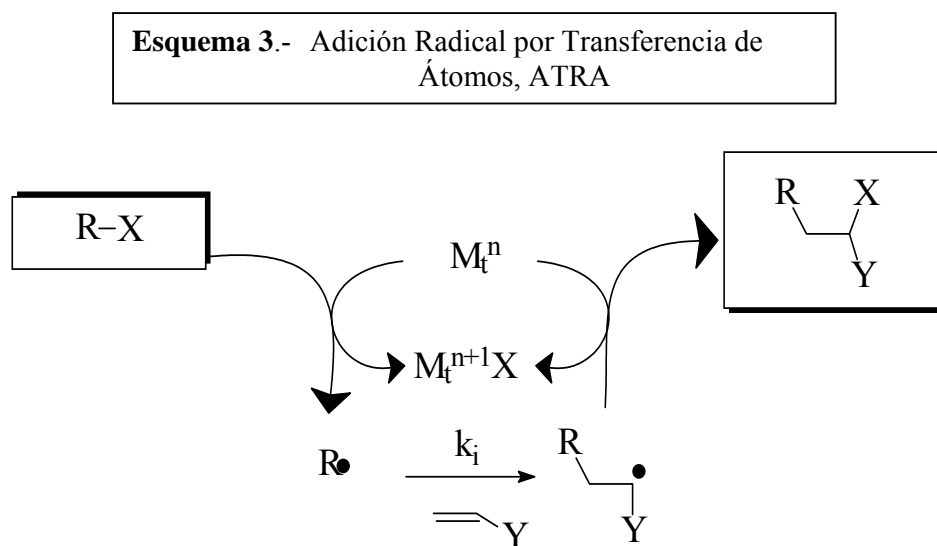
$$\mathbf{PDI}_0 = 1 + 1 / X_N + \frac{8}{3} (k_a [I]_0 [C]_0)^{1/2} t^{-1} \quad (\text{A36})$$

1.4.-**Adición radical por transferencia de átomos, ATRA
(Atom transfer radical addition, ATRA)**

La adición radical por transferencia de átomos, ATRA, es un método bien conocido para la formación de enlaces carbono-carbono dentro de la síntesis orgánica.²⁷

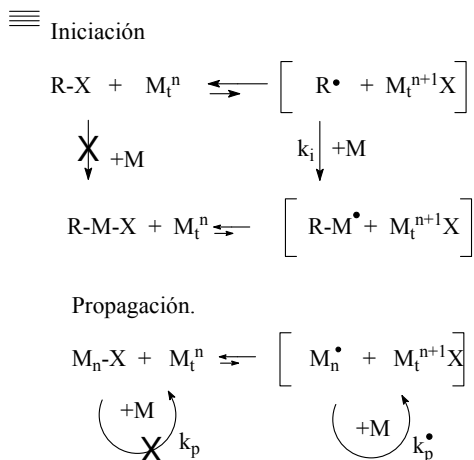
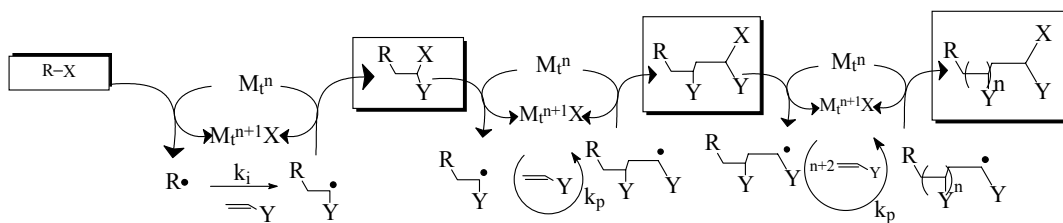
El método de transferencia de átomos es promovido por especies metálicas de transición.²⁸⁻³³ En éstas reacciones la cantidad catalítica del compuesto del metal de transición actúa como portador del átomo de halógeno en un proceso redox reversible, Esquema 3.

Inicialmente las especies del metal de transición M_t^n , sustraen el átomo de halógeno “X” de un halogenuro orgánico R-X, para formar las especies oxidadas $M_t^{n+1}X$ y el radical centrado en el carbono “R•”. En el subsecuente paso, el radical R• reacciona con un alqueno M, formando las especies radicales intermediarias R-M•. La reacción entre $M_t^{n+1}X$ y R-M• da como resultado nuestro producto objetivo R-M-X, y regenera las especies reducidas del metal de transición M_t^n , las cuales reaccionan más adelante con R-X y promueven un nuevo ciclo redox.



La alta eficiencia de la reacción de transferencia de átomos catalizada con el metal de transición, al producir el producto clave R-M-X con excelentes rendimientos, frecuentemente >90%,²⁸⁻³³ sugiere que la presencia de un proceso redox tal M_t^n/M_t^{n+1} puede inducir efectivamente una baja concentración de radicales libres, dando como resultado reacciones de terminación entre radicales menos significantes.²⁷ Si los halogenuros R-M_t-X obtenidos son lo suficientemente reactivos frente a M_t^n y el monómero está en **exceso**, un número de adiciones radicálicas por transferencia de átomos puede ocurrir, es decir una posible polimerización radical “viviente”/controlada, ver **Esquema 4**.

Esquema 4. Partiendo del proceso ATRA hacia la polimerización radical por transferencia de átomos ATRP.



Por analogía con el proceso ATRA, se nombra al proceso ATRP, polimerización radical por transferencia de átomos, el cuál involucra el uso de la técnica de transferencia de átomos y los radicales intermediarios.

CAPITULO II.-

Polimerización radical viviente catalizada con metales/ polimerización radical por transferencia de átomos, ATRP.

2.1.- Antecedentes

La polimerización vía radicales libres es la técnica más empleada a nivel industrial y laboratorio para la síntesis de polímeros, debido a su tolerancia a compuestos prácticos como el agua, gran velocidad de reacción, temperaturas moderadas y se pueden polimerizar la mayoría de los monómeros vinílicos. Como ya se dijo es la más empleada pero no es una técnica infalible ya que presenta algunos inconvenientes, cuando las especies radicálicas crecientes sufren reacciones de terminación bimolecular, tales como la recombinación y desproporción de radicales, por lo que se considera inapropiada para la síntesis de polímeros precisos.

Las principales desventajas de la polimerización radicálica convencional están relacionadas con la pérdida de control sobre la estructura del polímero. Debido a la lenta iniciación, rápida propagación y las subsecuentes transferencia o terminación, se producen polímeros con altos pesos moleculares, altas polidispersidades, además de que no se pueden preparar copolímeros en bloque. Estas características se reflejan en las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros producidos, para alterar y mejorar estas propiedades, tradicionalmente se utilizan las copolimerizaciones al azar.

El desarrollo de los métodos de polimerización iónica permiten la preparación de polímeros bien definidos con funcionalidades controladas en las cadenas terminales, la síntesis de copolímeros injertados y en bloque bien definidos. De cualquier forma estos polímeros se han preparado prácticamente en ausencia de humedad y generalmente a bajas temperaturas. Además, sólo un número limitado de monómeros puede ser empleado, y la presencia de funcionalidades en los monómeros puede causar indeseables reacciones laterales.

Uno de los métodos más efectivos para la síntesis de polímeros precisos es la “*polimerización viviente*”, de la cual se tiene como el primer ejemplo la polimerización aniónica del estireno con naftalenuro de sodio en 1956.

En las polimerizaciones vivientes no ocurren reacciones laterales, como la terminación o la transferencia de cadena, por lo que se pueden producir polímeros con arquitecturas y pesos moleculares bien definidos (Una cadena polimérica por molécula de iniciador).

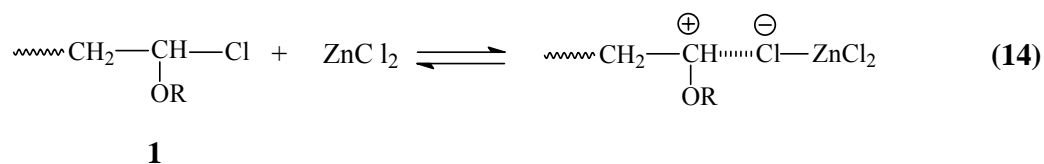
Cuando la iniciación es más rápida o al menos comparable con la velocidad de propagación, se obtienen polímeros con estrechas distribuciones de pesos moleculares (M_w/M_n) alrededor de 1.1. Al principio, la polimerización aniónica viviente en general estaba limitada a monómeros de hidrocarburos no polares tales como estireno y 1,3-dienos, pero ahora ha sido desarrollada para monómeros polares como (met) acrilatos y otros derivados funcionales.

Desde el descubrimiento de los ahora tradicionales sistemas aniónicos³⁵, se han desarrollado un gran número de polimerizaciones vivientes, utilizando casi todos los mecanismos de las polimerizaciones por adición y apertura por anillo³⁴, presentando la desventaja de ser altamente selectivos y sólo se puede trabajar con determinado tipo de monómeros.

Tal vez en este aspecto la única frontera que permanece abierta para desarrollo es la *Polimerización radicálica viviente*, para la que las pruebas de investigación iniciaron hace muy poco tiempo en varios grupos científicos³⁶⁻⁴¹, además de que los principios generales para alcanzar una polimerización radicálica viviente controlada no han sido establecidos. Las razones primordiales de esta dificultad incluyen la alta reactividad o baja estabilidad de los radicales libres y su fácil acoplamiento para dar reacciones de terminación.

También ha ocurrido una proliferación semejante en otras polimerizaciones incluyendo la catiónica (en la cual se logro inducir la polimerización viviente), la apertura por anillo, coordinación, apertura de anillo con metatesis; en las cuales, hace tiempo se consideraba difícil tener control. Conforme a todo lo antes citado, la **polimerización radicálica viviente** esta catalogada como uno de los más grandes retos para la síntesis de polímeros de precisión y la misma química de los polímeros.

En los últimos años se han logrado polimerizaciones catiónicas vivientes de compuestos vinílicos, en donde el control de la polimerización era considerado muy difícil, debido a la inestabilidad de las especies crecientes carbocatiónicas, altamente reactivas y su tendencia a sufrir reacciones de transferencia.^{42,43} En estos procesos catiónicos vivientes, se considera que los crecientes e inestables carbocationes se estabilizan a través de la formación reversible de las correspondientes especies covalentes o “durmientes”, que rápidamente se intercambian con sus contrapartes iónicas.⁴⁴ En el caso de las polimerizaciones catiónicas vivientes de vinil- éteres con el sistema de iniciación HCl/ZnCl₂, el intermediario (1) esta implícito, con un enlace terminal Carbono-Cloro derivado del Cloruro de Hidrógeno (iniciador) y el monómero, la punta covalente en (1) es reversiblemente activada por ZnCl₂ en la forma carbocatiónica (2), que es la que se propaga con el monómero (**ec. 14**).

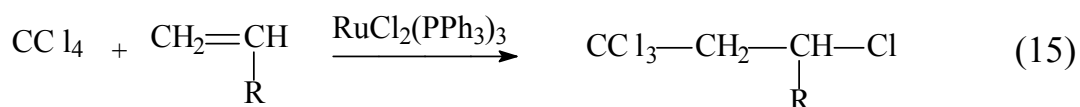


A través de análisis de RMN se puede mostrar la asistencia de ácidos de Lewis en la formación reversible de carbocationes de los aductos HCl-vinil éter y el rápido proceso de intercambio entre ellos.⁴⁴

Por analogía con la polimerización catiónica viviente, se esperan realizar polimerizaciones bien controladas e incluso *polimerizaciones radicálicas vivientes*, sólo si los radicales crecientes son estabilizados por especies covalentes, tal como la del enlace Carbono-Cloro ($\text{-----C-Cl} \rightleftharpoons \text{-----C}\cdot$). Así, en algunos estudios realizados se examina la posibilidad de polimerizaciones radicálicas vivientes mediante un mecanismo en donde el intermediario durmiente con el enlace Carbono-Cloro pueda ser reversiblemente convertido a una especie radicálica creciente utilizando **compuestos organometálicos**.

Un método relativamente nuevo para sintetizar copolímeros y polímeros bien definidos es la *polimerización radicálica viviente* controlada. En este campo, muchos sistemas como: Nitróxidos, los procesos RAFT y polimerizaciones mediadas con Ru y Ni; han sido aplicados para controlar pesos moleculares y funcionalidades terminales. Uno de los métodos más exitosos es la polimerización radicálica por transferencia de átomos (**ATRP**), basada en un catalizador de metal de transición con ligantes. Esta polimerización radical controlada permite emplear una extensa gama de monómeros tales como estirenos, acrilatos y metacrilatos incluyendo una variedad de monómeros funcionales.

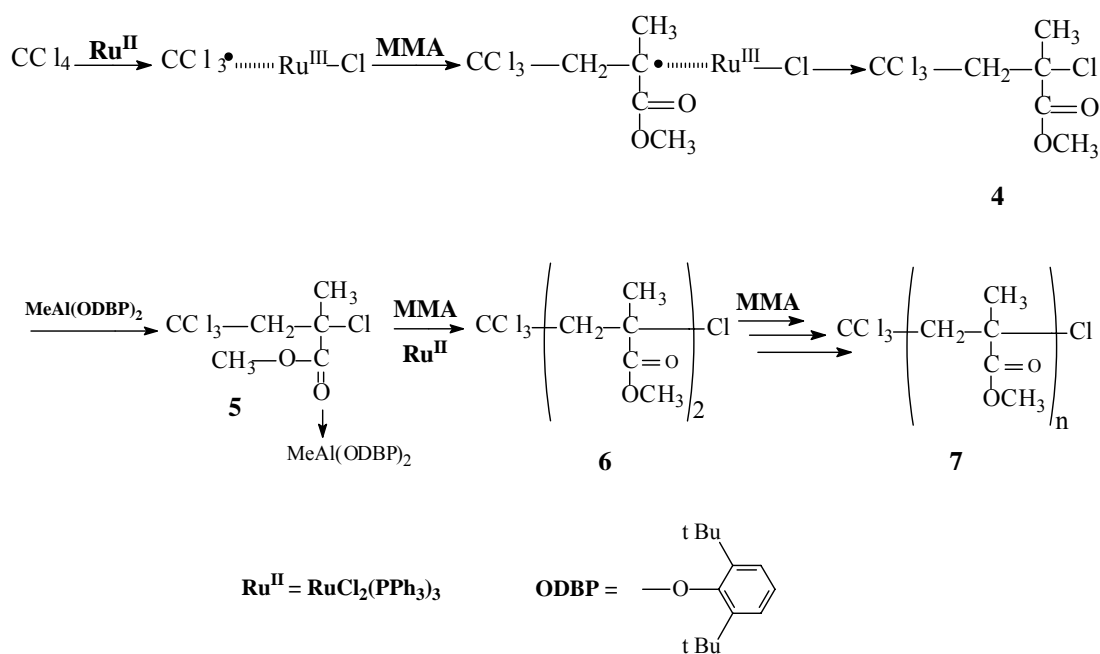
Se ha reportado que la reacción de tetracloruro de carbono (CCl_4) con un alqueno ($\text{CH}_2=\text{CHR}$), catalizada con diclorotris(trifenilfosfina)rutenio (II) [$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$; $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$], da 1:1 el aducto 3 de la ec. (15), con alta selectividad y alto rendimiento⁴⁵. De acuerdo a estudios recientes,^{46,47} esta reacción procede mediante un mecanismo de radicales, en el cual el intermediario radical temporal (transitorio), se confina en la esfera de coordinación del complejo de Rutenio y es de ese modo estabilizado para dar la alta selectividad en la formación del aducto.



3

El grupo del Doctor Mitsuo Sawamoto de la Universidad de Kyoto Japón, propone que si el enlace Carbono-Cloro del aducto (3) en la ec. (15) o el de sus análogos poliméricos es convertido más adelante (activado) en un radical por un complejo organometálico $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, las resultantes especies radicales podrían reaccionar exitosamente (propagarse) con monómeros de alqueno sin las indeseables reacciones laterales, para inducir la polimerización radicálica viviente de metacrilato de metilo (MMA), con un sistema de iniciación que consiste en CCl_4 y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.⁴⁸

Esquema 5. Ruta de polimerización propuesta para MMA con el sistema ternario $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$



En otro ejemplo experimental con el sistema ternario de iniciación $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$, la polimerización de MMA ocurre verdaderamente sin un período de inducción, se alcanza una conversión del 90% en 4 horas (**figura 7**).⁴⁹

La figura 7 muestra los datos de conversión logarítmica (círculos negros), es decir, $\ln([M]_0/[M])$ vs tiempo, donde $[M]_0$ y $[M]$ denotan las concentraciones en los tiempos “cero” y “t” respectivamente. **La gráfica de velocidad de primer orden es lineal, indicando que la polimerización es internamente de primer orden con respecto al monómero y que la concentración de las especies “crecientes” permanece constante.** Se hace notar que al no agregar MeAl(ODBP)_2 o $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ no ocurre polimerización, el (2,6-di-tert-butilfenóxido) MeAl(ODBP)_2 se emplea para activar el enlace carbono-cloro del aducto $\text{CCl}_4\text{-MMA}$ (número 4 en el **Esquema 5**).

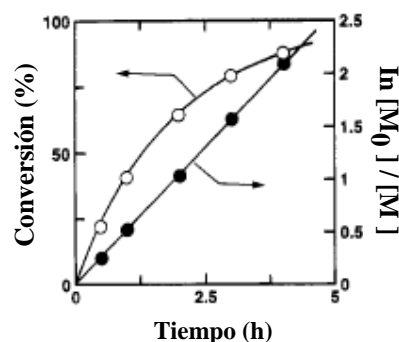


Figura 7. Polimerización de MMA con $\text{CCl}_4\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl(ODBP)}_2$ en tolueno a 60°C : $[\text{MMA}]_0 = 2.0\text{ M}$; $[\text{CCl}_4]_0 = 20\text{ mM}$; $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]_0 = 10\text{ mM}$; $[\text{MeAl(ODBP)}_2]_0 = 40\text{ mM}$.

La **figura 8** muestra el peso molecular promedio en número (\bar{M}_n), las polidispersidades y las distribuciones moleculares de peso (MWDs) de los polímeros obtenidos con el sistema de iniciación de tres componentes.⁵⁰ El \bar{M}_n aumenta con la conversión del monómero, un poco menos con respecto a los valores calculados, asumiendo que se forma una cadena de polímero por molécula de CCl_4 . La relación M_w/M_n (polidispersidad) del polímero es bastante estrecha ($M_w/M_n = 1.3\text{-}1.4$) y se va haciendo más estrecha conforme aumenta la conversión. Estos resultados sugieren la generación de especies crecientes longevas.

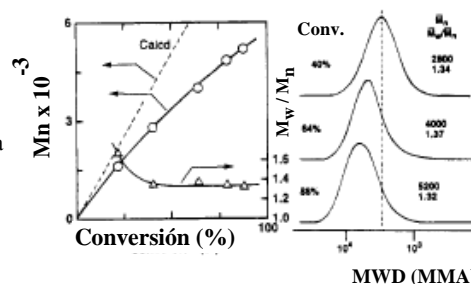
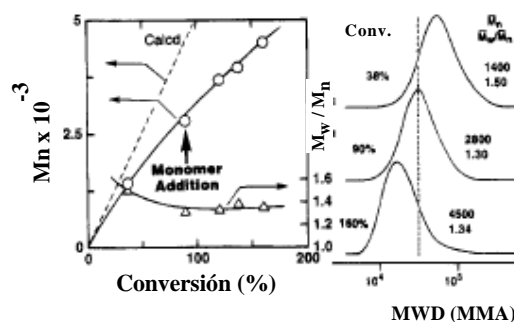


Figura 8. \bar{M}_n , M_w/M_n , y las curvas MWD para poli(MMA) Obtenido con $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl(ODBP)}_2$ en tolueno a 60°C : $[\text{MMA}]_0 = 2.0\text{ M}$; $[\text{CCl}_4]_0 = 20\text{ mM}$; $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]_0 = 10\text{ mM}$; $[\text{MeAl(ODBP)}_2]_0 = 40\text{ mM}$.

Además para confirmar la naturaleza viviente del sistema, se llevaron a cabo experimentos de adición de monómero, es decir que se alimenta MMA fresco en el sistema en donde casi todo el monómero se había consumido, el MMA adicionado se polimeriza fácilmente, y los pesos moleculares de los polímeros incrementan. **(figura 9)**. Estos hechos indican que la polimerización procede en la forma “viviente”, la MWD permanece tan estrecha como antes de la adición del monómero.

Figura 9.- M_n , M_w/M_n , y las curvas MWD de poli(MMA) obtenidas en un experimento de adición con $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$, en tolueno a 60°C : $[\text{MMA}]_0 = 2.0\text{ M}$; $[\text{CCl}_4]_0 = 20\text{ mM}$; $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]_0 = 10\text{ mM}$; $[\text{MeAl}(\text{ODBP})_2]_0 = 40\text{ mM}$. a 60°C : $[\text{MMA}]_0 = [\text{MMA}]_{\text{add}} = 2.0\text{ M}$; $[\text{CCl}_4]_0 = 40\text{ mM}$; $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]_0 = 10\text{ mM}$; $[\text{MeAl}(\text{ODBP})_2]_0 = 40\text{ mM}$.



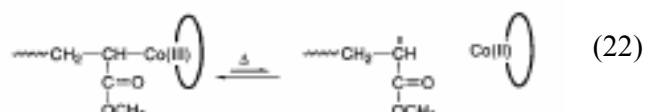
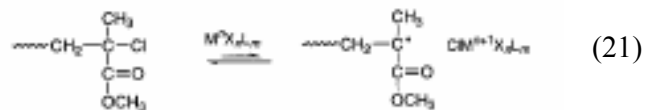
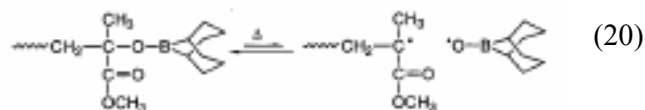
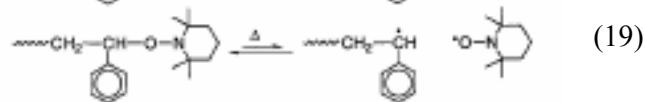
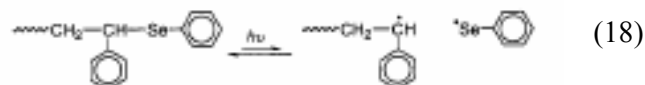
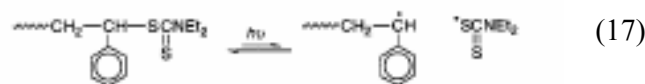
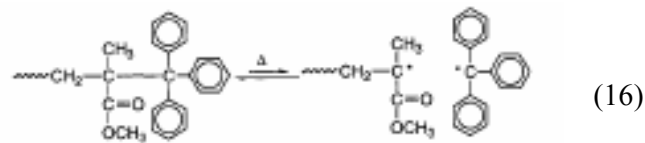
2.2.-POLIMERIZACION RADICALICA VIVIENTE. ⁵¹

La polimerización radicálica viviente es un tema difícil, la dificultad primordial proviene de la inherente terminación bimolecular de los radicales crecientes. Ahora existen numerosos sistemas y metodologías propuestas para las polimerizaciones radicálicas controladas, algunos ejemplos típicos de estos sistemas están resumidos en las ecuaciones 16- 24.

A primera vista, los ejemplos varían claramente en el mecanismo o en los reactivos químicos a emplear, *pero el concepto importante o la estrategia para controlar la polimerización radicálica, parece ser común, es decir, disminuir la concentración de las especies radicales crecientes, al introducir especies covalentes durmientes que predominan y con las que están en rápido equilibrio las especies radicales crecientes activas.*

Este equilibrio dinámico además de rápido no sólo minimiza el grado o probabilidad de terminación bimolecular si no que también proporciona una igual oportunidad de propagación a todo el polímero, mediante una frecuente intercombinación entre especies activas y durmientes. De esta manera estas características dan como resultado una longitud de cadena uniforme (peso molecular) determinada por la relación molar de monómero-especies durmientes.

Otro factor de consideración es el tan nombrado efecto “radical persistente”,¹⁵ un radical relativamente estable, que no reacciona con los de su especie pero que puede combinarse con las puntas crecientes.



Dentro del tipo de enlaces covalentes probables para la formación de las especies durmientes se incluyen enlaces C-C, C-S, C-Se, C-O, *C-halógeno* y *C-Metal*, los cuales pueden ser homolítica y reversiblemente activados en especies radicales crecientes a través de estímulo físico como calor o luz, o bien mediante estímulo químico usando un catalizador de metal u otras especies radicales.

El control, la aplicación y condiciones de reacción dependen del tipo de sistema empleado, una amplia variedad de monómeros vinílicos, tales como el estireno, metacrilatos, acrilatos, dienos y acetato de vinilo pueden ser polimerizados de una forma controlada con el uso de estos sistemas. Entre los que destacan los mediados por Nitróxidos y los que usan catalizadores de metal, por ser los más estudiados, probablemente debido a su alta controlabilidad, la extensa aplicación, el relativo fácil acceso a los catalizadores y otros componentes que se emplean.

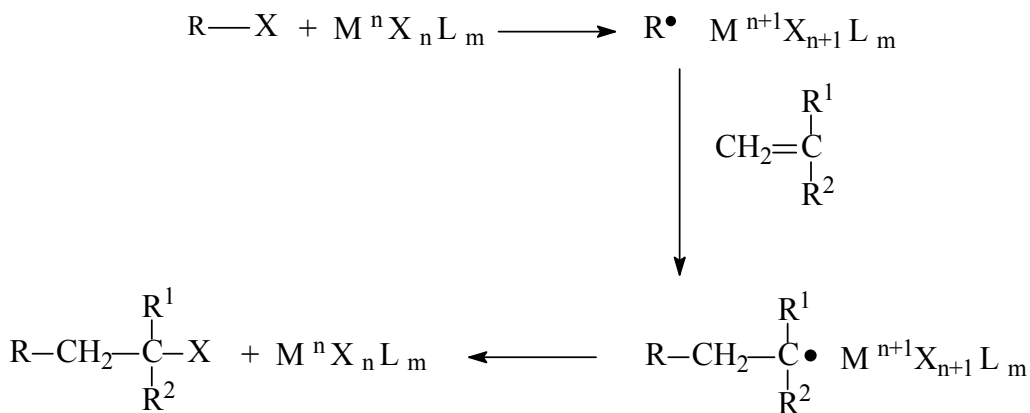
Las ventajas de las polimerizaciones **radicálicas vivientes metal-catalizadas** incluyen el control dual de las puntas crecientes mediante el halógeno terminal y el complejo de metal, las relativamente bajas temperaturas (30-100°C) además de la disponibilidad comercial de los compuestos empleados.⁵¹

RESUMEN GENERAL SOBRE POLIMERIZACION RADICAL VIVIENTE CATALIZADA CON METALES.⁵¹

La polimerización radicálica viviente catalizada con metales puede tener como base las reacciones de adición de radicales catalizadas con metales para alquenos, algunas veces nombradas en la química orgánica como reacción Kharasch o bien reacción de adición de radicales por transferencia de átomos (**ATRA**) **Esquema 6**.

Así las especies radicálicas generadas a partir de un halogenuro orgánico (R-X, X=halógeno) o un compuesto relacionado, en presencia de un catalizador metálico atacan a un compuesto insaturado (CH₂=CHR') para formar un aducto (R-CH₂-CHR'-X) con un enlace carbono-halógeno.

**Esquema 6.- Reacción de Adición de Radicales Catalizada con metales
 (Reacción de adición Kharasch).**



El catalizador metálico sufre así una reacción redox reversible de un electrón, mediante la abstracción de un halógeno proveniente del reactivo del tipo R-X, seguido de una reducción de un electrón, cuando se libera el átomo de halógeno unido al metal oxidado de vuelta a las especies radicálicas (R•), regenerando las especies R-X. Por lo tanto la reacción procede catalíticamente, con quimio y regioselectividad, para dar un aducto cuantitativo con alto rendimiento.⁵¹

En cualquier caso, estas características traen como consecuencia la siguiente hipótesis: Si el enlace carbono-halógeno en el aducto es sucesivamente activado por el complejo metálico, formando nuevamente a las especies radicales y persistentes, entonces procederá una polimerización radicálica controlada a través de la repetitiva activación asistida por el metal, y la formación del enlace carbono-halógeno (especies durmientes) en la punta de la cadena polimérica.

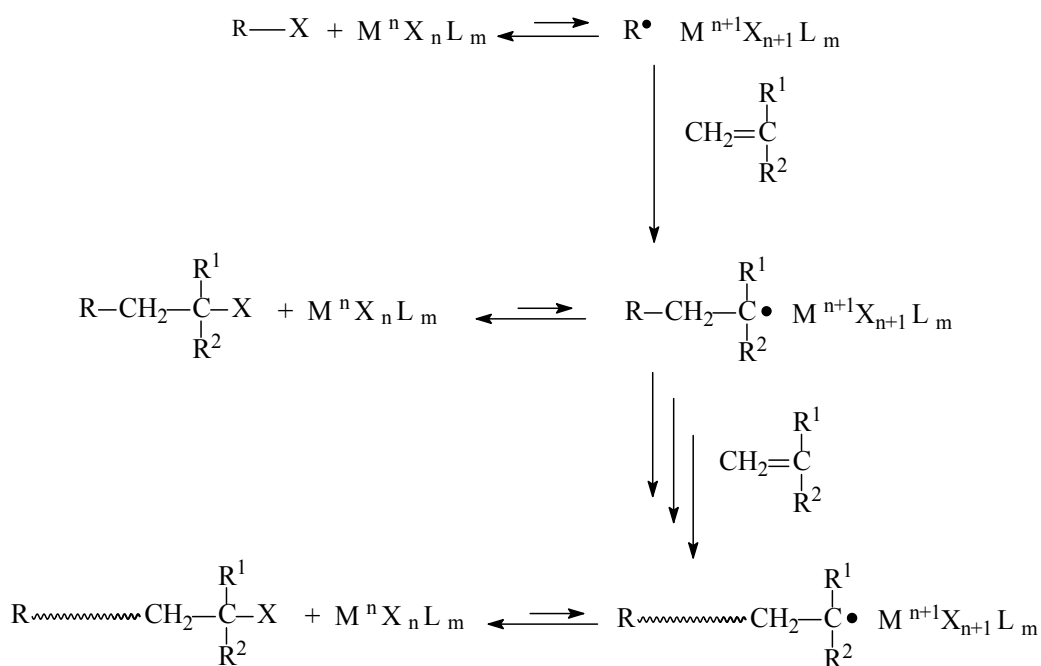
Esta idea se llevo a cabo hasta 1994, y es cuando se reporta el primer ejemplo de polimerización de metil metacrilato catalizada mediante un complejo de Rutenio (II) acompañada de tetracloruro de carbono como iniciador.

Poco tiempo después se publica otro sistema para estireno con un catalizador de Cobre, dando origen a la polimerización radical por transferencia de átomos (**ATRP**). Estos ejemplos por muy parecidos que puedan ser a las clásicas polimerizaciones radicales, los pesos moleculares promedio de los polímeros aumentan en proporción directa a la conversión del monómero y concuerdan bien con los valores calculados, asumiendo que una molécula de iniciador halogenado genera una cadena polimérica.

Las distribuciones moleculares de peso (MWDs) son tan estrechas como lo es la polidispersidad (M_w/M_n), más bajas o cercanas a 1.1, comparable con las polimerizaciones aniónicas vivientes.

La polimerización radical viviente catalizada con metales procede vía una activación reversible de las puntas carbono-halógeno mediante el complejo metálico, en donde el centro metálico sufre reacciones redox al interactuar con los halógenos en las puntas del polímero como se muestra en el Esquema 7.

Esquema 7. Polimerización Radicálica Viviente Catalizada con Metales



Generalmente la reacción es iniciada por la activación del enlace carbono-halógeno con el apropiado halogenuro orgánico (R-X) vía oxidación de un electrón del centro metálico ($M^nX_nL_m$) para formar las especies radicales iniciadoras ($R\bullet$) y el compuesto metálico oxidado ($M^{n+1}X_{n+1}L_m$).

Las especies del tipo $R\bullet$ reaccionan con el halógeno del metal oxidado para regenerar R-X, ó se unen al monómero para generar las especies radicales $[R-CH_2-C(R^1)(R^2)\bullet]$. Tarde o temprano se transforma en el aducto $[R-CH_2-C(R^1)(R^2)-X]$ de R-X y del monómero, al sustraer el átomo de halógeno de $M^{n+1}X_{n+1}L_m$.

El enlace carbono-halógeno del aducto es subsecuentemente activado por el complejo metálico, de manera similar a R-X, formando un enlace similar carbono-halógeno al final del polímero, mediante el establecimiento repetitivo de las reacciones. Los factores claves para estas reacciones son la baja concentración de las especies radicales intermediarias a un tiempo dado y su rápida pero reversible transformación a especies durmientes antes de sufrir la sucesiva adición a los monómeros.⁵¹

En esta reacción, se forma una cadena polimérica por molécula de halogenuro orgánico (iniciador), mientras el complejo metálico sirve como catalizador o bien como activador y que a su vez activa catalíticamente ó rompe homolíticamente el enlace carbono-halógeno terminal. Por lo que los sistemas de iniciación para las polimerizaciones radical vivientes catalizadas con metal se conforman por un iniciador y un catalizador metálico.

Los complejos metálicos efectivos incluyen diferentes tipos de metales de transición, como el Rutenio, Cobre, Hierro, Níquel, etc., mientras los iniciadores son haloesteres, (haloalquil) bencenos, halogenuros sulfonados, etc.

Estos pueden controlar la polimerización de varios monómeros incluyendo metacrilatos, acrilatos, estirenos, etc., los cuáles en su mayoría son monómeros conjugados polimerizables radicálidamente.

Las polimerizaciones radicálicas vivientes controladas, catalizadas por metales, pueden distinguirse de las polimerizaciones radicálicas convencionales, ya que involucran la ayuda de un metal para la formación de las especies radicales iniciantes, mediante procesos redox reversibles, el sistema de iniciación consiste de dos componentes que son el complejo metálico y el halogenuro orgánico.

En el caso de la polimerización radical convencional, el control de los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular es generalmente difícil. El uso de telómeros puede mejorar el control de los pesos moleculares en regiones de bajo peso molecular. De cualquier forma, el control es mucho mejor para los sistemas de polimerización radicálica viviente, desarrollados con activación reversible.

La palabra “viviente” aquí empleada simplemente se refiere a las polimerizaciones que proveen control sobre: (1) Los pesos moleculares, (2) Las distribuciones de peso molecular y (3) La reactividad de las cadenas terminales, tal y como lo hacen las otras polimerizaciones vivientes. Su definición y criterio de uso, en compañía de la palabra “controlada”, aún están en discusión y están siendo discutidas por todas partes.⁵¹

La polimerización controlada por transferencia de átomos “**ATRP**” tiene como sustento a la reacción de adición “Kharasch” (**ATRA**), en la cual un catalizador de un metal de transición actúa como portador de un átomo de halógeno en un proceso redox reversible.

Inicialmente las especies del metal de transición M_T^n sustraen al átomo de halógeno de un halogenuro orgánico R-X, para formar las especies oxidadas $M_T^{n+1}X$ y al radical R•. En el subsecuente paso, el radical R• reacciona con el alqueno (en nuestro caso metil-metacrilato MMA) formando las especies radicálicas intermediarias RMMA•.

La reacción entre $M_T^{n+1}X$ y $RMMA\bullet$ da como resultado nuestro producto $R-MMA-X$, y regenera las especies de metal de transición reducidas M_T^n , las cuales reaccionan más adelante con $R-X$ y promueven un nuevo ciclo redox.

Debido a que la técnica **ATRP** es una polimerización radicálica controlada/viviente, se obtienen polímeros bien definidos con pesos moleculares determinados por la relación de monómero consumido a iniciador introducido, $DP_n = \Delta[M]/[I]_0$, generalmente las polidispersidades son bajas ($M_w/M_n < 1.3$).⁵²

En base a su mecanismo, la técnica **ATRP** permite la preparación de polímeros controlados con mayor precisión y muchos materiales nuevos han sido sintetizados. Materiales nuevos hechos al variar la topología del polímero (lineal, ramificado, estrella, etc.) o bien al modificar la composición de las cadenas poliméricas. Además con este proceso, los grupos terminales de los polímeros son bien definidos ya que se derivan del iniciador utilizado. Se pueden utilizar variedades de iniciadores, incluyendo iniciadores que contienen grupos funcionales, las funcionalidades terminales pueden ser fácilmente incorporadas.⁵²

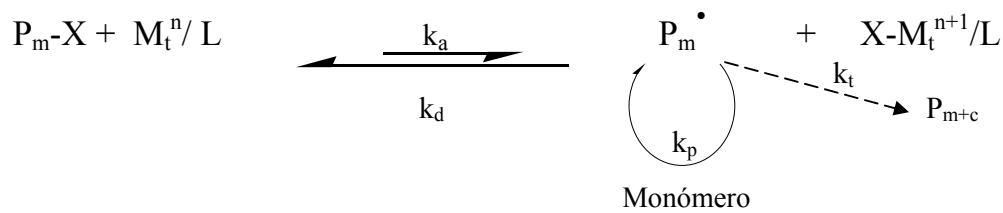
FUNDAMENTOS SOBRE ATRP.

El control sobre las polimerizaciones de radicales esta basado en dos principios. El **Primero**: La Iniciación debe ser rápida, proveer una concentración constante de cadenas poliméricas crecientes. **Segundo**: Debido al efecto “radical persistente”, la mayoría de estas cadenas poliméricas crecientes son especies durmientes que aún conservan la habilidad de crecer debido al equilibrio dinámico que se establece entre las especies durmientes y los radicales crecientes.

Al mantener la concentración de las especies activas o bien de los radicales propagantes, lo suficientemente baja durante la polimerización, se suprime la terminación. **ATRP** es un proceso de radicales que cumple estos requerimientos al utilizar un metal de transición combinado con un ligante apropiado.

El complejo-catalizador establece un equilibrio reversible entre radicales crecientes y especies durmientes (el mecanismo propuesto para **ATRP** se muestra a continuación en el esquema 8).⁵²

Esquema 8. Mecanismo propuesto para ATRP



Cuando la concentración de radicales propagantes es lo suficientemente baja en comparación con la cadenas durmientes, la proporción de cadenas terminadas, P_{m+c} , generalmente puede ser despreciada (<5%). Esto puede permitir la preparación de polímeros altamente funcionales (>95%).

En sistemas homogéneos, la velocidad de la técnica **ATRP** mostró ser de primer orden, con respecto al monómero y al iniciador. La velocidad de la polimerización también se ve influenciada por la relación de concentraciones de activador a desactivador, aunque esto pueda cambiar durante la polimerización.

$$\mathbf{R_p} = \mathbf{k_{app}[Mon]} = \mathbf{k_p[P^\bullet][I]} = \mathbf{k_p K_{eq}[R-X] \frac{[Metal^n]}{[Metal^{n+1}]} [Mon]}$$

La oportunidad de incorporar un grupo funcional terminal, en una cadena polimérica lineal, es posible variando al iniciador, por ejemplo, un compuesto orgánico de bajo peso molecular RX que contiene un halógeno activo X.

Después de que la iniciación ha ocurrido, el fragmento iniciador R esta presente en una punta de la cadena mientras que el halógeno del otro lado puede ser transformado nuevamente a varias funcionalidades mediante procedimientos orgánicos estándares. Además, debido a la naturaleza radicálica de la técnica **ATRP**, una amplia variedad de monómeros funcionales pueden ser polimerizados, permitiendo polímeros con grupos funcionales colgantes. El polímero producido puede ser usado nuevamente para obtener copolímeros en bloque a causa del carácter “viviente” del proceso radical.⁵²

CAPITULO III.- CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICION Y SISTEMAS DE INICIACION PARA ATRP.

3.1.-DISEÑO DE LOS SISTEMAS DE INICIACION.

Los sistemas de iniciación para las polimerizaciones radicáticas vivientes catalizadas con metal, consisten de un complejo metálico (o catalizador) y un iniciador; el metal permite la generación de especies radicales a partir del iniciador o de las puntas durmientes del polímero. La forma de escoger los metales y los iniciadores va de acuerdo a la estructura del monómero siendo parte crucial para controlar la polimerización radical. El control y la velocidad de la polimerización, también pueden aumentar por la adición de otros compuestos o al cambiar los solventes.⁵¹

3.1.2.-INICIADORES.

La eficiencia del iniciador es de primordial importancia para una exitosa técnica *ATRP*, debido a que determina el número de cadenas iniciadas. En el paso de iniciación, el complejo del metal de transición sustrae el halógeno del halogenuro orgánico RX, creando un radical R[•] que se adhiere al monómero vinílico y las especies radicales resultantes se propagan más adelante.

Los iniciadores apropiados necesitan una constante de velocidad de iniciación más grande que la constante de velocidad de propagación. Además, no deben de inducir reacciones laterales. Con una selección estructural de la parte alquil "R" y del grupo saliente "X", haremos al enlace R-X más susceptible a cambios, que el enlace P_n-X, proporcionando un control en la velocidad de iniciación del sistema *ATRP*.

Por lo general, haluros de alquilo RX, ya sea con sustituyentes inductivos o con efectos de resonancia son iniciadores eficientes para *ATRP*. Generalmente la estructura del iniciador es análoga a la estructura del grupo terminal del polímero, aunque este parámetro no siempre se cumple. En el mecanismo *ATRP* es inherente la incorporación del grupo alquil R en uno de los lados de la cadena del polímero y el halógeno al otro y una forma de preparar polímeros funcionales es utilizando iniciadores que contengan grupos funcionales.⁵²

3.2.-CATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN.

Uno de los componentes más importantes en la polimerización radicalica viviente catalizada con metales, es el complejo del metal de transición y como catalizador, el complejo induce activación reversible (rompimiento homolítico) de un enlace carbono-halógeno en la punta del polímero, mediante una reacción redox de un electrón del centro metálico.

En este proceso, el centro metálico ataca al halógeno que se encuentra al final de la cadena y es oxidado mediante una simple transferencia de electrones, seguida de la abstracción del halógeno, generando así las especies radicalicas crecientes. Tarde o temprano, el centro metálico oxidado, cede al halógeno de vuelta a las especies radicalicas crecientes, en compañía de la reducción del centro metálico, antes o después de la reacción de propagación entre radical y monómero.⁵¹

El estado de oxidación mas bajo del centro metálico, [por ejemplo Ru^{II}], debe ser más estable que su contraparte más alta [Ru^{III}], a modo de establecer una extremada baja concentración de las especies radicalicas, así como la reacción rápida y reversible con el halógeno.

El grupo de reacciones como la activación y rompimiento del enlace carbono-halógeno, la formación de especies radicalicas, la adición repetitiva (propagación) de las especies radicalicas al monómero, la regeneración del enlace carbono-halógeno, son llamadas reacciones Kharasch o bien reacciones de adición por transferencia de átomos *ATRA*.

Existen varios complejos metálicos usados en la síntesis orgánica que son activos para este tipo de reacciones. De cualquier forma algunos de los complejos activos para las polimerizaciones radicalicas vivientes fueron desarrollados originalmente para reacciones a pequeña escala molecular, pero conforme surgen avances para el tipo de polimerización, también emergen nuevos complejos más activos.

Aunque todavía no hay reglas consistentes para diseñar catalizadores, existen bastantes artículos que tratan las relaciones entre el centro metálico, la estructura del catalizador o del ligante y sus actividades catalíticas^{53,54}. En general se cree que la actividad catalítica aumenta al incrementarse la densidad electrónica del centro metálico o bien disminuyendo el potencial redox del complejo.

El complejo catalítico induce la activación reversible del enlace durmiente carbono-halógeno en las puntas terminales del polímero, mediante una reacción redox de un electrón en el centro metálico, en este proceso el centro metálico ataca al halógeno localizado al final de la cadena durmiente y es entonces oxidado a través de una simple transferencia de electrón, seguida por la abstracción del átomo de halógeno, para después regresar a su estado reducido.

Los factores clave para estas reacciones son la baja concentración de radicales intermediarios a un tiempo dado, con su fácil y reversible transformación a especies durmientes antes de que sufran reacciones sucesivas de adición con los monómeros. Hasta el momento no existe una teoría para predecir la actividad catalítica de estos complejos, de cualquier forma se considera que los complejos con un bajo potencial redox tienen una mayor actividad catalítica.

Se han utilizado diversos metales con la finalidad de preparar buenos catalizadores para la técnica de polimerización radicalica viviente/controlada, dentro de estos metales podemos encontrar al Co, Ni, Fe, V, Cu y Ru. Los resultados más prometedores han sido obtenidos para Cu y Ru.^{3,4}

El Cobre elemento químico de número atómico 29 y con configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, presenta estados de oxidación bajos, su valencia más común es 2^+ (cúprico), pero la 1^+ (cuproso) también es frecuente mientras que la 3^+ se presenta raramente (en compuestos inestables).

El Cobre es el primer elemento del subgrupo 1b de la tabla periódica. El bajo potencial del electrón $4s^1$ da como resultado una fácil remoción, para obtener Cobre (I) o ión cuproso Cu^+ , mientras que el Cobre^{II} ó ión cúprico Cu^{2+} se forma sin dificultad por remoción de un electrón de la capa 3d. El cobre se caracteriza por su alta actividad química y se combina químicamente en alguno de sus posibles estados de valencia.

Las principales ventajas del Cu son que es barato y que los complejos preparados partiendo de el muestran bajos potenciales redox, el problema que pueden presentar es que son muy poco solubles. El mecanismo de activación utilizando Cu esta bastante desarrollado mientras que para el Rutenio existe muy poca información.^{53,54}

A continuación se muestran algunos de los complejos de cobre usados en la polimerización de monómeros vinílicos, figura 10.

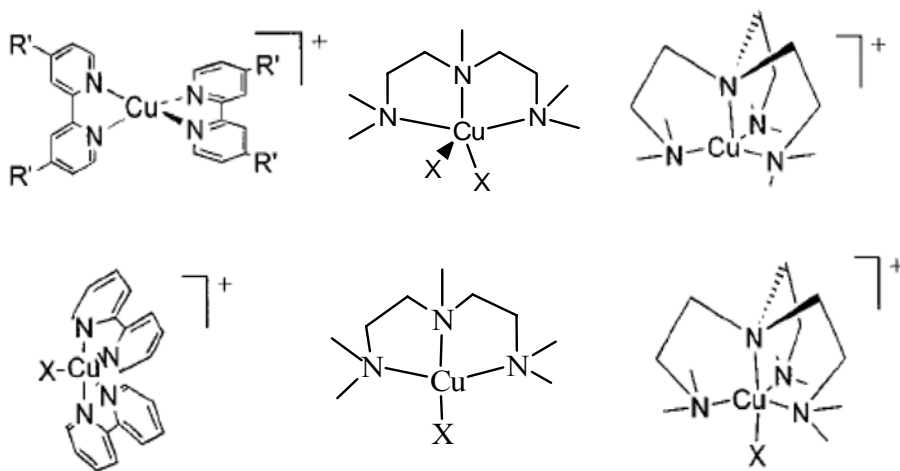


Figura 10. Complejos de Cobre empleados para la polimerización de monómeros vinílicos.

El Rutenio pertenece a la segunda serie de transición, se encuentra en el grupo VIIIA de la tabla periódica y posee una configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^75s^1$, sus estados de oxidación más representativos son el 0, +2 y +3, mientras que las geometrías presentadas por los complejos de Rutenio son diversas.

Los complejos de Rutenio^{II} presentan generalmente una geometría de octaedro y son materiales diamagnéticos, por otro lado los complejos de Rutenio^{III} poseen propiedades paramagnéticas y presentan en la mayoría de los casos geometrías octaédricas.

El Rutenio es relativamente económico y la geometría de sus complejos puede ser modificada en un amplio intervalo gracias a su posición en la tabla periódica.

En los últimos años se desarrolló una ruta efectiva para sintetizar compuestos ciclometalados de Ru^{II} con bajos potenciales redox⁵⁵, los complejos obtenidos tienen ligantes que permiten una fácil modificación del enlace sigma Ru-C, disminuyendo el potencial redox.

Todas estas propiedades nos hacen creer que el Rutenio puede ser aplicado exitosamente en la técnica ATRP.

En este documento reportamos el uso de un complejo de Ru^{II} ; $\text{Ru}[(\text{dmba})(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})]\text{PF}_6$, ver estructura en la parte experimental, para la polimerización de MMA, utilizando diferentes iniciadores. Los polímeros obtenidos se caracterizan mediante GPC.

A continuación se muestran algunos complejos de rutenio(II) usados como catalizadores, figura 11.

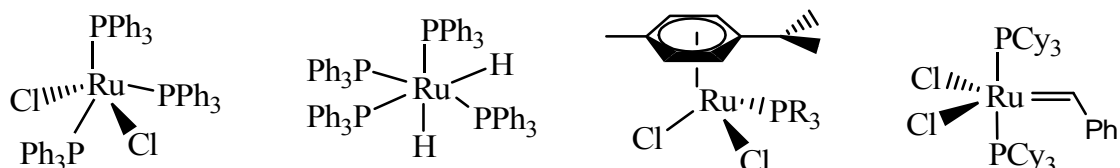


Figura 11. Complejos de Rutenio (II) empleados en la polimerización radicalica viviente de monómeros vínicos

Propiedades electrónicas para Cobre y Rutenio

Propiedades electrónicas	Rutenio	Cobre
Valencias	2,3,4,6,8	1,2
Electronegatividad	2.2	1.9
Radio covalente	1.26	1.38
Radio iónico (estado de oxidación)	0.69(+3)	0.69(+2)
Radio atómico	1.34	1.28
Estructura atómica	[Kr]4d⁷5s¹	[Ar]3d¹⁰4s¹
Potencial primero de ionización (eV)	7.55	7.77

Tabla 1.- Propiedades electrónicas para cobre y rutenio

3.2.1.-Rutenio.

Metal de transición del grupo 8, de quién los complejos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ demostraron ser capaces de inducir la polimerización radicalica viviente.⁵⁶

Entre los diferentes estados de oxidación de los complejos de Rutenio (-2 a +6), la forma divalente con ligantes de fosfina ha sido empleada efectivamente en la polimerización radicalica viviente catalizada con metales, así como en las reacciones de adición Kharasch.

El dicloruro $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (Ru-1) fue el primer complejo empleado para la polimerización radicalica viviente de metil metacrilato (MMA) en conjunción con CCl_4 como iniciador, en presencia de un alcóxido de metal como el $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ (ODBP=2,6-di-ter-butilfenoxi) usado como aditivo.

La polimerización procede homogéneamente, a 60°C en tolueno, para dar polímeros con pesos moleculares controlados por la relación alimentada de monómero-iniciador y polidispersidades relativamente estrechas MWDs ($M_w/M_n \approx 1.3$).

La naturaleza radical de la polimerización se sugiere mediante la inhibición de la polimerización con la adición de un supresor de radicales o inibidor, tal como el galvinoxil o el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO). La tacticidad de los polímeros fue similar a la de los preparados en los sistemas radicales convencionales.⁵⁶

Las polimerizaciones catalizadas con rutenio fueron mejoradas más adelante, al usar CHCl_2COPh y $\text{Al}(\text{O-i-Pr})_3$ en vez de CCl_4 y $\text{MeAl}(\text{ODBP})$ respectivamente, dando como resultado estrechas MWDs ($M_w/M_n=1.1$) para poli(MMA).⁵⁷

Este complejo también puede aplicarse para la polimerización de estireno usando a la par un iniciador de yodo, para dar valores relativamente estrechos de MWD ($M_w/M_n \approx 1.2$).⁵⁸

Un complejo similar: base-PPh₃ de (Ru-2) es más activo que el de Ru-1 antes citado, así se induce una polimerización más rápida⁵⁹, el complejo de Ru-2 es aún activo a los 30°C para dar polímeros con estrechas polidispersidades MWDs ($M_w/M_n \approx 1.2$).

Otro complejo de Rutenio con un ligante iónico de fosfina (Ru-3), el cual es soluble en agua o metanol, cataliza homogéneamente la polimerización radicalica viviente del 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) en metanol.⁶⁰

Entre la serie de los complejos de Rutenio con 18 electrones, están los de Ru-4, Ru-5, Ru-6, el derivado de Ru-5 lleva a cabo la polimerización viviente más rápida para MMA,⁶¹ en este caso no se requirió de aditivos como alcóxidos de aluminio para controlar la polimerización. Sin embargo, la adición de una amina como la n-Bu₂NH aumento dramáticamente la velocidad, para completar la polimerización en 5 horas a 100°C sin incrementar las distribuciones de peso molecular MWDs.⁶²

Aunque menos activo, el complejo Ru-6 es un catalizador versátil, que permite polimerizaciones radicales vivientes de tres tipos diferentes de monómeros, como Metacrilato de metilo (MMA), Estireno (St) y acrilato de metilo (MA), trabajando en conjunción con un cloro-iniciador e isopropóxido de aluminio Al(O-i-Pr)₃. El sistema de iniciación con Ru-6 da pesos moleculares controlados y estrechas MWDs ($M_w/M_n = 1.1 - 1.2$) para todos los monómeros, en Tolueno a 80° C, sin cambiar el iniciador y las condiciones de reacción conforme a cada monómero.⁶³

La actividad catalítica de estos complejos aumenta en el orden Ru-4 < Ru-5 < Ru-6; es decir que mientras más bajo sea el potencial redox del complejo, la polimerización será más rápida.⁶⁴

Otro complejo de Rutenio con 16 electrones del tipo Ru-7 es más activo que el Ru-6, debido a que el primeramente mencionado tiene un sitio vacante que puede interactuar con un halógeno al final del polímero sin liberar a un ligante de fosfina.

El complejo base-borato de (Ru-8), también induce la polimerización radicalica viviente de MMA, ya sea con o sin aditivos, en donde las velocidades y pesos moleculares no cambiaron con la adición del Al (O-i-Pr)₃.⁶⁴

Las series de complejos de dicloruros de Rutenio base p-ximeno (Ru-9) con varias fosfinas y ligantes del tipo donador de dos electrones, fueron sintetizados y usados para las polimerizaciones radicalicas de varios monómeros así como para reacciones de adición Kharasch^{65,66}, las polimerizaciones controladas fueron alcanzadas con ligantes de fosfina básica, fosfinas voluminosas o arsénico (L=PCy₃, P(i-Pr)₃, P(c-C₅H₉)₃, PPhCy₂, AsCy₃, PCy₂CH₂CH₂CH₂C₆H₅).

Entre los que el complejo triciclohexil fosfina (L=PCy₃) es el más activo y eficiente al dar pesos moleculares bien controlados así como estrechas MWDs (Mw/Mn≈1.1) para metacrilatos.⁶⁵

En contraste los ligantes a base de fosfinas menos básicas o menos voluminosas, piridina, antimonio e isocianuro, conllevan a polimerizaciones poco eficientes o con menos control. Complejos similares, portadores de benceno (Ru-10) o tetralin (Ru-11), también pueden ser empleados; la actividad disminuye en el orden p-ximeno>benceno>tetralin.⁶⁷

Se puede obtener un complejo con un ligante puenteado entre un areno y fosfina, al liberar al ligante p-ximeno del Ru-9 (L=PCy₂CH₂CH₂CH₂C₆H₅), el cual induce una eficiente polimerización radicalica viviente.⁶⁷ El proceso de activación de estos complejos base areno de 18 electrones, ocurre al liberar a los ligantes areno, lo que da como resultado complejos activos e insaturados de 12 electrones.

Las series de los tan mencionados complejos Grubbs Rutenio-Carbene (Ru-12) pueden mediar la polimerización radicalica viviente de MMA y estireno, produciendo polímeros controlados con estrechas MWDs (Mw/Mn≈1.2).⁶⁵⁻⁶⁸

Aparentemente la polimerización procede mediante un mecanismo de radicales, como el sugerido a través de la inhibición al usar galvinoxil. Por ejemplo, un novedoso complejo Rutenio-carbeno (Ru-**13**) porta un grupo bromoisobutirato, por lo que puede catalizar e iniciar la polimerización radicalica viviente de MMA, sin la necesidad de usar un iniciador.⁶⁹ El complejo también es activo en las polimerizaciones de metatesis por apertura de anillo de 1,5-ciclooctadieno (COD), en donde el enlace Rutenio-carbeno es ahora el punto de iniciación. Por lo que una mezcla de MMA y COD sufre una polimerización radicalica viviente dual en ambos monómeros para generar copolímeros en bloque de COD y MMA, los cuales se pueden convertir a copolímeros etilen-bloque- MMA por una subsecuente hidrogenación, catalizada también por el complejo.

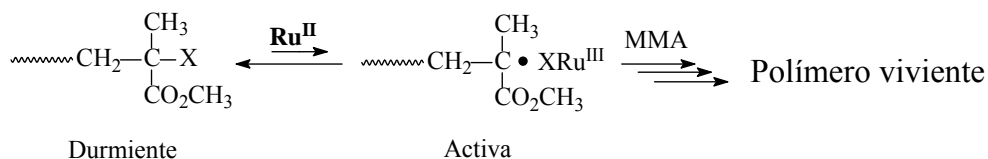
También los complejos de 14 electrones Rutenio-carborano, se probaron como catalizadores para las reacciones radicalicas, y entre estos, un complejo de hidruro (Ru-**14**) probó ser efectivo al dar estrechas MWDs ($M_w/M_n \approx 1.2$) y pesos moleculares controlados sin usar aditivos al polimerizar MMA.⁷⁰ Un azo-complejo binuclear entrelazado con ligantes de nitrógeno (Ru-**15**) puede emplearse para polimerizar MMA usando CCl_4 como iniciador, para dar polímeros con MWDs relativamente estrechas ($M_w/M_n \approx 1.4-1.6$).⁷¹

3.3.-ACTIVIDADES CATALITICAS DE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO

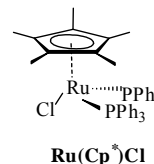
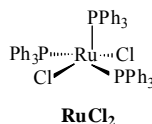
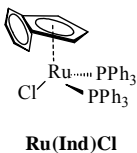
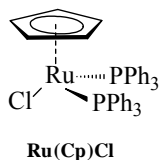
La reactividad y selectividad de las reacciones catalizadas con metales, pueden ser controladas al seleccionar al metal y ligante apropiado para el complejo catalítico. Dentro de estas reacciones podemos encontrar las polimerizaciones radicalicas de monómeros vinílicos, que ahora son controladas precisamente al utilizar diferentes complejos metálicos de Rutenio⁷²⁻⁷⁹, Cobre,⁸⁰⁻⁸⁵ Níquel⁸⁶⁻⁸⁹, Fe⁹⁰⁻⁹³, Rh⁹⁴⁻⁹⁶, Pd⁹⁷, Re⁹⁸ y Mo⁹⁹.

La clave para controlar las polimerizaciones radicálicas con catalizadores de complejos metálicos, se encuentra en la activación reversible de los enlaces Carbono-Halógeno en las puntas del polímero durmiente para producir un radical creciente (Esquema 9). Durante la polimerización, la mayoría de las cadenas poliméricas existen como especies durmientes estables, lo cual hace que la concentración de radicales sea lo suficientemente baja para suprimir las reacciones de terminación bimolecular entre las especies radicálicas crecientes.

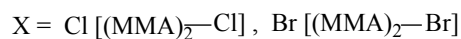
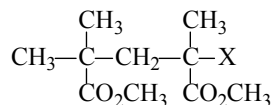
Esquema 9. Polimerizaciones Radicálicas vivientes con complejos de Rutenio(II)



Ru^{II} :



Iniciador :



Una de las ventajas de la polimerización radicálica catalizada con metales es que la actividad catalítica del complejo metálico puede ser modificada con los ligantes en respuesta a la estructura de los monómeros y las condiciones de reacción.

Los ligantes reportados para la polimerización radicálica viviente incluyen halógenos, fosfinas, aminas, piridinas, etc., pero no es claro como escoger a los ligantes para controlar su actividad catalítica.

En este tipo de polimerizaciones, como se ilustra en el **Esquema 9**, es posible que el complejo del metal de transición sufra una oxidación de un electrón para pasar a un estado de oxidación mayor, por ejemplo de Ru^{II} a Ru^{III}, mediante la abstracción de un átomo de halógeno proveniente de las especies durmientes.

Los complejos metálicos deben así seguir los siguientes criterios: (1) Ser capaces de recibir un halógeno proveniente de las especies durmientes, (2) ser fácilmente oxidados, pero a su vez la forma oxidada debe ser fácil de reducir a la forma original.

El primer criterio requiere que el complejo sea coordinadamente insaturado por si mismo o que sea fácilmente convertido en insaturado al liberar o deslizar uno de los ligantes. El segundo criterio requiere que el potencial redox del complejo sea lo suficientemente bajo para inducir una rápida reacción redox, mediante la interacción con el halógeno al final del polímero durmiente. Desde luego, un complejo con más bajo potencial redox, tiene una más alta actividad catalítica en las reacciones de adición radicalica.¹⁰⁰ Sin embargo la relación entre la actividad catalítica y el potencial redox es poco clara.

“ANÁLISIS PARA LOS GRUPOS TERMINALES DE LOS POLIMEROS OBTENIDOS AL USAR LA TÉCNICA ATRP”

La estructura de las puntas de las cadenas de poli-metil acrilato PMA de bajo peso molecular, sintetizado usando la técnica ATRP, se pueden analizar mediante la técnica de espectroscopía ^1H RMN. La figura 12 presenta el espectro ^1H RMN de PMA, preparado a 130°C utilizando 1-fenil-etil cloruro como iniciador, en presencia de un equivalente molar de CuCl y 3 equivalentes molares de Bpiridina (bpy). El triplete ancho alrededor de 4.2 ppm se asigna al grupo terminal “e” – $\text{CH}(\text{COOMe})\text{Cl}$. Las otras dos bandas anchas a 7.1 y 7.4 ppm en la **Figura 12** representan el grupo terminal “a”. El grupo metilo “a” resuena alrededor de 1.15 ppm.

La comparación de los valores de integración para los dos grupos terminales en el espectro de la figura 12, muestran una relación 5/1 de “a” y “e”. Esto sugiere que la polimerización del MA fue iniciada con los radicales 1-fenil-etil y eficientemente desactivada con una cantidad equimolar del átomo de cloro (relativa al grupo 1-feniletíl).¹⁰¹ Comparar la integración de los grupos terminales con el grupo metoxi, “d”, alrededor de 3.5 ppm, o otros grupos en la estructura, “b” y “c”, alrededor de 1.2-2.6 ppm, en la cadena de PMA, proporciona un peso molecular similar al obtenido con SEC, es decir $M_{n,\text{RMN}} \approx 1450$ contra $M_{n,\text{SEC}} \approx 1500$, indicando una iniciación cuantitativa con el 1-fenil-etil cloruro.

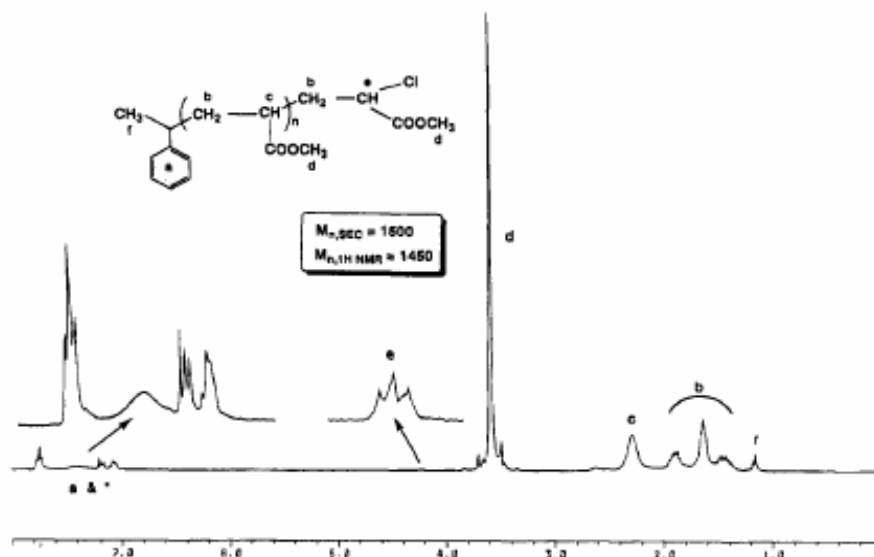


Figura 12.- ^1H RMN ATRP de PMA iniciado con 1-(PE)Cl/CuCl/bpy (1/1/3) a 130°C .
*, resonancias de residuos de bpy

“ESTEREOQUIMICA DE LA POLIMERIZACION RADICAL POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS”.

Para un mejor entendimiento del mecanismo ATRP, se adjunta un estudio para la estereoquímica de la polimerización del MMA.

La tacticidad del PMMA se puede calcular con ^{13}C RMN del grupo C=O y del grupo del carbono cuaternario, o bien mediante ^1H RMN del grupo α -metilo. Las ^{13}C RMN del grupo C=O y del grupo de Carbono cuaternario resuenan en las regiones 175-179 y 44-46.5 ppm respectivamente. La asignación de las señales de ^{13}C se puede llevar a cabo conforme a Peat and Reynolds.^{102,103} **La figura 13** compara los espectros de ^{13}C RMN de los grupos C=O y Carbono cuaternario del PMMA preparado a 100°C usando metil 2-bromoisobutirato/CuBr/bpy (1/1/3) como sistema de iniciación, **figura 13A**, y utilizando un iniciador radical clásico AIBN, **figura 13B**. Ambos espectros son casi idénticos, realmente, hasta la secuencia pentada, el PMMA preparado usando AIBN, BPO (peróxido de benzoilo) y diferentes sistemas de iniciación ATRP tienen la misma composición experimental dentro del error experimental.

La estereoquímica para la polimerización ATRP de MMA, también parece ser consistente con un proceso Bernoulliano, indicado por $\rho \sim 1$. Estos resultados indican la presencia del mismo tipo de especies activas tanto para la polimerización catalizada con $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$, como para la polimerización clásica de radicales libres. Las similitudes en estereo y regioquímica en la ciclización radical mediante AIBN/ Bu_3SnH y la ciclización de transferencia de cloro catalizada con Cu(I) ya han sido reportadas por varios grupos como evidencia para los radicales intermediarios.^{104,105}

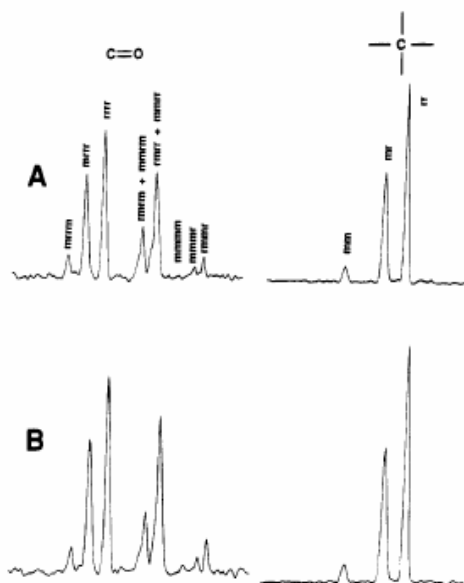


Figura 13. Comparación de ^{13}C RMN de PMMA preparado a 100°C con el sistema de iniciación, “A”, 2-metil 2-bromoisobutirato/CuBr/bpy (1/1/3) y un iniciador radical convencional, “B”; AIBN respectivamente.

“EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL HALOGENURO DE ALQUILO, R-X EN LA POLIMERIZACION RADICAL POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS, ATRP”.

La **Tabla 2** reporta los datos para una polimerización de estireno a 130°C , utilizando varios cloruros de alquilo comercialmente disponibles, R-Cl, como iniciadores, $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$ (1 equivalente molar) como catalizador, y bifenilpiridina, bpy (3 equivalentes molares) como ligante. Los cloruros de alquilo con efectos inductivos o substituyentes estabilizadores de resonancia son eficientes iniciadores monofuncionales y dan polímeros con una estrecha distribución de peso molecular, es decir $M_w/M_n \sim 1.25-1.5$.

En contraste, cloruros de alquilo simples como el cloruro de butilo, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ y diclorometano, CH_2Cl_2 , son menos eficientes, dando polímeros sin control, con pesos moleculares mucho más altos que los esperados y distribuciones de peso molecular más amplias.

Estos resultados son muy similares a los obtenidos sin ningún cloruro de alquilo bajo condiciones parecidas, Tabla 3. Esto indica una muy pobre eficiencia del C_4H_9Cl y CH_2Cl_2 en el paso de iniciación de ATRP para estireno (St).

Los resultados mostrados en la **Tabla 2** pueden correlacionarse con la fuerza del enlace carbono-halogenuro, es decir la energía de disociación del enlace, BDE, (Binding Dissociation Energy), en los cloruros de alquilo. Para los cloruros de alquilo con altas BDE, como en los casos del C_4H_9Cl y CH_2Cl_2 ,¹⁰⁶ el átomo del cloruro se transfiere del R-Cl al $Cu^I Cl$, dentro del grupo R se reduce la BDE del enlace R-Cl,¹⁰⁶ y la generación de radicales iniciadores por transferencia de átomos de cloro se vuelve más fácil,^{104,105} resultando en una mayor eficiencia del iniciador y más estrechas MWD.

Tabla 2. ATRP de St utilizando varios R-Cl como iniciadores, en presencia de CuCl (1 eq. molar) y Bpy (3 eq molar)

R-Cl	[R-Cl] ₀ mol/L	$M_{n,th}^b$	$M_{n,SEC}$	M_w/M_n
C_4H_9Cl	0.082	10 000	134 700	1.95
CH_2Cl_2	0.085	9 700	129 000	2.20
$CHCl_3$	0.040	20 500	21 900	1.45
CCl_4	0.047	17 600	15 500	1.30
$CH_3CH(Cl)CN$	0.037	22 300	22 400	1.35
$CH_3CH(Cl)CN$	0.35	2 280	2 100	1.25
$CH_3CH(Cl)COOC_2H_5$	0.038	21 500	20 000	1.45
$CH_3CH(Cl)COOC_2H_5$	0.65	1 210	1 290	1.35
$C_6H_5CH_2Cl$	0.075	11 000	10 600	1.45
$ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$	0.12	6890	6 600	1.45

^aConversión de la polimerización: 90-100%.

^b $Mn_{teór} = M_0 (\Delta[M] / [R-Cl]_0)$

**“EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL MONOMERO EN LA
 POLIMERIZACION RADICAL POR TRANSFERENCIA DE
 ATOMOS”.**

La figura 14 ilustra las gráficas cinéticas de ATRP para tres monómeros típicos, Estireno (St), MA y MMA, utilizando el mismo sistema iniciador, 1-(PE)Cl/CuCl/bpy (1/1/3), bajo las mismas condiciones experimentales, en masa a 130°C.

Las pendientes de las rectas cinéticas en la gráfica, permiten el cálculo de las constantes de propagación aparente en ATRP para St, MA y MMA, osea la k_p^{app} .

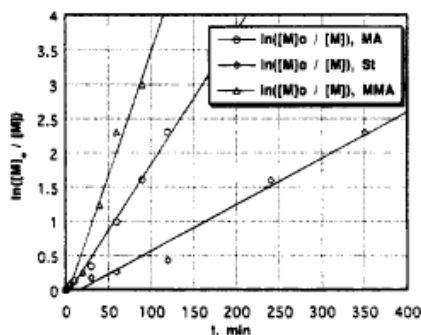


Figura 14- Cinética de la polimerización en masa de acrilato de metilo, estireno y metacrilato de metilo a 130°C: $[1-(PE)Cl]_0 = [CuCl]_0 = 0.036 M$; $[bpy]_0 =$

Asumiendo que la propagación ocurre via “normal” radicales libres, la concentración estacionaria de radicales, $[P^\bullet]_{st}$, puede ser estimada de la relación de la constante de propagación aparente k_p^{app} y la constante de propagación radical disponible k_p^\bullet

$$R_p = -d[M]/dt = k_p^\bullet[M][P^\bullet]_{st} \approx k_p^{app}[M] \quad (2)$$

$$\ln([M]_0/[M]) = k_p^{app}t \quad (3)$$

$$[P^\bullet]_{st} = k_p^{app}/k_p^\bullet \quad (4)$$

La **Tabla 3** muestra los datos cinéticos y las concentraciones estimadas de los radicales crecientes en una ATRP en masa para St, MMA y MA iniciada con 1-(PE)Cl/CuCl/bpy (1/1/3) a 130°C. La concentración de los radicales crecientes disminuye en el orden $[P_{i,MMA}] > [P_{i,St}] \approx [P_{i,MA}]$.

Tabla 3. Datos cinéticos y concentración estimada de radicales crecientes, $[P^{\bullet}]$, para polimerización ATRP en masa de los monómeros St, MA y MMA iniciados con 1-(PE)Cl/CuCl/Bpyn(1/1/3) a 130°C.

	MA	MMA	St
$[M]_0$, mol/L	11.1	9.36	8.7
k_p^* , (130 °C), $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14.1 ^b	3.17 ^c	2.3 ^d
k_p , 10^{-4} s^{-1}	3.14	5.83	1.35
$[P^{\bullet}]$, 10^{-7} M	0.22	1.90	0.58

^a $[1-(PE)Cl]_0 = 0.038 \text{ mol/L}$. ^b $\ln(k_{p,MA}) = 18.42 - 3574/T$; see: Odian, G. *Principles of Polymerization*; Wiley-Interscience: New York, 1991. ^c $\ln(k_{p,MMA}) = 14.685 - 2669/T$, see: Hutchinson, R. A.; Aronson, M. T.; Richards, J. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6410. ^d Value extrapolated from the 30 to 90 °C range to 130 °C; see: Hutchinson, R. A.; Aronson, M. T.; Richards, J. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6410.

“EFECTO DEL GRUPO SALIENTE, X, EN LA POLIMERIZACIÓN RADICAL POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS”.

Debido a que el proceso de transferencia de átomos refleja la fuerza del rompimiento del enlace y la formación de M_n-X ,¹⁰⁷ es de esperarse que el grupo saliente X, también afecte fuertemente la polimerización radical por transferencia de átomos. De la **Tabla 4** se puede notar que una polimerización ATRP con Bromo como ligante es más rápida que una con Cloro. Esto se puede explicar con la aumentada contribución de los radicales crecientes en el precedente proceso de polimerización con respecto al último, **Tabla 4**.

Tabla 4. Efecto del grupo saliente, “X”, sobre la cinética de ATRP a diferentes temperaturas

monomer	T, °C	ATRP	k_p^{APP} , $10^{-5} s^{-1}$	k_{tr}^* , $10^3 M^{-1} s^{-1}$	$[P^*]$, $10^{-9} mol/L$
MMA	80	Cl ATRP	~1.71	1.24	13.8
		Br ATRP	~3.52	1.24	28.4
MA	80	Cl ATRP	<i>b</i>	4.01	
		Br ATRP	~1.28	4.01	3.19
	100	Cl ATRP	1.45	6.89	2.10
		Br ATRP	3.47	6.89	5.02
St	80	Cl ATRP	<i>b</i>	0.64	
		Br ATRP	~1.45	0.64	22.6

^a 1-(PE)Cl and 1-(PE)Br were used as initiators for Cl and Br ATRP, respectively: $[1-PEX]_0 = 0.1 M$, and $[1-PEX]/[CuX]/[Bpy]_0 = 1/1/3$. ^b No polymer can be detected in ca. 40 h.

El efecto del grupo saliente X, en el grado de control de la polimerización es significativo. Por instancias, en los casos de la polimerización de MA a 100°C usando la misma relación molar de R-X/CuX/bpy de 1/1/3 y el mismo radical iniciador, propionato de etilo, el peso molecular esta mejor controlado en ATRP con Br que en ATRP con Cl, **figuras 15 y 16**. Las polidispersidades resultantes de los polímeros obtenidos con Bromo son menores que aquellos con Cl, **figuras 15 y 16**, por ejemplo $M_w/M_n = 1.151-1.35$ contra 1.30-1.55.

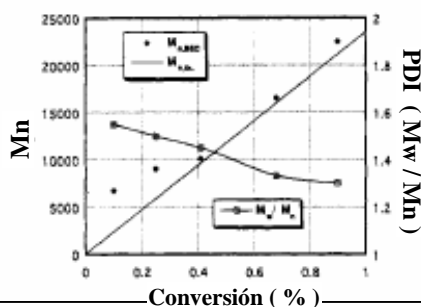


Figura 15. Evolución del peso molecular, M_n , y distribución de peso molecular, M_w/M_n , con la conversión de monómero para la polimerización ATRP en masa de MA a 100°C; $[MA]_0=11.1 M$; $[2\text{-etil cloropropionato}]_0= [CuCl]_0= 0.040M$; $[bpy]_0= 0.12 M$.

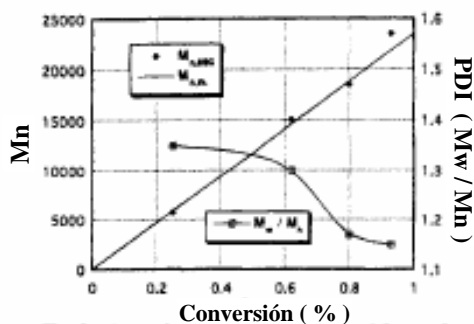


Figura 16. Evolución del peso molecular, Mn, y distribución de peso molecular, Mw/Mn, con la conversión de monómero para la polimerización ATRP en masa de MA a 100°C; [MA]₀=11.1 M; [2-etil bromopropionato]₀= [CuCl]₀= 0.040M; [bpy]₀= 0.12 M.

“EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LOS COMPONENTES EN EL SISTEMA INICIADOR, R-X/CUX/BPY, DENTRO DE LA POLIMERIZACION RADICAL POR TRANSFERENCIA DE ATOMOS”.

Con el fin de llegar a un mejor entendimiento del mecanismo ATRP, se estudia el efecto de los componentes del sistema de iniciación sobre la cinética y el nivel de control en la polimerización.

Como anteriormente se menciono la pendiente de la recta en la gráfica cinética, permite el cálculo de k_p^{app} , con esta se puede determinar el orden externo en el iniciador, catalizador y ligante:

$$k_p^{app} = d(\ln[M])/dt = k[RX]_0^x [CuX]_0^y [bpy]_0^z \quad (5)$$

$$\ln(k_p^{app}) = \ln(k) + x \ln([RX]_0) + y \ln([CuX]_0) + z \ln([bpy]_0) \quad (6)$$

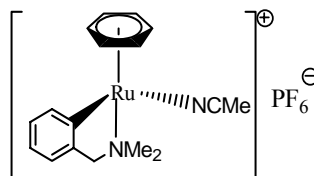
Las gráficas de $\ln(k_p^{app})$ vs $\ln([1-(PE)Cl]_0)$, $\ln(k_p^{app})$ vs $\ln([CuCl]_0)$, y $\ln(k_p^{app})$ vs $\ln([bpy]_0)$, para una polimerización ATRP de estireno en masa a 130°C se dan en la

figura 10A-C. Los órdenes fraccionales observados son 1, 0.4, 0.6 para $[1-(PE)Cl]_0$, $[CuCl]_0$, y $[bpy]_0$, respectivamente. El primer orden de k_p^{app} en el iniciador $[1-(PE)Cl]_0$ es como se esperaba. Sin embargo, debido a que los sistemas bajo estudio no son completamente homogéneos, es difícil explicar los significados físicos de los órdenes 0.4 y 0.6 para $[CuCl]_0$ y $[bpy]_0$ respectivamente.

El efecto de la composición de los integrantes en el sistema iniciador, sobre el grado de control para la polimerización ATRP de Estireno, revela bastantes características importantes. Como se ve en la figura 11, parece no haber un efecto significativo de $[CuCl]_0$ sobre la eficiencia del iniciador y la distribución molecular de peso. Sin duda aun en presencia de 0.3 equivalentes molares de CuCl con relación al $1-(PE)Cl$, el M_{nSEC} sigue incrementando linealmente con la conversión del monómero y es cercano al $M_{n, teórico}$ obtenido por $M_n = (\Delta[M] / [R-X]_0) (MW)_0$. Resultados similares se encontraron para la polimerización ATRP de MA, Figuras 3 y 12. Estos hallazgos sugieren que en ATRP el CuX actúa como un catalizador y la adición de la cantidad catalítica de CuX en complejo con bpy es suficiente para promover una ATRP controlada, aún en sistemas heterogéneos.

CAPITULO IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1.- SINTESIS DEL COMPLEJO DE RUTENIO (II)



Donde:

bnz=Benceno

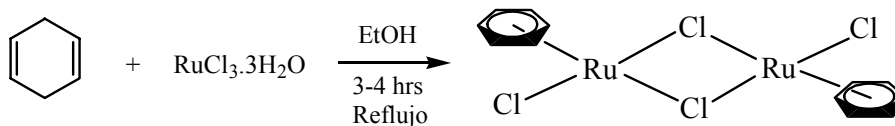
dmba= dimetil bencil amina

MeCN= Acetonitrilo

PF₆= Hexafluoro fosfato

4.1.2.- La síntesis de dicho complejo parte de la preparación del dímero de Rutenio [(η⁶-C₆H₆)RuCl₂]₂.

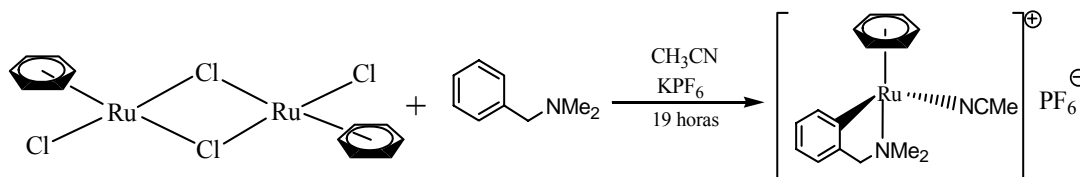
La síntesis del dímero [(η⁶-C₆H₆)RuCl₂]₂ se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura¹⁰⁸, a partir de tricloruro de rutenio (RuCl₃) y ciclohexadieno en medio etanólico ver esquema 10.



Esquema 10. Obtención del dímero de Rutenio^{II}.

4.1.3.- Síntesis del complejo: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CNMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$

Pfeffer y colaboradores desarrollaron una ruta sintética para la obtención de este complejo ciclometalado de rutenio.¹⁰⁹ La reacción se lleva a cabo en un tubo Schlenck de 100 mL previamente purgado por triplicado mediante la línea mixta de argón-vacío en presencia de agitación, se colocan 1.5 g. (2.0 mmol) del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, 1.5 g. (8.13 mmol) de hexafluorofosfato de potasio. El sistema se purga nuevamente y se añaden 30 mL de acetonitrilo anhidro y 1.5 mL de (9.98 mmol) de dimetilbencilamina (dmba). Finalizada la adición de la dmba se purga una vez más el sistema por triplicado y se deja reaccionar por 19 horas a temperatura ambiente ver esquema 11.



Esquema 11.- Síntesis del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CNMe})(\text{dmba})]\text{PF}_6$

Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente de la mezcla de reacción a presión reducida. Se purifica en columna empacada de alúmina, empleando acetonitrilo como eluyente. Se colecta la fracción amarilla y se concentra en un tubo de Schlenck, se precipita con dietil éter, se seca a vacío y se almacena bajo argón.

En la figura 18 se muestra el espectro de caracterización del complejo de Rutenio^{II} usando RMN.

CAPITULO IV.- Desarrollo Experimental

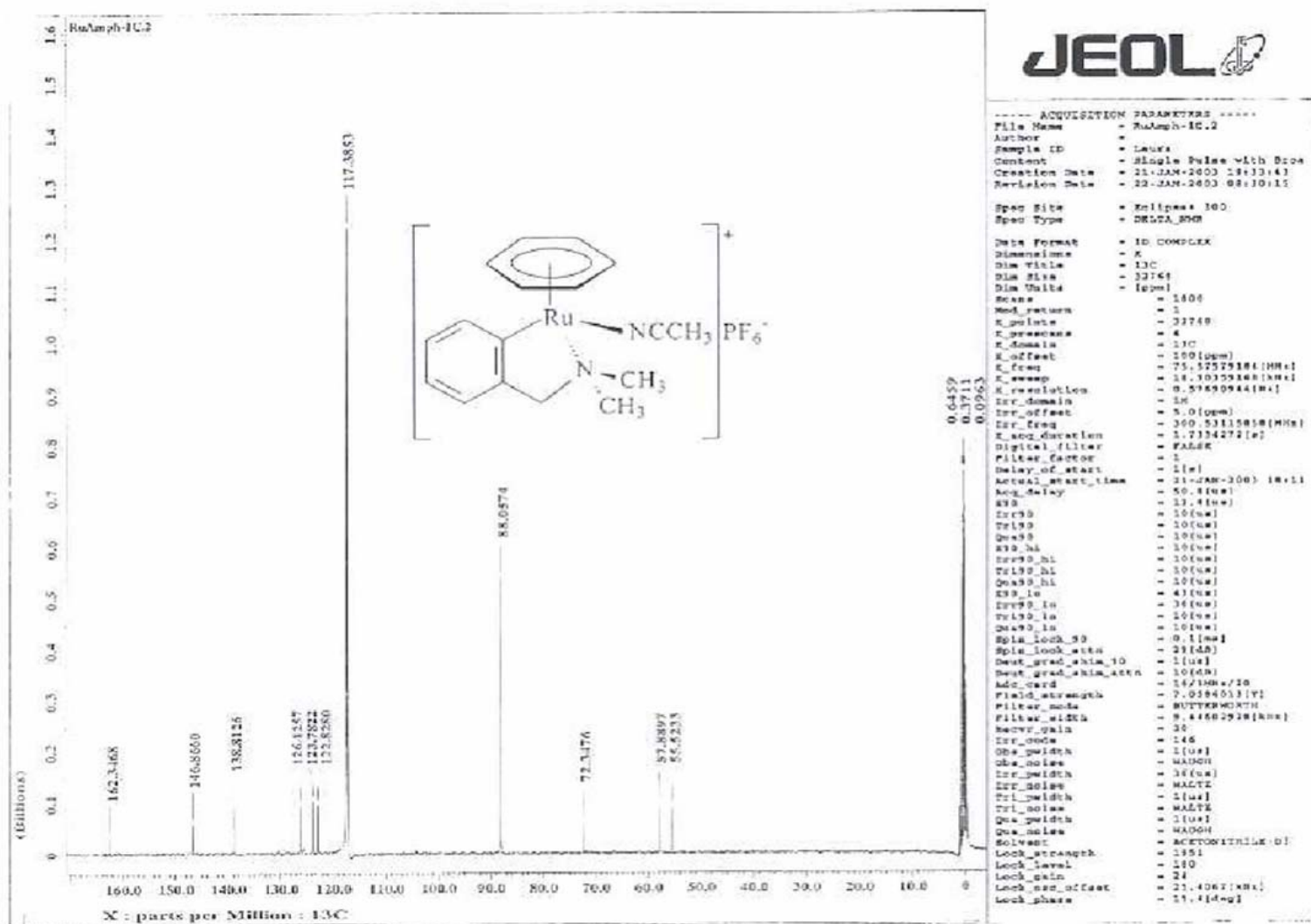


Figura 18.- Caracterización por RMN del complejo de Rutenio^{II}. RMN ¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]

4.2 .- Polimerización ATRP de Metil Metacilato utilizando el complejo de Rutenio (II); $\text{Ru}[(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.2.1.- Materiales y Equipo.-

El Metacrilato de metilo (MMA) utilizado para la polimerización, se adquirió de Aldrich al 99% de pureza y se pasa a través de una columna de alúmina para remover posibles inhibidores, posteriormente se desgasifica burbujeando Argón y finalmente se almacena en frascos sellados bajo argón.

Los solventes: Acetona, Metil etil cetona, tolueno y Acetonitrilo, se pasan a través de una columna de alúmina, se desgasifican burbujeando una corriente de argón, y se almacenan en frascos sellados bajo atmósfera de argón.

Los Iniciadores; 2-etil Bromo isobutirato (Aldrich al 98% de pureza) y CCl_4 anhidro (Aldrich al 99.5% de pureza), se pasan a través de una columna de alúmina, se desgasifican burbujeando argón y se almacenan en frascos sellados bajo argón.

El isopropóxido de aluminio se adquiere de Aldrich al 99.99% de pureza y se almacena a vacío.

El catalizador de Rutenio (II); $\text{Ru}[(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$ anteriormente sintetizado se almacena en un tubo Schlenck previamente purgado bajo una atmósfera de gas inerte, después de haber extraído la cantidad necesaria para la polimerización se tienen que aplicar los mismos ciclos de vacío y argón para tener una atmósfera inerte ya que el catalizador es sensible al aire.

El equipo de Cromatografía por Permeación de Gel es de la marca Waters 2695 ALLIANCE Separación Module, cuenta con un detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, con desgasificador en línea y un banco de dos columnas Waters HPLC; HSP gel HR MB-L con un rango para M_w de 5×10^2 a 7×10^5 y HSP gel HR MB-B con M_w de 1×10^3 a 4×10^6 .

Tetrahidrofurano (THF) es usado como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min, a una temperatura de 35°C. Antes de efectuar las mediciones pertinentes, se realizaron dos curvas de calibración por separado, utilizando estándares de poliestireno y polimetilmetacrilato.

Tanto las polimerizaciones como la síntesis del complejo de Rutenio (II), se efectúan en tubos Schlenck de 50 y 100 mL. respectivamente, los cuáles se conectan a una línea Schlenck diseñada para manejar simultáneamente el vacío y el flujo del gas inerte.

El calentamiento y la agitación de los sistemas se proporciona utilizando una parrilla electromagnética con agitación y control automático de temperatura.

4.2.2.- PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN.

El procedimiento general de polimerización se detalla a continuación:

La polimerización se hace utilizando la técnica Schlenck a fin de tener una atmósfera inerte, evitando la presencia de oxígeno, el cual puede ser causante de algunas reacciones de terminación o bien de la oxidación del complejo de Rutenio.

A un tubo Schlenck de 50 ml se le aplican tres ciclos de vacío/argón, a continuación se agregan las moles de catalizador e isopropóxido de aluminio, se sella el tubo con tapones de hule que permitirán la inyección del monómero e iniciador, después se hace circular una corriente de argón durante 10 min, posteriormente se procede a inyectar las moles de monómero e iniciador, todo lo anterior en presencia de agitación para finalmente colocar el tubo en un baño de aceite a la temperatura adecuada.

Es importante remarcar que la adición del iniciador es al final y una vez agregado se agita vigorosamente para proceder con el calentamiento.

Durante el proceso de inyección del monómero e iniciador, se utilizan jeringas previamente purgadas con argón y al momento de la inyección se hace circular una corriente de gas inerte. Antes de inyectar a ambos se ponen a burbujear durante 10 minutos con argón.

Los tiempos de polimerización varían conforme a la temperatura y solvente utilizado; cuando se utiliza Tolueno el tiempo de polimerización oscila entre 3 y 4 horas a una temperatura de 80°C , obteniendo conversiones alrededor del 85%, cuando el solvente es Acetona los tiempos de polimerización se alargan a 7-9 horas con una temperatura de 50°C y con conversiones similares del 85%.

La determinación de la conversión se efectúa a través de métodos gravimétricos, por lo que se toman muestras de la polimerización a diferentes intervalos de tiempo, las cuales se pesan en el instante y se dejan secar para posteriormente calcular el porcentaje de conversión con la diferencia de pesos, tomando en cuenta la disminución de la concentración inicial de monómero en el tiempo cero.

Para la valoración de los pesos moleculares se utiliza la técnica de Cromatografía por permeación de gel “GPC”, y la preparación de las muestras se hace a la par de la toma de muestras para determinar la conversión, con una muestra bastante representativa valoramos conversión y peso molecular.

La porción destinada para determinar peso molecular se diluye con tetrahidrofurano (THF) , después se pasa por una columna de florisil MESH 600 (Sigma) montada dentro de una jeringa plástica de 10 mL., para remover el complejo de rutenio, a la jeringa se le acopla un acrodisco en la punta para atrapar pequeños sólidos que pudiesen afectar el funcionamiento de las columnas del cromatógrafo, el líquido proveniente de la columna se colecta en tubos viales especiales para el equipo de GPC , quedando así listas y etiquetadas para su valoración.

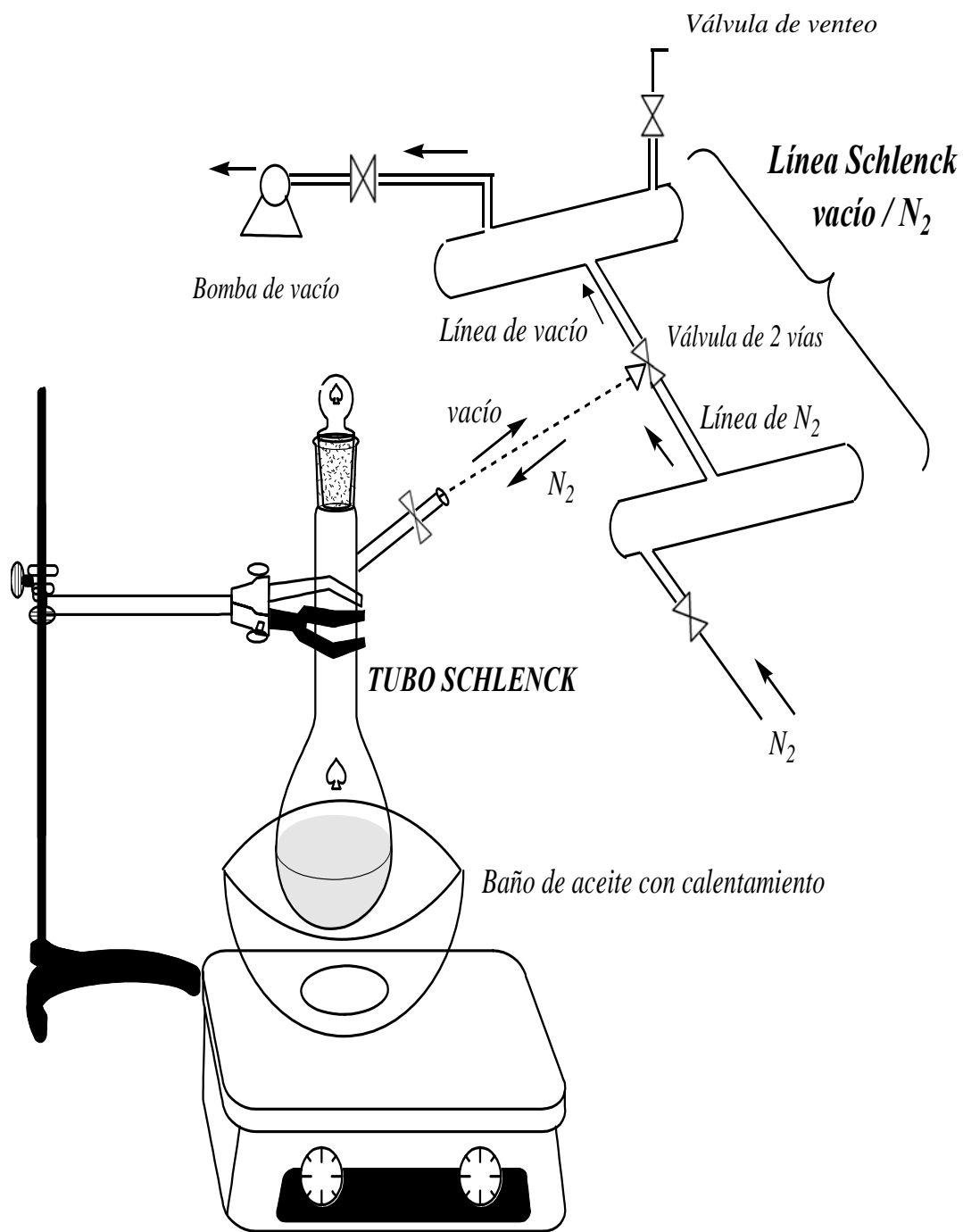


Figura 18.- Diagrama esquemático de la técnica de polimerización con línea y tubo Schlenck

4.3.- “DATOS Y GRÁFICAS EXPERIMENTALES DE LOS SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN PROPUESTOS”

Antes de dar inicio al capítulo de análisis y discusión de resultados, es necesario hacer énfasis en el tipo de gráficas obtenidas para las polimerizaciones radicálicas convencionales y las del tipo radicálica viviente/controlada. En la figura 19 se muestran las gráficas de comportamiento característico M_n vs Conversión, típico para cada caso, claramente podemos observar que para la radicálica convencional el M_n se mantiene constante hasta alcanzar el máximo de conversión, mientras que para el extraordinario caso de las polimerizaciones radicálicas vivientes/controladas se observa el aumento del M_n con respecto a la conversión hasta agotar todo el monómero.

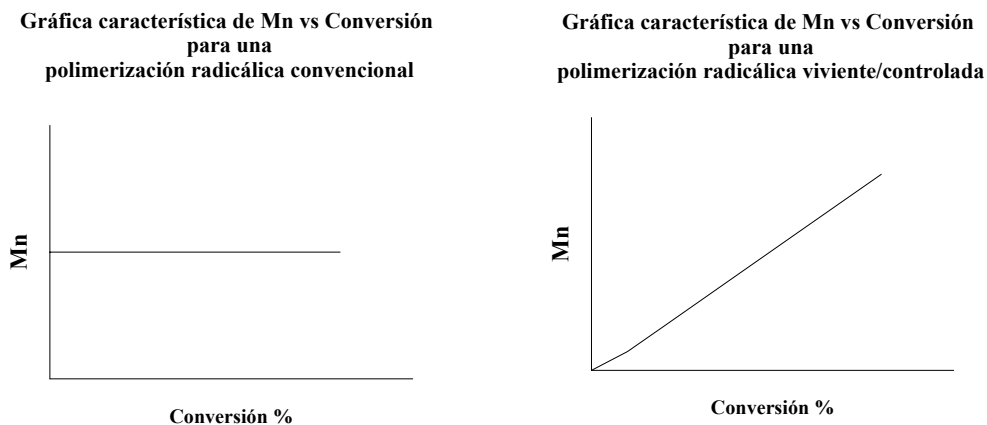


Figura 19. Gráficas típicas de comportamiento para polimerización radical convencional y radicálica viviente/controlada

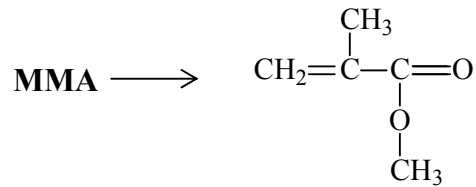
Una vez establecida tal diferencia entre comportamientos, se puede dar inicio a la preparación de datos experimentales, aclarando que los sistemas de reacción se manejan en equivalentes molares como sigue:



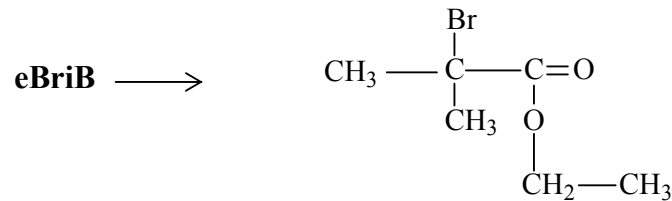
Sólo para el primer sistema de polimerización se realizan los cálculos matemáticos relativos a las moles alimentadas de cada componente.

Donde:

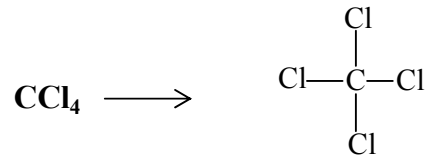
Metacrilato de metilo (MMA)= Monómero



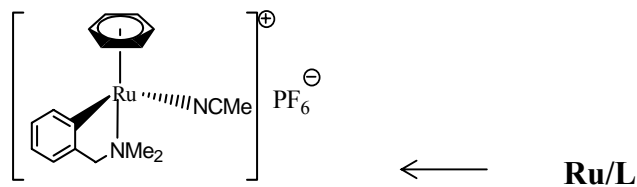
2-etil bromoisobutirato(eBriB)= Iniciador



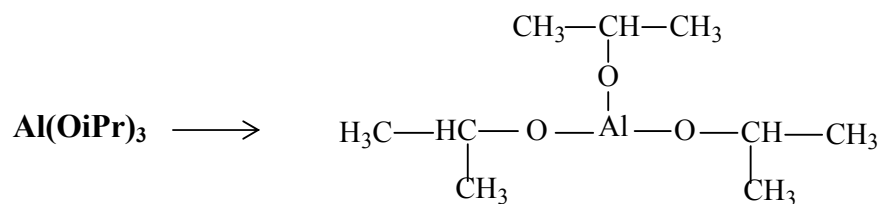
Tetra cloruro de carbono (CCl₄)= Iniciador



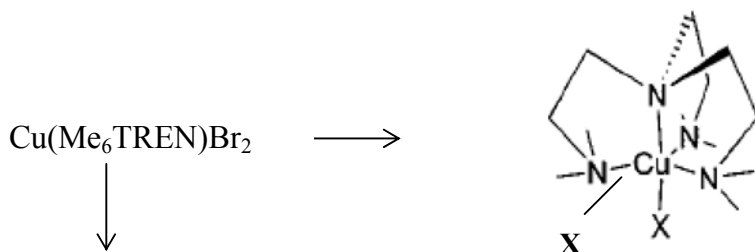
Ru[(dmba)(bnz)(MeCN)]PF₆→(Ru/L)= Catalizador



Isopropóxido de aluminio (Al(OiPr)₃)= Aditivo (Ácido de Lewis para promover la ruptura del enlace Carbono-Halógeno de las especies durmientes).



Complejo de cobre → **Cu(Me₆TREN)Br₂** utilizado para mejorar la actividad catalítica de los sistemas de polimerización



CALCULOS

Sistema 1:

[MMA]:[eBriB]:[Ru/L]:[Al (OiPr)₃] **80°C con Tolueno como solvente**
200 : 1 : 1 : 4 ← moles

Los sistemas se preparan usando 2 mL de MMA como referencia para los cálculos

Monómero:

$$2\text{mL MMA} \left(\frac{\rho_{\text{MMA}}}{\text{Peso Molecular}_{\text{MMA}}} \right) (1 \text{ mol} / 100 \text{ g}) = 0.01872 \text{ mol MMA}$$

Iniciador:

$$0.01872/200 = 0.0000936 \text{ moles eBriB} \left(\frac{\rho_{\text{eBriB}}}{\text{Peso Molecular}_{\text{eBriB}}} \right) (1 \text{ mL} / 1.329 \text{ g}) = 0.01373 \text{ ml eBriB}$$

Ru/L:

$$0.01872/200 = 0.0000936 \text{ mols Ru/L} \left(\frac{\text{Peso Molecular}_{\text{Ru/L}}}{500 \text{ g/mol}} \right) = 0.0468 \text{ g Ru/L}$$

Sal de Aluminio :

$$4(0.01872)/200 = 0.0003744 \text{ moles Al(OiPr)}_3 \left(\frac{\text{Peso Molecular}_{\text{Al(OiPr)}_3}}{204.25 \text{ g/mol}} \right) = 0.07647 \text{ gr Al(OiPr)}_3$$

Se utiliza Tolueno como solvente (50%= 2ml)

El Cálculo de los pesos moleculares teóricos se reporta conforme a la siguiente expresión:

$$Mn_{\text{teor}} = \frac{\alpha [\text{Monómero}] PM_{\text{mon}}}{[\text{Iniciador}]} + PM_{\text{inic}}$$

Donde: **[Monómero]** es la concentración del monómero en moles/litro
[Iniciador] denota a la concentración del iniciador en moles/litro
 α es la conversión de la reacción
PM_{mon} y **PM_{inic}** denotan los pesos moleculares del monomero e iniciador

CAPITULO V.- ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

El principal objetivo de esta investigación es el probar si el catalizador seleccionado de $\text{Ru}[(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$, es capaz de inducir la polimerización radicalica viviente/controlada de metacrilato de metilo vía ATRP, para llevar a cabo lo anterior se prepararon diferentes sistemas de polimerización, variando algunos de los parámetros a fin de alcanzar el carácter viviente/controlado.

Como ya se menciona en el capítulo III, la parte fundamental de los sistemas ATRP es el catalizador, el cual debe tener un bajo potencial redox, mostrando así un carácter activo dentro de las polimerizaciones vivientes/controladas, además de tener la virtud de regenerar a las especies oxidadas a su estado reducido, al interactuar con el sistema ATRP.

Así mismo los motivos por los cuales se selecciono al catalizador de $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}[(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$, son los siguientes: Bajo potencial redox, contiene ligantes móviles, estructura cristalina, además de que su síntesis es práctica y eficiente, proporcionando así evidencias prometedoras a su aplicación dentro de la polimerización de monómeros vinílicos vía ATRP.

La preparación del primer sistema de polimerización parte de la reproducción de las condiciones generales reportadas por la mayoría de los grupos de investigación, en las que los catalizadores empleados probaron su efectividad al inducir el carácter viviente, por lo que intentaremos utilizar dichos parámetros como base e iniciar la experimentación con el catalizador de Rutenio^{II} arriba mencionado.

Para probar el carácter viviente/controlado de la polimerización se tienen que efectuar mediciones del peso molecular promedio en número M_n y la polidispersidad a diferentes intervalos de tiempo, midiendo la conversión en base al consumo de monómero, con los datos obtenidos se construirán las gráficas de M_n vs Conversión, PDI vs Conversión, $\ln [M]_0/[M]$ vs tiempo, que corroboraran el comportamiento viviente de la polimerización.

Una vez hecha la síntesis del complejo, se procede a la preparación del sistema inicial, el cual tiene a los componentes típicos de un sistema ATRP, constituido por el Monómero, iniciador, catalizador e isopropóxido de Aluminio, las relaciones de alimentación quedan establecidas de la forma [Monómero]:[Iniciador]:[Catalizador]:[Isopropóxido de Aluminio]/ 200 : 1 : 1 : 4 respectivamente, siendo el monómero MMA, usando como iniciador al 2-etil bromoisobutirato (eBriB), y el complejo catalítico de Ru^{II} en cuestión representado como Ru/L, finalmente el sistema 1 queda de la siguiente manera: [MMA]:[eBriB]:[Ru/L]:[Al(OiPr)₃]/ 200 : 1 : 1 : 4 , utilizando tolueno como disolvente y temperatura de polimerización igual a 80°C, ver procedimiento de polimerización (pág. 68).

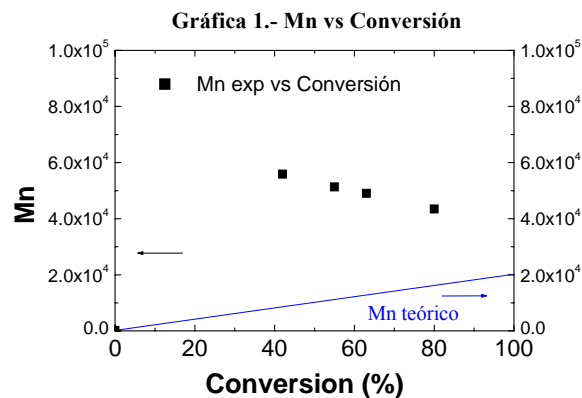
Los resultados experimentales del sistema 1 se presentan en la tabla 5, en ella se reportan los parámetros experimentales: M_n, Conversión y PDI , tomados a diferentes intervalos de tiempo, además de incluir los M_n calculados teóricamente a fin de observar la diferencia entre los experimentales y ver si hay un verdadero control sobre el peso molecular.

Tabla 5.-Resultados de la polimerización del sistema 1

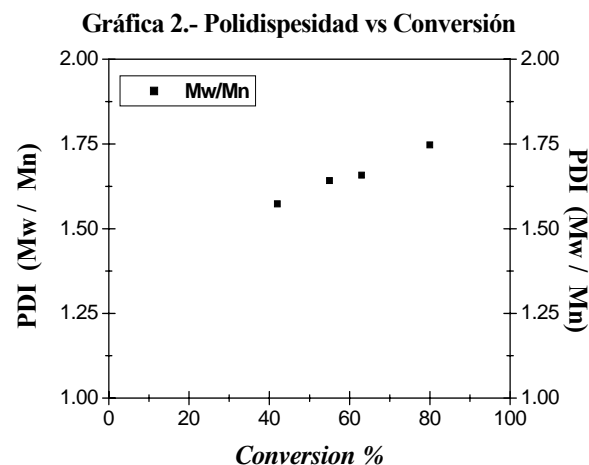
tiempo (min)	Conv (%)	Mn exp. x 10 ⁻³	Mn teor. x 10 ⁻³	PDI
80	42	55	8.6	1.57
120	55	51	11.2	1.64
160	63	50	12.8	1.66
230	80	47	16.2	1.75

En la tabla 5 podemos ver que el M_n experimental se mantiene prácticamente constante a lo largo de la polimerización y que no crece conforme avanza la conversión, además sus valores no son cercanos a los calculados teóricamente, añadiendo que los datos de polidispersidad se consideran altos, por lo que se concluye que el sistema se comporta como una polimerización por radicales libres.

Para corroborar este comportamiento se construirán las gráficas Mn vs Conversión, PDI vs Conversión, mostrando más claramente tal conjetura.



En la gráfica 1 se ve nuevamente que el comportamiento que sigue el M_n experimental es el típico de una polimerización por radicales libres, ver explicación figura 19 (pág 71), que muestra el comportamiento típico de una polimerización radicalica viviente/controlada.



El comportamiento de la polidispersidad para un sistema viviente/controlado, tiende a ir disminuyendo conforme avanza la conversión e irse acercando a 1.1. En la gráfica 2 se muestra que la polidispersidad no disminuye conforme avanza la conversión y que sus valores crecen ampliamente viéndose afectados debido a que existen reacciones de terminación a falta del control sobre el sistema 1.

Debido a que en el sistema 1 no hubo control, se hará un cambio de iniciador, intentando inducir el carácter viviente, el iniciador será CCl_4 , por lo que el **sistema**

2 queda de la siguiente manera [MMA]:[CCl₄]:[Ru/L]:[Al(OiPr)₃]/ 200 : 1 : 1 : 4, utilizando tolueno como disolvente y con una temperatura igual a 80°C.

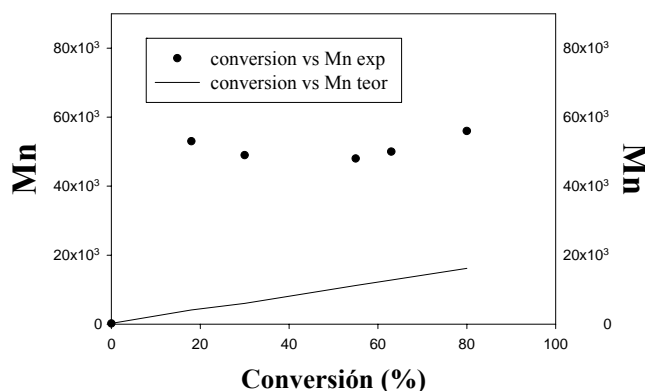
En la tabla 6 se muestran los valores experimentales del sistema 2, observando que al igual que en el sistema 1 los datos experimentales de M_n no concuerdan con los teóricos, además de que sus valores permanecen prácticamente constantes a lo largo de la polimerización, en este caso los valores de polidispersidad son mucho mayores, por lo que se define a la polimerización con un carácter por radicales libres.

Tabla 6.-Resultados de la polimerización del sistema 2

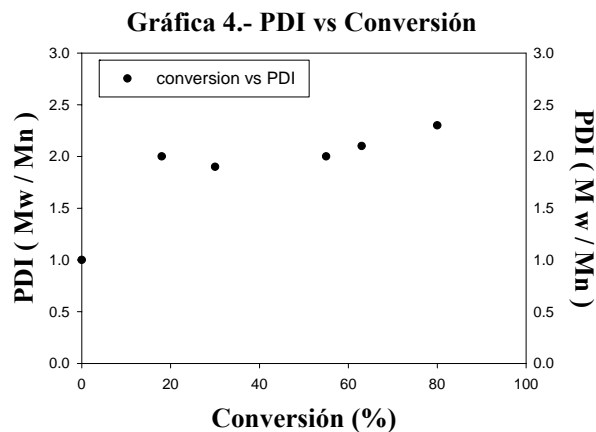
tiempo (min)	Conv (%)	Mn exp x 10 ⁻³	Mn teor. X 10 ⁻³	PDI
80	42	49	8.6	1.90
120	55	48	11.2	2.02
160	63	50	12.3	2.11
230	80	56	16.2	2.29

Ahora con las gráficas 3 y 4, se corrobora que la polimerización del sistema 2, se comporta vía radicales libres, debido a que no hay un control sobre la concentración de las especies radicálicas crecientes [R•], causado por la reacciones de terminación y por que las especies de Ru^{III} no se regeneran a las especies iniciales de Ru^{II}, la gráfica 3 muestra el comportamiento invariable del M_n experimental con respecto a la conversión y la gráfica 4 detalla que la polidispersidad aumenta conforme avanza la conversión, sin acercarse al valor de 1.1.

Gráfica 3.- Mn vs Conversión



Gráfica 3.- Comportamiento del Mn con respecto a la conversión



Gráfica 4.- Comportamiento de la Polidispersidad con respecto a la conversión

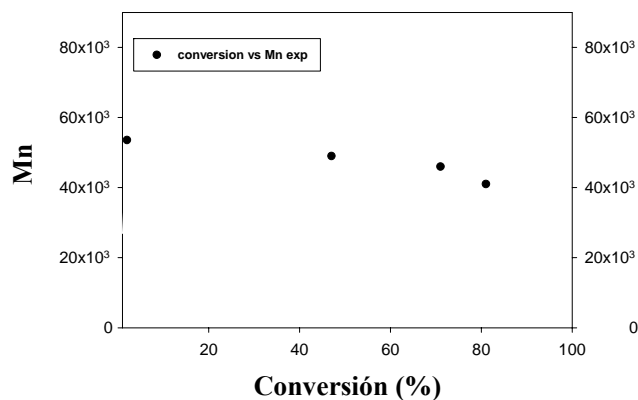
Ahora con la finalidad de ayudar a que las especies de Ru^{III} se regeneren en las especies iniciales Ru^{II} y tratando de controlar la concentración de las especies radicálicas crecientes [R•], se prepara el **sistema 3** en el que se añade una pequeña cantidad de un complejo de Cobre^{II} (el 5% del total de Ru^{II} alimentado), que aportara electrones promoviendo la regeneración de Ru^{III} a Ru^{II}, quedando el sistema 3 de la siguiente manera, usando como iniciador al eBriB, tolueno como disolvente y temperatura de polimerización igual a 80°C; [MMA]:[eBriB]:[Ru/L]:[Al (OiPr)₃]:[Cu(Me₆ TREN)Br₂], con relaciones de alimentación **200 : 1 : 1 : 4 : 0.05** respectivamente.

En la tabla 7 se observan los resultados de tal experimentación, de nueva cuenta se tiene que la polimerización no alcanzo la meta deseada, no hay control del M_n y se presentan altas polidispersidades, definiendo al sistema 3 como una polimerización por radicales libres

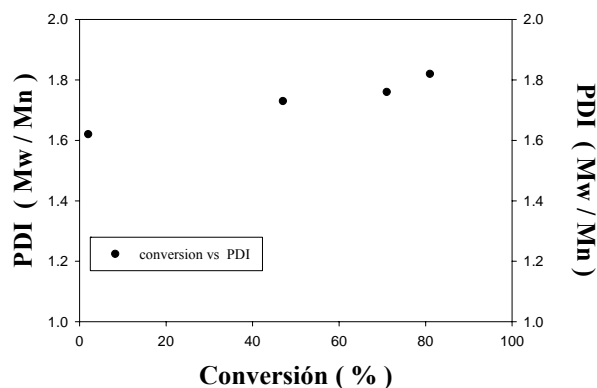
Tabla 7.-Resultados de la polimerización del sistema 3

tiempo (min)	Conv (%)	Mn exp x 10 ⁻³	Mn, teor x 10 ⁻³	PDI
80	2	53.6	8.6	1.62
120	47	49	11.2	1.73
160	71	46	12.3	1.74
230	81	41	16.2	1.82

Las gráficas 5 y 6 muestran que el agregar el complejo de Cobre^{II}, no influye en el mejoramiento del control de los M_n experimentales, obteniendo nuevamente altas polidispersidades.

Gráfica 5.- M_n vs ConversiónGráfica 5.- Comportamiento del M_n con respecto a la conversión

Gráfica 6.- PDI vs Conversión



Gráfica 6.- Comportamiento de la Polidispersidad con respecto a la conversión

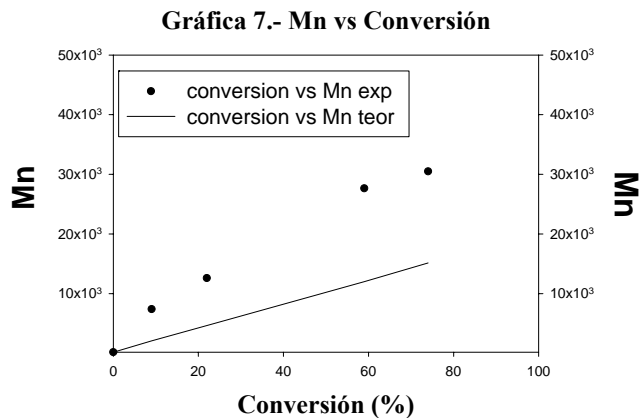
Durante las experimentaciones anteriores se observó que el complejo de Ru^{II} es insoluble en tolueno, originando sistemas de polimerización heterogéneos, para lo que se decide hacer un cambio de disolvente a fin de tener un sistema homogéneo, se hace el cambio a Metil-etil-cetona (MEK), al hacer esta modificación se influye la temperatura de polimerización, tomando en cuenta el punto de ebullición de este disolvente, por lo que el **sistema 4** de polimerización queda de la siguiente forma [MMA]:[eBriB]:[Ru/L]:[Al (OiPr)₃]:[Cu(Me₆ TREN)Br₂], con relaciones de alimentación **200 : 1 : 1 : 4 : 0.05** respectivamente, a una temperatura de 65°C.

En la tabla 8 se muestran los resultados de la polimerización del sistema 4, al hacer el cambio del disolvente, en este caso observamos que el M_n si muestra un crecimiento notable, conforme avanza la conversión y que las polidispersidades bajan marcadamente con respecto a los sistemas anteriores, por otro lado la diferencia entre los M_n experimentales y los teóricos comienza a disminuir, también se observa que los tiempos de polimerización se alargan, por lo que en este sistema se empieza a mejorar el control, con la pequeña desventaja que a altas conversiones la polidispersidad es muy amplia.

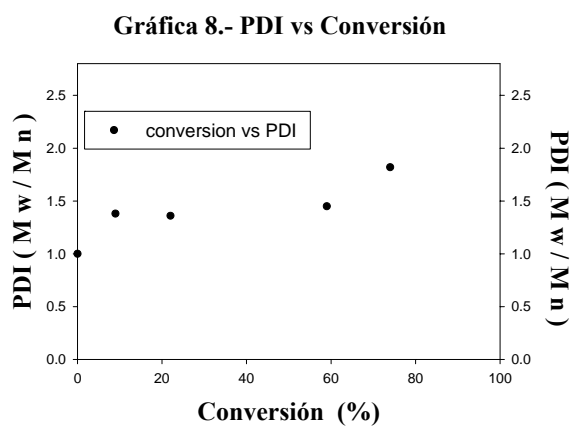
Tabla 8.-Resultados de la polimerización del sistema 4

tiempo (min)	Conv (%)	$M_n \text{ exp} \times 10^{-3}$	$M_n, \text{ teor} \times 10^{-3}$	PDI
25	9	7.4	20	1.38
70	22	12.6	4.65	1.36
190	59	27.6	12	1.45
300	74	30	15.1	1.82

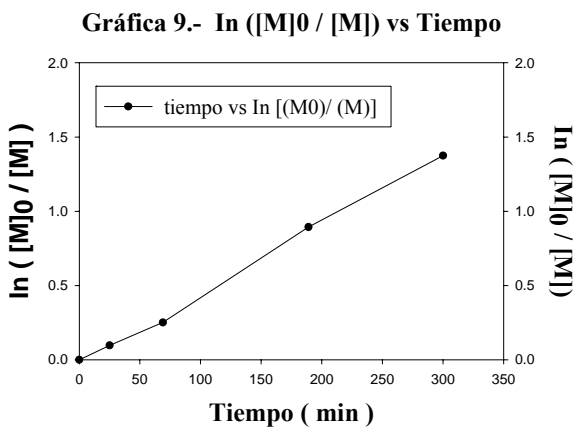
Las gráficas 7, 8 y 9 muestran como se mejora el control sobre la polimerización, al tener un sistema de polimerización homogéneo. En la gráfica 7 ya se puede ver que la línea obtenida sigue el comportamiento de una polimerización radicalica viviente/controlada, sin dejar de notar que existe una gran diferencia entre la línea obtenida para el M_n experimental y el teórico. En la gráfica 8 se observa que la polidispersidad se mantiene con buen carácter a bajas conversiones y como desfavorablemente incrementa su valor al aumentar la conversión. La gráfica 9 sirve para saber si la concentración de las especies radicalicas crecientes se mantiene constante a lo largo de toda la polimerización (característica esencial sobre el control de la polimerización), en el caso de las polimerizaciones radicalicas vivientes /controladas se debe obtener una línea recta ascendente, de no ser así se concluye que no sigue este carácter, en la gráfica 9 se observa la línea recta ascendente, denotando que ya se tiene control sobre la polimerización.



Gráfica 7.- Comportamiento del M_n con respecto a la conversión



Gráfica 8.- Comportamiento de la Polidispersidad con respecto a la conversión



Gráfica 9.- $\ln [M]_0/[M]$ vs tiempo que muestra si la $[R_{\bullet}]$ se mantiene constante a lo largo de todo el proceso de polimerización al obtener una línea recta ascendente.

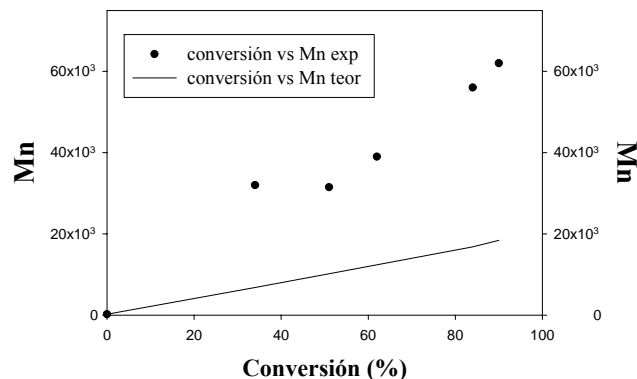
Una vez hecho el cambio del disolvente y notando una gran mejoría en el sistema 4, ahora se propone trabajar con otro disolvente y sin el complejo de cobre, para constatar si la mejoría sólo es causada al tener un sistema homogéneo, para lo que se usara acetona como disolvente, eBriB como iniciador, a una temperatura de 50°C, quedando conformado el **sistema 5** por [MMA]:[eBriB]:[Ru/L]:[Al (OiPr)₃], con relaciones de alimentación **200 : 1 : 1 : 4** respectivamente.

Tabla 9.-Resultados de la polimerización del sistema 5

tiempo (min)	Conv (%)	Mn exp x 10 ⁻³	Mn, teor x 10 ⁻³	PDI
60	34.000	32	6.8	1.81
150	51.000	31.5	10.2	2.5
210	62.000	39	12.4	2.3
270	84.000	56	16.8	2.0
330	90.00	62	18.4	1.82

De los valores reportados en la tabla 9 se deduce que la polimerización del sistema 5, se comporta de manera tradicional, es decir vía radicales libres, debido a que existe una gran diferencia entre los valores del M_n teóricos y experimentales, también se observa que los valores de polidispersidad son bastante amplios, denotando de tal forma que no se alcanzo control dentro del sistema 5.

Gráfica 10.- Mn vs Conversión

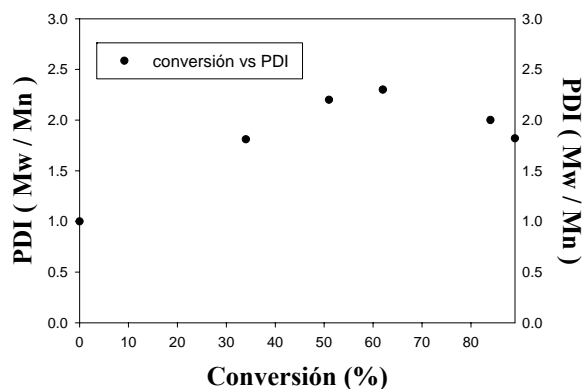


Gráfica 10.- Mn vs Conversión que muestra el comportamiento del crecimiento de las cadenas poliméricas con respecto al avance de la reacción.

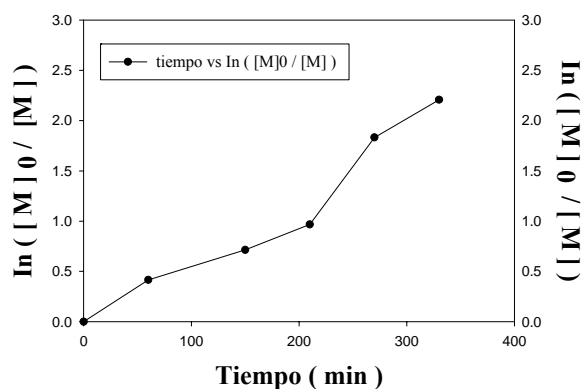
Las gráficas 10,11 y 12 proporcionan información complementaria para reafirmar el carácter mecanístico que sigue la polimerización, la gráfica 13 muestra en los tres primeros puntos que no hay crecimiento del peso molecular, pero en los

subsecuentes puntos se puede ver que existe crecimiento del peso molecular y se obtiene una gráfica similar a la que denota a las polimerizaciones vivientes/controladas, claro esta el hecho de que no existe parecido entre los pesos moleculares promedio en número obtenidos teórica y experimentalmente, por lo que seguimos afirmando el carácter vía radicales libres. La gráfica 11 muestra el reflejo de la falta de control, dando origen a valores altos en la polidispersidad que no tienden a hacerse más estrechos y acercarse a 1.1. La gráfica 12 muestra que los centros activos no permanecen constantes, al no obtener la línea recta ascendente típica, debido a que el equilibrio en la reacción no se desplazó al lado de las especies iniciales, reflejando el crecimiento desmesurado de las especies radicáticas crecientes y dando pauta a las reacciones de terminación.

Gráfica 11.- PDI vs Conversión



Gráfica 11.- Comportamiento de la polidispersidad (PDI) contra la conversión

Gráfica 12.- $\ln ([M]_0/[M])$ vs TiempoGráfica 12.- $\ln [M]_0/[M]$ vs tiempo que muestra si la $[R\bullet]$ se mantiene constante a lo largo de todo el proceso de polimerización al obtener una línea recta ascendente, claro este no es el caso.

En el sistema anterior se observó una gran mejoría sobre el control del peso molecular, al sólo hacer el cambio de disolvente y sin agregar complejo de Cobre^{II}, ahora en base a los resultados obtenidos para el sistema 4, reportados en la tabla 8, en donde se observan las primeras tendencias de control, haciendo el primer cambio de disolvente (MEK) y utilizando el complejo de Cobre^{II}, se procede a preparar un sistema similar utilizando acetona y al complejo de Cobre, quedando así el sistema 6 : **[MMA]:[eBriB]:[Ru/L]:[Al (OiPr)₃]:[Cu(Me₆ TREN)Br₂]** y con relaciones de alimentación **200 : 1 : 1 : 4 : 0.05** respectivamente y con una temperatura de polimerización igual a 50°C.

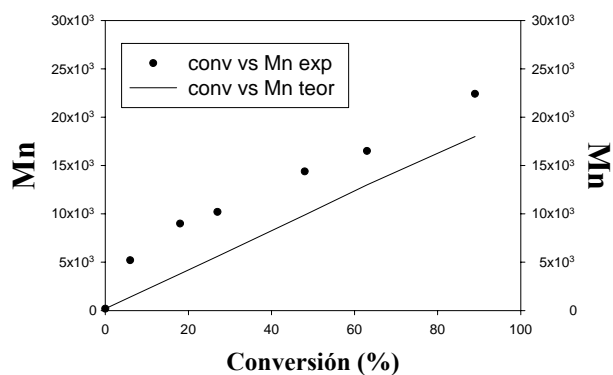
Tabla 10.-Resultados de la Polimerización del sistema 6

tiempo (min)	Conv (%)	M _n exp x 10 ⁻³	M _n , teor x 10 ⁻³	PDI
45	6	5.2	1.40	1.15
140	18	9.0	3.80	1.28
195	27	10.2	5.60	1.34
267	48	14.40	9.90	1.30
430	63	16.50	13.0	1.32
480	89	22.40	18.0	1.35

En la tabla 10 se aprecia claramente el fruto de la investigación, al obtener una clara tendencia sobre el crecimiento del peso molecular conforme avanza la conversión, además de observar valores pequeños de polidispersidad, notando como la diferencia entre los valores teóricos y experimentales de M_n tiende a disminuirse de manera más palpable, por lo que este sistema 6 de polimerización se comporta como una polimerización viviente/controlada.

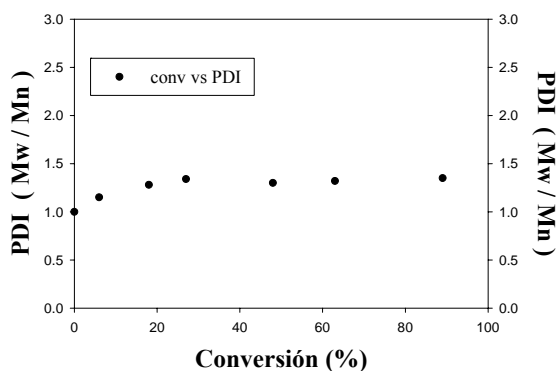
En las gráficas 13,14 y 15 podemos observar la mejoría en todas las tendencias de las gráficas previamente referidas, reafirmando el carácter viviente/controlado para esta polimerización, en donde las especies de Ru^{III} se regeneraron en cierta proporción a sus contrapartes de Ru^{II}, desplazando el equilibrio de la reacción al lado izquierdo tal y como se plantea en los esquemas típicos para ATRP (ver esquema 2 (página 6) originando un control sobre la concentración de las especies radicálicas crecientes [R•] y disminuyendo de este modo a las reacciones de terminación.

Gráfica 13.- Mn vs Conversión

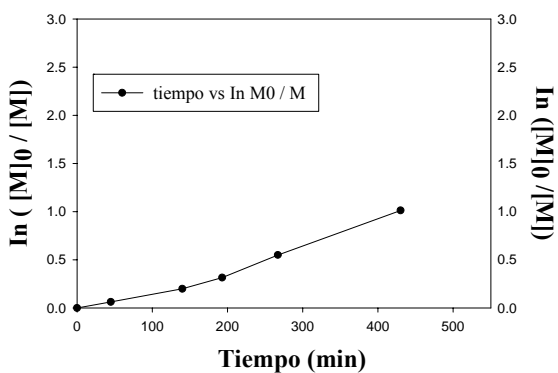


Gráfica 13.- Mn vs Conversión que muestra el comportamiento del crecimiento de las cadenas poliméricas con respecto al avance de la reacción.

Gráfica 14.- PDI vs Conversión



Gráfica 14.- Comportamiento de la polidispersidad (PDI) contra la conversión

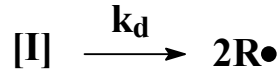
Gráfica 15.- $\ln ([M]_0 / [M])$ vs Tiempo

Gráfica 15.- $\ln [M]_0/[M]$ vs tiempo que muestra si la $[R\bullet]$ se mantiene constante a lo largo de todo el proceso de polimerización al obtener una línea recta ascendente.

Ahora bien la explicación de la gráfica $\ln [M]/[M]_0$ vs tiempo se hará conforme a cinética explicando el origen de dicha nomenclatura.

Se sabe que:

Iniciación



Propagación



y

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [R\bullet] [M] \quad (16)$$

Terminación



Si $[R\bullet] = \text{const}$

$$V_{\text{inic}} = V_{\text{term}}$$

$$V_{\text{inic}} = f k_d [I] = V_{\text{term}} = 2k_t [R\bullet]^2$$

$$f k_d [I] = 2k_t [R\bullet]^2$$

despejando a $[R\bullet]$

$$[R\bullet] = \sqrt{(f k_d [I] / 2k_t)}$$

y sustituyendo a $[R\bullet]$ en la ec. 16 tenemos:

$$-dM/dt = k_p [M] \sqrt{(f k_d [I] / 2k_t)}$$

reacomodando términos e integrando nos queda:

$$\ln [M]_0/[M] = k_p t \sqrt{(f k_d [I] / 2k_t)}$$

De tal modo, que esto sugiere que los centros activos $[R\bullet]$ se mantienen constantes, al aumentar la velocidad de iniciación se disminuye la velocidad de terminación, para lo cual al graficar $\ln [M]_0/[M]$ vs tiempo tiene que observarse una línea recta, de no ser así, no se tiene carácter viviente.

Los sistemas de polimerización 1, 2, 3 y 5 carecen de control sobre los pesos moleculares, las gráficas de M_n vs Conversión, muestran claramente que el peso molecular se mantiene prácticamente constante, por lo que no hay dependencia con respecto a la conversión, además las polidispersidades obtenidas son bastante altas y nunca disminuyen conforme avanza la reacción, debido a esto las polimerizaciones siguen un mecanismo de polimerización por radicales libres.

Los sistemas de polimerización 4 y 6 muestran un comportamiento radical viviente/controlado, esto se puede constatar al observar las gráficas M_n vs Conversión, PDI vs Conversión y por último la gráfica $\ln([M]_0 / [M])$ vs Tiempo, en donde se observa respectivamente: el aumento del peso molecular conforme aumenta la conversión, bajas polidispersidades y una concentración constante de las especies radicálicas crecientes.

Finalmente queda hacer notar el efecto del disolvente, ya que este ayudo a mejorar el carácter viviente de la polimerización, claramente debido a que el catalizador de Ru^{II} presenta baja solubilidad en tolueno dando así un sistema heterogéneo, al hacer el cambio de disolvente como en el caso de la MEK y la Acetona se tienen sistemas homogéneos ya que el catalizador es soluble en ambos disolventes, por lo que podemos hacer notar que el carácter viviente se mejora al tener un sistema homogéneo.

La adición del complejo de Cobre se hace con fines de mejorar la actividad catalítica del complejo de Rutenio, intentando promover el equilibrio entre las especies de Ru^{II} y Ru^{III} , dando como resultado una clara mejoría sobre el carácter viviente; notorio en el sistema 6, utilizando dicho complejo de cobre, además de hacer el cambio de disolvente a fin de tener un sistema homogéneo.

En la tabla 11 se muestran ordenados en forma ascendente todos los datos obtenidos de los sistemas 1 a 6, de modo que se puede observar como se fue implementando el control al ir modificando las variables de temperatura, disolvente y Complejo de Cobre^{II}, hasta alcanzar el carácter viviente/controlado caso último de la tabla 11.

**Tabla 11.- Resultados de todos los sistemas experimentales 1 a 6 (de arriba abajo)
Polimerización radicalica viviente/controlada de MMA utilizando el complejo de Rutenio^{II}**

[MMA]	[Iniciador]	[Ru/L]	[Al(OiPr) ₃]	CuMe ₆ TREN	Solv. Temp (°C)	Tiempo (min)	Conv (%)	Mn exp. x 10 ⁻³	Mn teor. x 10 ⁻³	PDI
200	1	1	4	No	eBriB	80	42	55.0	8.6	1.57
					Tol.	120	55	51.0	11.2	1.64
					80°	160	63	50.0	12.8	1.65
					80°	230	80	47.0	16.2	1.74
200	1	1	4	No	CCl ₄	80	42	49.0	8.6	1.9
					Tol.	120	55	48.0	11.2	2.0
					80°	160	63	50.0	12.8	2.1
					80°	230	80	56.0	16.2	2.3
200	1	1	4	0.05	eBriB	80	2	53.6	8.6	1.62
					Tol.	120	47	49.0	11.2	1.73
					80°	160	71	46.0	12.8	1.74
					80°	230	81	41.0	16.2	1.82
200	1	1	4	0.05	MEK	25	9	7.42	2.0	1.38
					MEK	70	22	12.6	4.6	1.36
					60°	190	59	27.6	12.0	1.45
					60°	300	74	30.0	15.1	1.82
200	1	1	4	No	eBriB	60	34	32.0	6.8	1.81
					Acet.	150	51	31.5	10.2	2.5
					50°	210	62	39.0	12.4	2.3
					50°	270	84	56.0	16.8	2.0
200	1	1	4	0.05	eBriB	195	27	10.2	5.6	1.34
					Acet.	267	48	14.4	9.9	1.30
					50°	430	63	16.5	13.0	1.32
					50°	480	89	22.4	18.0	1.35

CONCLUSIONES.

El complejo de Rutenio^{II} empleado induce la polimerización del metacrilato de metilo, siguiendo un mecanismo de radicales libres, con pobre control sobre los pesos moleculares y altas polidispersidades, el complejo es activo de manera que las especies de Ru^{II} se transforman en Ru^{III} sin poder regenerarse a su forma inicial, en consecuencia el equilibrio se desplaza del lado del radical activo por lo que no se pueden disminuir las reacciones de terminación.

La adición del complejo de Cu^{II} como desactivador de las especies del metal oxidado; es decir que cede un electrón a las especies de Ru^{III}, para desplazar el equilibrio al lado de las especies de Ru^{II}, no mejora el control sobre los pesos moleculares en el caso de los sistemas heterogéneos (sistemas 1-3) donde el complejo de Rutenio es insoluble en Tolueno, pero haciendo un cambio de disolvente con la finalidad de hacer homogéneo al sistema de polimerización (sistemas 4 y 6) con metil etil cetona y acetona respectivamente, se puede observar una mejoría sobre el control de los pesos moleculares y obteniendo bajas polispersidades típicas de una polimerización radicalica viviente/controlada.

Los mecanismos ya establecidos para las polimerizaciones radicalicas vivientes/controladas catalizadas con metales, están enfocados básicamente a complejos de Cobre, mientras que para complejos de Rutenio se tiene muy poca información, por lo que parte de este desarrollo experimental podría aportar datos favorables a la generación de un nuevo mecanismo de polimerización con complejos de Rutenio^{II}.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- (1) Webster, O. *Science* **1991**, 251, 887.
- (2) Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Free-Radical Polymerization*; Pergamon: Oxford, U.K., 1995.
- (3) Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G. In *Applied Polymer Science*; Craver, C. D., Carraher, C. E., Jr., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, 2000; p 929.
- (4) *Controlled Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1998; Vol. 685.
- (5) *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 2000; Vol. 768.
- (6) Fischer, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1885.
- (7) Curran, D. P. *Synthesis* **1988**, 489.
- (8) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
- (9) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- (10) Matyjaszewski, K.; Wang, J. S. WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5,-763,548.
- (11) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.
- (12) Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules* **1995**, 28, 7970.
- (13) Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to Polymers*; Chapman and Hall: London, 1991, p. 78 ff, 2nd ed.; Elias, H.-G. *Macromolecules*; Plenum: New York, 1984, Part 1, p. 284 ff, 2nd ed.
- (14) Szwarc, M. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1998, 36, ix.
- (15) Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Macromol Rapid Commun* 1982, 3, 133.
- (16) (a) Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. U.S. Pat. 4581429; *Chem Abstr* 1985, 102, 221335q; (b) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* 1993, 26, 2987.
- (17) (a) Kazmaier, P. M.; Moffat, K. A.; Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Hamer, G. K. *Macromolecules* 1995, 28, 1841; Odell, P. G.; Veregin, R. P. N.; Michalak, L. M. *Macromolecules* 1997, 30, 2232, and references therein; (b) Bon, S. A. F.; Bosveld, M.; Klumperman, B.; German, A. L. *Macromolecules* 1997, 30, 324; (c) Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y. *ACS Symp Ser* 1997, 685, 180, and references therein; (d) Jousset, S.; Hammouch, S. O.; Catala, J.-M. *Macromolecules* 1997, 30, 6685, and references therein; (e) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)* 1997, 38, 729; (f) Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Malmstroem, E. E.; Trollsas, M.; Mecerreyes, D.; Moineau, G.; Dubois, P.; Jerome, J. *Macromolecules* 1998, 31, 213; (g) Li, I. Q.; Howell, B. A.; Dineen, M. T.; Kastl, P. E.; Lyons, J. W.; Meunier, D. M.; Smith, P. B.; Priddy, D. B. *Macromolecules* 1997, 30, 5195; (h) Puts, R. D.; Sogah, Y. *Macromolecules* 1996, 29, 3323; (i) Gabastone, L. L.; Armes, S. P.; Jackson, R. A. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)* 1997, 38, 750; (j) Lokaj, J.; Vlcek, P.; Kriz, J. *Macromolecules* 1997, 30, 7644; (k) Yoshida, E.; Okada, Y. *Macromolecules* 1998, 31, 1446; (l) Leduc, M. R.; Hawker, C. J.; Dao, J.; Frechet, J. M. J. *J Am Chem Soc* 1996, 118, 11111.

- (18) (a) Baumert, M.; Muelhaupt, R. *Macromol Rapid Commun* 1997, 18, 787; (b) Colombani, D.; Steenbock, M.; Klapper, M.; Muellen, K. *Macromol Rapid Commun* 1997, 18, 243; (c) Hoelderle, M.; Baumert, M.; Muelhaupt, R. *Macromolecules* 1997, 30, 3420; (d) Druliner, J. D. *J Phys Org Chem* 1995, 8, 316; (e) Wayland, B. B.; Basicckes, L.; Mukerjee, S.; Wei, M.; Fryd, M. *Macromolecules* 1997, 30, 8109; Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L. *J Am Chem Soc* 1994, 116, 7943; (f) Chung, T. C.; Janvikul, W.; Lu, H. L. *J Am Chem Soc* 1996, 118, 705.
- (19) (a) Otsu, T.; Tazaki, T.; Yoshioka, M. *Chem Express* 1990, 5, 801; (b) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1995, 28, 1721; (c) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J Am Chem Soc* 1995, 117, 5614; *Macromolecules* 1995, 28, 7901; (d) Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules* 1995, 28, 7970; (e) Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1998, 31, 4710, and references therein.
- (20) (a) Matyjaszewski, K. *J Macromol Sci Pure Appl Chem* 1997, A 34, 1785; (b) Haddleton, D. M.; Jasieczek, C. B.; Hannon, M. J.; Shooter, A. J. *Macromolecules* 1997, 30, 2190; (c) Jankova, K.; Chen, X.; Kops, J.; Batsberg, W. *Macromolecules* 1998, 31, 538; (d) Percec, V.; Kim, H.-J.; Barboiu, B. *Macromolecules* 1997, 30, 8526; (e) Ueda, J.; Matsuyama, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1998, 31, 557; (f) Granel, C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* 1996, 29, 8576; (g) Lecomte, P.; Drapier, I.; Dubois, P.; Teyssie, P.; Jerome, R. *Macromolecules* 1997, 30, 7631; Moineau, G.; Granel, C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* 1998, 31, 542; Moineau, G.; Dubois, P.; Jerome, R.; Senninger, T.; Teyssie, P. *Macromolecules* 1998, 31, 545.
- (21) (a) Matyjaszewski, K.; Kajiwarra, A. *Macromolecules* 1998, 31, 548; (b) MacLeod, P. J.; Veregin, R. P. G.; Odell, P. G.; Georges, M. K. *Macromolecules* 1998, 31, 530; (c) Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Kobatake, S.; Yamada, B. *Macromolecules* 1996, 29, 6393.
- (22) Fischer, H. *Macromolecules* 1997, 30, 5666.
- (23) Perkins, M. J. *J Chem Soc* 1964, 5932.
- (24) (a) Wagner, P. J.; Thomas, M. J.; Puchalski, A. E. *J Am Chem Soc* 1986, 108, 7739; (b) Walling, C. *J Am Chem Soc* 1988, 110, 6846; (c) Daikh, E.; Finke, R. G. *J Am Chem Soc* 1992, 114, 2939; (d) MacFaul, P. A.; Arens, I. W. C. E.; Ingold, K. U.; Wayner, D. D. M. *J Chem Soc Perkin Trans* 1997, 2, 135; (e) Bravo, A.; Bjorsvik, H.-R.; Fontana, F.; Liguori, L.; Minisci, F. *J Org Chem* 1997, 62, 1900. *J. POLYM. SCI. PART A: POLYM. CHEM.: VOL. 37* (1999) 3849; (f) Karatekin, E.; O'Shaughnessy, B.; Turro, N. *J Chem Phys* 1998, 108, 9577.
- (25) (a) Johnson, C. H. J.; Moad, G.; Solomon, D. H.; Spurling, T. H.; Vearing, D. *J. Aust J Chem* 1990, 43, 1215; (b) Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Miyamoto, T. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)* 1997, 38, 657; (c) Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1996, 29, 7661; (d) He, J.; Zhang, H.; Chen, J.; Yang, Y. *Macromolecules* 1997, 30, 8010.
- (26) Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Fukuda, T.; Goto, M.; Kobayashi, K.; Akaike, T. *Macromolecules* 1998, 31, 1064, and private communications.
- (27) For reviews of atom transfer methods in organic synthesis, see: (a) Curran, D. P. *Synthesis* 1988, 489. (b) Curran, D. P. In *Free Radicals in Synthesis and Biology*; Minisci, F., Ed.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 1989; p 37. (c) Curran, D. P. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K., 1991; Vol. 4, p 715.

- (28) Bellus, D. *Pure Appl. Chem.* **1985**,**57**, **1827**, and references cited therein.
- (29)(a) Nagashima, H.; Ozaki, N., Ishii, M.; Seki, K.; Wakamatsu, H.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **1993**, **58**, **464**. (b) Udding, J. H.; Tuij, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. *J. Org. Chem.* **1994**,**59**, **1993**. (c) Seijas, J.A.; Vazquez-Tato, M. P.; Castedo, L.; Estevez, R. J.; Onega, M. G.; Ruiz, M. *Tetrahedron* **1992**, **48** (9), **1637**.
- (30) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **1992**,**57**, **1682**.
- (31) Hayes, T. K.; Villani, R.; Weinreb, S. M. *J. Am. Chem. SOC.* **1988**,**110**, **5533**.
- (32) (a) Hirao, T.; Ohshiro, Y. *Synlett* **1990**, **217**. (b) Hirao, T.; Fujii, T.; Ohshiro, Y.; Ikeda, I. *J. Synth. Org. Chem. (Jpn.)* **1994**, **52** (3), **197**.
- (33) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K. *Chem. Rev.* **1994**, **94**, **519**, and references cited therein.
- (34) As a review, see: Webster, O. W. *Science* **1991**,**251**, **887**.
- (35) (a) Szwarc, M. *Nature* **1956**,**178**,**1169**. (b) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. J. *Am. Chem. SOC.* **1956**, **78**, **2656**.
- (36) (a) Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, **3**, **127**. (b) Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**,**3**, **133**.
- (37) Oka, M.; Tatemoto, M. *Contemporary Topics in Polymer Science*; Vol. 4, Plenum: New York, **1984**; p **763**.
- (38) Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. US. Patent **4581429**, **1986**.
- (39) Druliner, J. D. *Macromolecules* **1991**, **24**, **6079**.
- (40) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**,**26**, **2987**, **5316**.
- (41) (a) Mardare, D.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, **15**, **37**. (b) Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1994**,**27**,**638**. (c) Mardare, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1994**,**27**, **645**.
- (42) Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984**, **17**, **265**.
- (43) For recent reviews on living cationic polymerization, see: (a) Sawamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, **16**, **111**. (b) Kennedy, J. P.; Ivhn, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*; Hanser, Munich, **1992**. (c) Sawamoto, M. *Trends Polym. Sci.* **1993**,**1**, **111**.
- (44) Kamigaito, M.; Maeda, Y.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1993**,**26**, **2670**.
- (45) Matsumoto, H.; Nakano, T.; Nagai, Y. *Tetrahedron Lett.* **1973**,**51**, **5147**.
- (46) Matsumoto, H.; Nakano, T.; Takasu, K.; Nagai, Y. *J. Org. Chem.* **1978**,**43**, **1734**.
- (47) Bland, W. J.; Davis, R.; Durrant, J. L. A. *J. Organomet. Chem.* **1985**,**280**,**397**.
- (48) This work was presented in part at the **43rd** Symposium on Macromolecules, Society of Polymer Science, Fukuoka, Japan, Oct **1994**; Paper **12P2c31**.

(49) The polymerization was carried out under dry nitrogen in baked glass tubes equipped with a three-way stopcock. All reagents were used after ordinary purifications, and the toluene solvent was bubbled with dry nitrogen for more than 15 min immediately before use. A typical example is given below. The polymerization was initiated by adding, via dry syringes, solutions of MeAl(ODBP)Z (0.20 mL) and RuC12-(PPh)₃ (1.0 mL) in toluene sequentially in this order, into a mixture (1.3 mL) of MMA (0.54 mL), n-heptane (0.16 mL), and CCl₄ (0.0048 mL) in toluene at 25 °C; thus the total volume of the reaction mixture was 2.5 mL. Immediately after mixing, the solution was placed in a water bath kept at 60 °C. In predetermined intervals, the polymerization was terminated by cooling the reaction mixtures to -78 °C and adding methanol (0.50 mL). Monomer conversion was determined from the concentration of residual monomer measured by gas chromatography with n-heptane as an internal standard. The quenched reaction solutions were diluted with toluene (ca. 20 mL), washed successively with dilute hydrochloric acid and water, and evaporated to dryness to give the products, which were subsequently vacuum dried overnight.

(50) The M_w , M_n , and MWD of the polymers were determined by size-exclusion chromatography in chloroform with a calibration based on poly(MMA) standard samples (Polymer Laboratories; M_w = 630-220 000; M_w/M_n = 1.06-1.22).

(51) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745

(52) Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **26** (2001) 337-377.

(53) K. Matyjaszewski, et al, *Macromolecules*, 1998, *31*, 1527-1534.

(54) V. Coessens, et al, *Prog. Polym. Sci.* **26** (2001) 337-377.

(55) R. Le Lagadec, et al, *J Organomet. Chem.*, **689** (25), 4820-4832 (2004).

(56) (a) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Polym. Prepr. Jpn.* **1994**, *43*, 1792-1793. (b) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.

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

(58) Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. In *Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series 768; American Chemical Society: Washington, DC, 2000; Chapter 12, pp 168-181.

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

(60) Fuji, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Polym. Prepr. Jpn.* **1999**, *48*, 1123-1124; *Macromolecules*, submitted for publication.

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

(62) Hamasaki, S.; Sawauchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, submitted for publication.

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

(64) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5825-5829.

(65) Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 538-540.

(66) Simal, F.; Sebillé, S.; Hallet, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Macromol. Symp.* **2000**, *161*, 73-85.

- (67) Simal, F.; Jan, D.; Demonceau, A.; Noels, A. F. In *Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series 768; American Chemical Society: Washington,DC, 2000; Chapter 16, pp 223-233.
- (68) Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5689-5693.
- (69) Bielawski, C. W.; Louie, J.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12872-12873.
- (70) Simal, F.; Sebille, S.; Demonceau, A.; Noels, A. F.; Nun˜ez, R.; Abad, M.; Teixidor, F.; Vin˜as, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5347-5351.
- (71) del Rıo, I.; van Koten, G.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Organometallics* **2000**, *19*, 361-364.
- (72) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- (73) Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1070.
- (74) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15445.
- (75) Kotani, Y.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6979.
- (76) Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 538.
- (77) Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3820.
- (78) Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5689.
- (79) Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6461.
- (80) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- (81) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
- (82) Patten, T. E.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K. *Science* **1996**, *272*, 866.
- (83) Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7970.
- (84) Haddleton, D. M.; Jasieczek, C. B.; Hannon, M. J.; Shooter, A. J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2190.
- (85) Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 305.
- (86) Granel, C.; Dubois, Ph.; J erome, R.; Teyssie, Ph. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
- (87) Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2249.
- (88) Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6576.
- (89) Uegaki, H.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 3003.
- (90) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507.
- (91) Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161.
- (92) Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6877.
- (93) Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3543.

- (94) Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M. *Macromolecules* **1996**, *28*, 3665.
- (95) Moineau, G.; Granel, C.; Dubois, Ph.; Jerome, R.; Teyssie, Ph. *Macromolecules* **1998**, *31*, 542.
- (96) Petrucci, M. G. L.; Lehuis, A.-M.; Kakkar, A. K. *Organometallics* **1998**, *17*, 4966.
- (97) Lecomte, Ph.; Drapier, I.; Dubois, Ph.; Teyssie, Ph.; Jerome, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 542.
- (98) Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
- (99) Brandts, J. A. M.; van de Geijn, P.; van Faassen, E. E.; Boersma, J.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 246.
- (100) Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4710.
- (101) Bamford, C. H. In *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*; Jenkins, A. D.; Ledwith, A., Eds.; *Macromolecules*, Vol. 28, No. 23, 1995 Wiley: London, **1954**; p 52.
- (102) Peat, I. R.; Reynolds, W. P. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *14*, 1359.
- (103) (a) Wang, J. S.; Warin, R.; Jerome, R.; Teyssie, Ph. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5984. (b) Baumgarten, J. L.; Muller, A. H. E.; Hoen-Esch, T. E. *Macromolecules* **1991**, *24*, 353.
- (104) (a) Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Wakamatsu, H.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 464. (b) Udding, J. H.; Tuijpp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1993. (c) Seijas, J.A.; Vazquez-Tato, M. P.; Castedo, L.; Estevez, R. J.; Onega, M. G.; Ruiz, M. *Tetrahedron* **1992**, *48* (9), 1637.
- (105) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1682.
- (106) (a) Dane, W. C. In *Methods in Free Radical Chemistry*, Huyser, E. L. S., Ed.; Dekker: New York, **1974**; Vol. 5, p 1. (b) Poutsma, M. In *Free Radicals*; Kochi, J. K., Ed.; Wiley: New York, **1973**; Vol. 2, p 113.
- (107) For reviews of atom transfer methods in organic synthesis, see: (a) Curran, D. P. *Synthesis* **1988**, 489. (b) Curran, D. P. In *Free Radicals in Synthesis and Biology*; Minisci, F., Ed.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, **1989**; p 37. (c) Curran, D. P. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost, B. M.; Fleming, I., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K., **1991**; Vol. 4, p715.
- (108) R. A. Zelanka, M. C. Barid, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063.
- (109) S. Fernandez, M. Pfeffer, V. Ritleng, C. Sirlin, *Organometallics* **1999**, *18*, 2390.