



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“Polimerización de Acetato de Vinilo Catalizada por Complejos
Ciclometalados de Rutenio (II) que Contienen Ligantes Lábilés”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JESSICA OLVERA MANCILLA

TUTOR: DRA. LARISSA ALEXANDROVA

Instituto de Investigaciones en Materiales-IIM

México, D.F., Mayo 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Larissa Alexandrova por toda la asesoría brindada para la realización de esta tesis.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por el préstamo de sus servicios como equipos, biblioteca e instalaciones. Así como la beca que me otorgó con el Proyecto CONDUMEX 45-04 para finalizar la tesis.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo para presentar este trabajo en el Congreso de la Sociedad Química de México, Riviera Maya, Cancún 2010.

Al M. en C. Salvador López Morales, IIM-UNAM, por su colaboración en los análisis de GPC.

Al I. Q. Gerardo Cedillo Valverde, IIM-UNAM, por su ayuda en los análisis de RMN.

A la Q. María de los Ángeles Peña González, IQ-UNAM, por su colaboración en los análisis e interpretación de RMN.

A mi Comité Tutor los Dres. David Morales Morales y Eduardo Vivaldo Lima por su asesoría en la realización de este trabajo.

A mis Sinodales por sus consejos en la escritura de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico dado para la realización de esta tesis (165786).

Así como a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de ella.

Este trabajo se lo dedico a mis padres y hermanos, a Diego y a Alma.

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Congresos

Olvera-Mancilla Jessica, Le Lagadec Ronan, Alexandrova Larissa. "Polymerization of Vinyl Acetate Catalyzed by Cyclometalated Ru (II) Compounds". 45º Congreso Mexicano de Química, 18-22 de Septiembre 2010. Riviera Maya, Quintana Roo, México.

Olvera-Mancilla Jessica, Alquisira-Palacios Joaquín, Morales-Morales David, Ronan Le Lagadec, Alexandrova Larissa. "Polymerization of Vinyl Acetate Catalyzed by Cyclometalated Ruthenium (II) Complexes Using Conventional Heating and Microwave Irradiation." International Conference on Polymers and Advanced Materials, "POLYMAT", 13-17 de Octubre 2013. Huatulco, Oaxaca, México.

Olvera Mancilla Jessica, Alexandrova Larissa. Polimerización de Acetato de Vinilo Catalizada por Complejos Ciclometalados de Ru (II). QuimiUNAM, Noviembre 2010, Ciudad Universitaria, Distrito Federal, México.

Olvera Mancilla Jessica, Alexandrova Larissa. Polymerization of Vinyl Acetate Catalyzed by Cyclometalated Ru (II) Compound with Labil Ligands. QuimiUNAM, Noviembre 2011, Ciudad Universitaria, Distrito Federal, México.

Artículos

Olvera-Mancilla Jessica, Le Lagadec Ronan, Alexandrova Larissa. Polymerization of Vinyl Acetate Catalyzed by Cyclometalated Ru (II) Compounds. *Polymer Preprints* **2010**, *51*, 557-558.

Olvera-Mancilla Jessica, López-Morales Salvador, Palacios-Alquisira Joaquín, Morales-Morales David, Le Lagadec Ronan, Alexandrova Larissa. Thermal and microwave assisted polymerization of vinyl acetate catalyzed by cyclometalated ruthenium (II) complexes. *Polymer* **2014**, *55*, 1656-1665.

Abreviaturas y Símbolos

CRP	Polimerización radicalica controlada
LRP	Polimerización radicalica viviente
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo
NMP	Polimerización mediada por nitróxidos
RAFT	Transferencia de cadena por adición fragmentación
M_n	Promedio en número de peso molecular
M_w	Promedio en peso de peso molecular
M_w/M_n	Índice de polidispersidad
\bar{D}	Dispersidad de masa molecular
RMN- H^1	Resonancia magnética nuclear de protón
GPC	Cromatografía de permeación en gel
GC	Cromatografía de gases
VAc	Acetato de vinilo
St	Estireno
BA	Acrilato de butilo
MMA	Metacrilato de metilo
HEMA	Metacrilato de 2-Hidroxietilo
DMBA	<i>N, N'</i> -dimetilbencilamina
phpy	2-fenilpiridina
MeCN	Acetonitrilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	<i>N, N'</i> -dimetilformamida
py	Piridina
phen	Fenantrolina
<i>t</i> -Bu ₂ -bipy	4,4'-di- <i>tert</i> -butil-2,2'-dipiridil
ATRA	Adición radicalica por transferencia de átomo
MW	Microondas
CH	Calentamiento convencional
R-X	Halogenuro de alquilo
CCl ₄	Tetracloruro de carbono
CCl ₃ Br	Bromotricloro metano
EB \bar{B}	2-etilbromoisobutirato
Al(O \bar{i} -Pr) ₃	Isopropóxido de aluminio
AIBN	2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo)
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
X-Y	Telógeno
ppm	Partes por millón
δ	Desplazamiento químico
ϵ	Constante dieléctrica

ÍNDICE

Contenido	Página
Abreviaturas y símbolos	i
Índice	ii
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas	viii
Índice de Gráficas	x
Resumen	xii
Abstract	xiii
Introducción	1
1. Capítulo 1. Antecedentes.	5
1.1 Polimerización convencional por radicales libres	6
1.2 Polimerización iónica	9
1.2.1 Polimerización catiónica	9
1.2.2 Polimerización aniónica	13
1.3 Polimerización “viviente”	14
1.4 Polimerización radicalica controlada/“viviente” (CRP)	15
1.5 Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)	17
1.5.1 Complejos organometálicos	22
1.5.1.1 Rutenio	22
1.5.1.2 Complejos ciclometalados de Ru (II)	24
1.6 Acetato de vinilo (VAc)	25

1.7	Poliacetato de vinilo p(VAc)	25
1.7.1	Polimerización de VAc vía CRP	28
1.8	Breve historia de las microondas (MW)	31
1.8.1	Origen del efecto de microondas	31
1.8.2	Efecto de las microondas en las reacciones químicas	33
1.8.3	Consideraciones de efectos no-térmicos o “específicos” de las microondas	38
1.8.4	Polimerización asistida con microondas	41
2.	Capítulo 2. Hipótesis y Objetivos	44
2.1	Hipótesis	45
2.2	Objetivos	46
2.2.1	Objetivo General	46
2.2.2	Objetivos Particulares	46
3.	Capítulo 3. Procedimiento Experimental	47
3.1	Materiales	48
3.2	Síntesis y caracterización de los complejos ciclometalados de rutenio (II)	48
3.2.1	Síntesis de los complejos de rutenio sintetizados en 4 pasos (1 y 5)	49
3.2.2	Síntesis de los complejos de rutenio sintetizados en 3 pasos (2, 3 y 6)	51
3.2.3	Síntesis de los complejos de rutenio sintetizados en 2 pasos (4, 7 y 8)	52
3.2.4	Síntesis del complejo de rutenio sintetizado en tres pasos, utilizando como precursor dímero con anillo sustituido (9 y 10)	54
3.3	Procedimiento general para la polimerización de VAc bajo calentamiento convencional e irradiación con	55

	microondas	
3.3.1	Procedimiento general para la polimerización de VAc en presencia de 10 equivalente de moléculas pequeñas	56
3.4	Experimentos de extensión de cadena	56
3.5	Síntesis y caracterización de p(VAc-co-MMA)	57
3.6	Procedimiento general de ATRA de CCl ₄ y CCl ₃ Br para VAc. Síntesis y caracterización	57
3.7	Caracterización e instrumentación	58
4.	Capítulo 4. Análisis y Discusión de Resultados	60
4.1	Observaciones generales y comparación de los complejos	61
4.2	Polimerización mediada con el complejo 4 bajo calentamiento convencional	70
4.2.1	Análisis de los grupos terminales en la polimerización llevada en masa bajo CH	72
4.2.2	Polimerización mediada con el complejo 4 en DMSO bajo calentamiento convencional	74
4.2.3	Análisis de los grupos terminales y extensión de cadena en la polimerización llevada en DMSO bajo CH	77
4.3	Polimerización asistida por microondas	81
4.3.1	Análisis de los grupos terminales y extensión de cadena de pVAc en la polimerización llevada en DMSO por irradiación con microondas	86
4.4	Consideraciones mecanísticas para la polimerización en DMSO	88
4.4.1	Polimerización por radicales libres de VAc bajo CH y MW	88
4.4.2	Estudios de NMR H ¹ del catalizador 4 en DMSO-d ₆ bajo CH y MW	89
4.4.3	Efecto de agregar catalizador 4 al sistema de polimerización	93

		Índice
4.4.4	Presencia de metales cero-valentes como agentes reductores	94
4.5	Influencia de una molécula coordinante en la polimerización de VAc	98
4.6	Identificación de un sistema de polimerización radicalico	103
4.6.1	Metodología de radical estable utilizando TEMPO	103
4.6.2	Metodología de radical estable utilizando DPPH	104
4.7	ATRA a VAc catalizada por el complejo 4	105
4.8	Polimerización de MMA mediada por el complejo 4 utilizando calentamiento convencional	107
4.8.1	Síntesis de p(VAc-co-MMA) utilizando calentamiento convencional e irradiación con microondas	109
5.	Conclusiones	111
6.	Referencias	115
	Artículos	122

ÍNDICE DE FIGURAS

	Figura	Página
1.1.1	Promedio en número de peso molecular contra conversión para polimerización convencional por radicales libres	9
1.2.1.1	Esquema general de iniciación en polimerización catiónica	10
1.2.2.1	Esquema general de iniciación en polimerización aniónica	13
1.3.1	$\ln[M]_0/[M]_n$ contra tiempo y M_n contra conversión en una polimerización “viviente”	15
1.3.2	M_w/M_n contra conversión en una polimerización “viviente”	15
1.4.1	Esquema general para polimerizaciones radicáticas controladas	17
1.5.1	Esquema de la reacción de adición radicática por transferencia de átomo (ATRA)	18
1.5.2	Reacción de Adición de Kharasch	18
1.5.3	Esquema general de ATRP catalizada por metales de transición	19
1.5.4.	Representación del equilibrio de transferencia de átomo por proceso redox	21
1.5.1.1.1	Complejos de rutenio utilizados en ATRP	23
1.5.1.2.1	Complejos ciclometalados de Ru (II)	24
1.7.1	Transferencia de VAc al grupo metilo	26
1.7.2	Síntesis de pVAc por radicales libres	27
1.7.1.1.	Reacción de pVAc desplazada a especies durmientes	29
1.7.1.2	Compuestos utilizados en la técnica RAFT	29
1.7.1.3.	Polimerización radicática de VAc mediada-organometálicamente	30

1.8.2.1	Esquema de calentamiento por microondas	33
1.8.3.1	Reacción 1 control cinético, reacción 2 control termodinámico	40
3.2.3.1.	Síntesis de compuestos con mercurio 1 y 2	49
4.1.1	Estructuras de los complejos ciclometalados de Ru (II)	63
4.1.2	Mecanismo de telomerización con iniciación redox	69
4.2.1.1	NMR H ¹ de pVAc (en CDCl ₃) obtenido con 4 a 70 °C en masa. [VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[CCl ₄] ₀ = 200/1/1/1. Conversión 23 %; M _{n,GPC} = 6,500, M _w /M _n = 1.6.	73
4.2.3.1	NMR H ¹ de pVAc (en CDCl ₃) obtenido con 4 a 70 °C. DMSO 50/50 v/v, [VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[CCl ₄] ₀ = 100/1/1/1. Conversión 25 %; M _{n,GPC} = 2,400, M _w /M _n = 2.5	78
4.3.1.1	NMR H ¹ de pVAc (en CDCl ₃) obtenido con 4 a 70 °C en MW (100 W). DMSO (50/50 v/v), relación molar inicial: [VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[CCl ₄] ₀ = 200/1/1/1. Conversión 10 %; M _{n,GPC} = 2,100, M _w /M _n = 2.0	86
4.4.2.1a	NMR H ¹ en CDCl ₃ del complejo 4 . Temperatura ambiente	90
4.4.2.1b	NMR H ¹ , complejo 4 + DMSO-d ₆ . T ₀ . CH, 70 °C	91
4.4.2.1c	NMR H ¹ , complejo 4 + DMSO-d ₆ . T ₁ = 30 min. CH, 70 °C	91
4.4.2.1d	NMR H ¹ , complejo 4 + DMSO-d ₆ . T ₀ . MW, 100 W, 70 °C	92
4.4.2.1e	NMR H ¹ , complejo 4 + DMSO-d ₆ . T ₁ = 2 min. MW, 70 °C	92
4.4.2.2	Reacción del complejo 4 con DMSO	93
4.4.4.1	Mecanismo general de Ru/CCl ₄ en presencia de un metal	95
4.5.1	Sustitución parcial de un MeCN por un arreglo de η ⁶ -C ₆ H ₆ a η ⁴ -C ₆ H ₆ en el complejo 4	101
4.6.1.1	Reacción del radical del polímero con TEMPO	103
4.6.2.1	UV-vis del sistema [Ru ^{II}] ₀ /[CCl ₄] ₀ /[DPPH] ₀ = 1/1/2 en DMSO	104
4.7.1	NMR H ¹ del aducto CCl ₃ -VAc-Br (en DMSO-d ₆)	106

ÍNDICE DE TABLAS

	Tabla	Página
1.8.2.1	Constante dieléctrica (ϵ_s), pérdida dieléctrica (ϵ'') y $\tan(\delta)$ de algunos disolventes	36
1.8.2.2	Punto de ebullición de algunos disolventes polares bajo irradiación de microondas en la ausencia o presencia de un regulador de nucleación	38
4.1.1	Polimerización de VAc mediada por 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 en diferentes disolventes bajo calentamiento convencional	64
4.1.2	Desplazamientos químicos de arenos sustituidos	67
4.2.2.1	Polimerización de VAc mediada por 4 en DMSO (50/50 v/v) a 70 °C con CCl_4 utilizando diferentes relaciones molares iniciales en la mezcla de reacción	74
4.2.3.1	Extensión de cadena de pVAc	80
4.3.1	Polimerización asistida por microondas de VAc con los catalizadores 4, 7 y 8 en diferentes disolventes	82
4.4.1.1	Polimerización por radicales libres de VAc (AIBN 0.2 %) en anisol y DMSO usando CH y MW	89
4.4.3.1	Efecto de agregar catalizador 4 al sistema de polimerización	94
4.4.4.1	Polimerización de VAc en masa a 70 °C con CH. Relación molar: $[\text{VAc}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0$; 200/1/1/1; $[\text{Mg}^0]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0 = 1.5$	95
4.4.4.2	Polimerización de VAc en DMSO 50/50 v/v a 70 °C con CH. $[\text{VAc}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0$; 200/0.2/1/1; $[\text{Mg}^0]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0 = 0.2$	96

4.4.4.3	Polimerización de VAc en DMSO 50/50 v/v con CH a 70 °C. $[VAc]_0/[CCl_4]_0$; 200/1; $[Mg^0]_0/[CCl_4]_0 = 1.5$. Sin complejo de Ru (II)	96
4.4.4.4	Polimerización de VAc en DMSO 50/50 v/v con CH a 70 °C. $[VAc]_0/[CCl_4]_0$; 200:1. $[M^0]_0/[CCl_4]_0 = 1.5$	97
4.5.1	Efecto de la molécula coordinante (MC) en la polimerización de VAc con 4 , 6 y 8 con CH a 70 °C. ^a $[VAc]_0/[Ru]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1$, 50 °C; ^b con MW de 100 W, 70 °C, $[VAc]_0/[Ru]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1$	99
4.5.2	Efecto en la conversión en presencia de 10 eq. de MeCN en la polimerización de VAc con 4 utilizando diferentes iniciadores con CH a 70 °C, $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[Iniciador]_0 = 200/1/1/1$	102
4.7.1	ATRA a VAc catalizada por el complejo 4 Condiciones: 70 °C, $[4]_0/[VAc]_0 = 1/200$, VAc/RX = 50/50	105
4.8.1	Polimerización de MMA. Relación molar $[MMA]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$, 70 °C bajo CH. Disolvente 50/50 v/v. * Polimerización llevada a 60 °C	108
4.8.1.1	Síntesis de p(VAc-co-MMA), utilizando relación molar: $[MMA]_0/[4]_0/[Al]_0/[pVAc]_0 = 200/1/1/1.5$, a 70 °C bajo calentamiento convencional e irradiación con microondas	110

ÍNDICE DE GRÁFICAS

	Gráfica	Página
4.2.1	Cinética de polimerización de VAc mediada por 4 a 70 °C en anisol (50/50 v/v), relaciones molares iniciales de (a) $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ (b) $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/0.5/1/1$ y (c) $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/2$	70
4.2.2	M_n y M_w/M_n de pVAc obtenido con 4 a 70 °C en Anisol (50/50 v/v) con relaciones molares iniciales de (a) $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$, (b) $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/0.5/1/1$ y (c) $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/2$	71
4.2.3	Trazas de pVAc vistas en GPC obtenidas con 4 a 70 °C en anisol (50/50 v/v) con relaciones molares Iniciales de $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$	72
4.2.2.1	Cinética de la polimerización de VAc mediada por 4 a 70 °C en DMSO (50/50 v/v;), relación molar inicial: $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$	75
4.2.2.2	M_n , M_w/M_n de pVAc obtenido con 4 a 70 °C en DMSO (50/50 v/v), relación molar inicial: $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$	76
4.2.2.3	Trazas de pVAc vistas en GPC obtenidas con 4 a 70 °C en DMSO (50/50 v/v), relación molar inicial: $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$	77
4.2.3.2	Trazas de pVAc vistas en GPC del macroiniciador pVAc y polímero obtenido por extensión de cadena a 70 °C bajo CH. DMSO 50/50 v/v; (macroiniciador $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 100/1/1/1$ y polímero $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[pVAc]_0 = 200/1/1/\sim 1.5$)	80

4.3.1	Cinética de polimerización de VAc en DMSO (50/50 v/v) catalizada por 4 a 70 °C bajo MW [VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[CCl ₄] ₀ = 200/1/1/1; (A) 100 W y (B) 500 W	83
4.3.2	M _n , M _w /M _n de pVAc obtenido con 4 en DMSO (50/50 v/v) a 70 °C bajo irradiación con MW; [VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[CCl ₄] ₀ = 200/1/1/1 (A) 100 W y (B) 500 W	84
4.3.3	Trazas de pVAc vistas en GPC obtenidas con 4 en DMSO (50/50 v/v) a 70 °C bajo MW; [VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[CCl ₄] ₀ = 200/1/1/1 (A) 100 W y (B) 500 W.	85
4.3.1.2	Trazas del macroiniciador pVAc y polímero vistos en GPC obtenidos bajo MW. DMSO 50/50 v/v a 70 °C, 100 W. (macroiniciador, [VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[CCl ₄] ₀ = 200/1/1/1; polímero [VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[pVAc] ₀ = 200/1/1/~1.5)	87
4.5.1	Cinética de la polimerización de VAc mediada por 4 en masa con la relación molar [VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[CCl ₄] ₀ = 200/1/1/1 en presencia de 10 eq. MeCN a 70 y 50 °C	101

RESUMEN

La polimerización de acetato de vinilo (VAc) fue mediada con 10 diferentes complejos ciclometalados de Ru (II), se usaron como iniciadores diferentes halogenuros de alquilo y se obtuvo polímero únicamente con CCl_4 . Se llevaron a cabo las polimerizaciones en masa y en disolución con diferentes disolventes, bajo calentamiento convencional e irradiación con microondas. Las polimerizaciones que se hicieron con calentamiento convencional son dependientes del disolvente usado y las conversiones obtenidas son bajas, además no se tiene control en el peso molecular. Sin embargo, la polimerización llevada en DMSO y mediada por el complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ mostró dependencia de los pesos moleculares con la conversión. Por otro lado, este mismo complejo fue el único activo bajo irradiación con microondas de todos los que se probaron con ésta fuente de energía. Las polimerizaciones en disolución de DMSO asistidas con microondas fueron mucho más rápidas que las polimerizaciones llevadas bajo calentamiento convencional, manteniendo un incremento del peso molecular con la conversión. Se realizaron experimentos de extensión de cadena, éstos fueron exitosos bajo las dos fuentes de energía usadas, calentamiento convencional e irradiación con microondas. Con estos experimentos de extensión de cadena se confirma la participación del mecanismo de ATRP. Se hicieron algunos estudios mecanísticos, estos estudios mostraron la importancia de la presencia de un ligante lábil (benceno), incrementando la actividad catalítica con la propuesta de la formación de un complejo de rutenio más activo en presencia de DMSO. También este mismo complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ es activo en la reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA) del polihalogenuro CCl_3Br al VAc, se obtiene el aducto con alto rendimiento.

ABSTRACT

Polymerization of vinyl acetate (VAc) was carried out with 10 different cyclometalated ruthenium (II) complexes, we used different alkyl halides as initiators but the polymerization of VAc was observed only when CCl_4 was used as initiator. The polymerizations were carried out in bulk and various solvents, under conventional heating and microwave irradiation. The thermopolymerizations were solvent-dependent and proceeded to limited conversions without control. Only the polymerization in DMSO mediated by $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ showed dependence of the molecular weights on conversion. Besides, this complex was the only one active under microwave irradiation. The microwave assisted polymerization in DMSO was much faster, maintaining an increase of the molecular weights with conversion. The chain extensions were quite successful under both conventional heating and microwave irradiation, confirming the participation of ATRP mechanism. Mechanistic studies demonstrated the importance of the presence of a labile benzene ligand to increase the catalytic activity of the ruthenium complexes in presence of DMSO. The same complex, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})]\text{PF}_6$, was active in atom transfer radical addition of CCl_3Br to VAc substrate providing the adduct in high yield.

INTRODUCCIÓN

El acetato de vinilo (VAc) es un importante monómero industrial que se usa para la producción de poli(alcoholes vinílicos), éstos son polímeros hidrofílicos biodegradables y biocompatibles; tienen alta adhesión, baja tensión superficial y alta fuerza mecánica. Se han encontrado amplias aplicaciones para estos polímeros en diversas áreas como fibras, adhesivos, emulsificantes e hidrogeles. El VAc puede ser polimerizado exclusivamente vía mecanismo de radicales libres y la polimerización “viviente” puede ser considerada usando metodologías de polimerización radicalica controlada/“viviente” (CRP), este tipo de polimerización se basa en el equilibrio reversible entre radicales en crecimiento y especies controladoras. Sin embargo, la CRP de VAc no es una tarea ordinaria, el grupo acetoxi es un donador de electrones y un sustituyente pobremente conjugado, por lo tanto un radical derivado de este monómero es altamente reactivo y puede formar enlaces fuertes en los grupos terminales, haciendo difícil el balance reversible entre los radicales en crecimiento y las especies controladoras, que es la base de la CRP. Adicionalmente, la polimerización radicalica de VAc tiene una fuerte tendencia a ir por reacciones laterales, particularmente de transferencia de cadena. Hay un remarcable progreso en CRP permitiendo la síntesis de una amplia variedad de estructuras poliméricas bien definidas; sin embargo, el número de reportes en polimerizaciones controladas de VAc es muy limitado y muchos de ellos involucra procesos de transferencia de cadena degenerativa. También, la CRP de VAc se ha llevado por la técnica RAFT usando agentes ditiocarbamatos y xantatos, obteniendo mejor control cuando la polimerización es mediada por xantatos (MADIX). El VAc también ha sido polimerizado de forma controlada a través de la transferencia con Iodo y también mediando la polimerización con complejos de antimonio. Recientemente, la polimerización radicalica mediada con cobalto se ha extendido a la polimerización de VAc. Dependiendo de las condiciones de reacción, el sistema con cobalto puede operar predominantemente a través del mecanismo de transferencia degenerativa de

cadena o a través de la terminación reversible del crecimiento de cadena de pVAc (polimerización radicalica mediada por compuestos organometálicos, OMRP). En ambos casos la polimerización procede en una manera controlada, teniendo mejor control por condiciones OMRP. Más recientemente se reportó otro ejemplo de polimerización controlada de VAc vía mecanismo OMRP usando complejos de vanadio y manganeso. Por otro lado, la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) permanece como uno de los métodos más versátiles y efectivos de la CRP. El mecanismo clásico de ATRP consiste en la ruptura homolítica reversible del enlace terminal C-X de la especie controladora a través de la abstracción del átomo de halógeno por el catalizador organometálico, resultando en la especie radicalica en crecimiento y el complejo en el estado de oxidación más alto (Esquema 1). En el caso de la ATRP del VAc, el enlace C-X derivado del monómero con el halógeno es muy fuerte y los sistemas catalíticos tradicionales, los cuales trabajan de manera efectiva con monómeros conjugados resultan ser muy suaves para esta activación. Sin embargo, la posibilidad de la ATRP del VAc fue demostrada por M. Sawamoto usando un complejo dinuclear de hierro(I), $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$, en conjunto con un iniciador de iodo. La polimerización procede principalmente vía la activación reversible del enlace terminal relativamente débil C-I por el catalizador; pero el proceso de transferencia degenerativa de cadena también impacta en el control de la polimerización. Más tarde se reportó, un mejor sistema para controlar la polimerización de VAc, este sistema se basa en el complejo dinuclear de manganeso $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ y un iniciador con iodo; sin embargo, la polimerización fue controlada principalmente por la transferencia degenerativa de cadena más que por la activación reversible del catalizador metálico.

No se han encontrado reportes en la literatura de la polimerización de VAc con los catalizadores más utilizados basados en cobre y rutenio. Por otro lado, a pesar de que complejos de rutenio (II), siendo los más activos en la reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA), no se han encontrado ejemplos de su uso en reacciones de ATRA para VAc.

Es importante mencionar que en general todos los tipos de reacciones químicas llevadas térmicamente pueden ser aceleradas por microondas, el uso de irradiación con microondas usualmente permite aumentar la velocidad de polimerización y obtener rendimientos mayores en tiempos cortos de reacción.

Este trabajo se enfoca en la técnica de ATRP para la polimerización de VAc, promovida por una serie de complejos ciclotmetalados de Rutenio(II) que presentan ligantes lábiles como acetonitrilo y benceno, bajo varias condiciones de reacción usando calentamiento convencional e irradiación con microondas. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en diferentes disolventes utilizando CCl_4 como iniciador. El catalizador más activo en la polimerización de VAc, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})]\text{PF}_6$, también fue capaz de promover la ATRA de VAc con el polihalogenuro de alquilo CCl_3Br .

Descripción del contenido de los capítulos presentes en el desarrollo del trabajo:

Capítulo 1. Antecedentes

En este capítulo se presenta información general sobre polimerización a través de radicales libres y iones; además, de polimerización radicalica controlada/“viviente” (CRP), en donde se incluye la técnica usada en este trabajo (ATRP). Se da información básica sobre el VAc y el pVAc, también se presentan antecedentes sobre la obtención de pVAc vía CRP. Debido a que se usó irradiación con microondas para la polimerización de VAc, se presentan antecedentes sobre su uso en reacciones químicas y se trata de explicar la importancia de esta fuente de energía en la síntesis de polímeros.

Capítulo 2. Hipótesis y Objetivos

Se plantea la hipótesis y las expectativas del trabajo realizado.

Capítulo 3. Procedimiento Experimental

Se explican las técnicas experimentales usadas para la síntesis y caracterización de los complejos ciclometalados y de los polímeros obtenidos; además, se da una breve explicación de las características de los equipos que se usaron.

Capítulo 4. Análisis y Discusión de Resultados

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos del trabajo desarrollado a través de las diferentes técnicas empleadas como GPC, ésta técnica nos arroja resultados sobre el peso molecular y dispersidad de masa molecular de los polímeros sintetizados. La NMR H^1 nos ayudó a presenciar los grupos terminales de los polímeros con bajo peso molecular; además, con la ayuda de esta técnica se pudo corroborar la salida del ligante lábil (benceno), en el complejo $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(C_6H_4-2-CH_2NMe_2)(MeCN)]PF_6$ en presencia de DMSO. Así como caracterizar el aducto formado a través de la reacción de ATRA de VAc con el polihalogenuro CCl_3Br . En éste capítulo también se encuentran experimentos alternos para mejorar la polimerización de VAc como es el caso de aumentar complejo de rutenio una vez terminado el tiempo máximo de reacción; también se muestran resultados obtenidos cuando agregamos metales cero-valentes en los sistemas de polimerización. Se explica la influencia de una molécula coordinante (MeCN) en la polimerización de VAc. También se encuentra como se comprobó el carácter radicalico de todos los sistemas de polimerización mostrados, metodología con TEMPO y DPPH.

Capítulo 5. Conclusiones

Se pretende dar un análisis concluyente con base en los análisis de los resultados obtenidos. En este capítulo también se presenta brevemente la contribución científica de este trabajo y el trabajo a futuro.

Capítulo 1

Antecedentes

Capítulo 1. Antecedentes

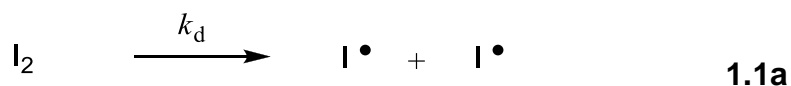
1.1. Polimerización Convencional por Radicales Libres [1, 2]

Desde el punto de vista industrial, una de las mayores virtudes de la polimerización radicalica es que se puede llevar a cabo bajo condiciones poco exigentes, pues son tolerantes a trazas de impurezas, en contraste con la polimerización iónica o de coordinación. Una consecuencia de esto es que se pueden obtener polímeros con alto peso molecular en presencia del estabilizador o de disolventes que no están rigurosamente secos o puros. La polimerización radicalica es un proceso en cadena que puede ser conducido en medio acuoso.

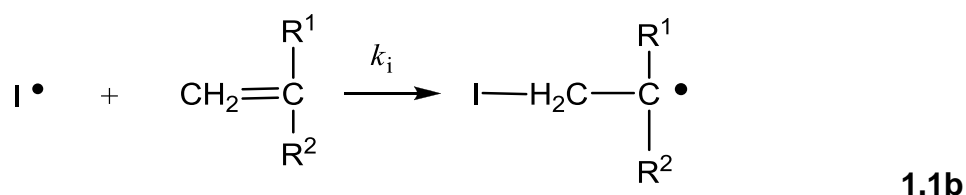
Esta aparente simplicidad de la polimerización radicalica ha permitido que la técnica continúe siendo adoptada ampliamente para síntesis de polímeros en escala industrial y en escala de laboratorio.

El mecanismo de la polimerización por radicales libres, consiste de una secuencia de tres etapas principales llamadas: iniciación, propagación y terminación.

La etapa de iniciación es definida como la serie de reacciones que comienza por la generación de radicales primarios (Ecuación 1.1a) y culmina en la adición del doble enlace carbono-carbono del monómero a uno de los radicales formados para producir la especie iniciadora de la cadena (Ecuación 1.1b).

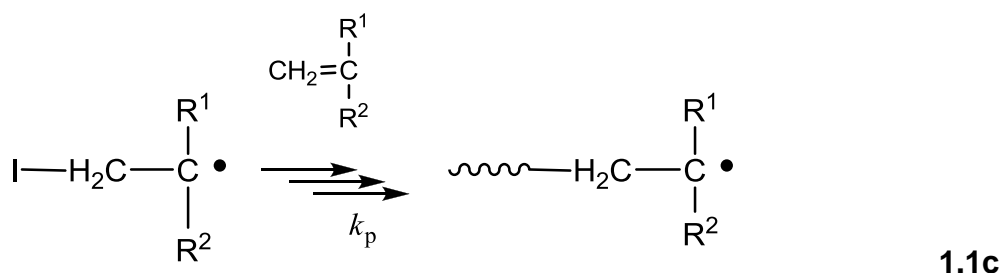


k_d en 1.1a es la constante de velocidad de disociación del iniciador. Los valores típicos de k_d varían en el intervalo de $10^{-4} - 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ dependiendo del tipo de iniciador y de la temperatura de polimerización.



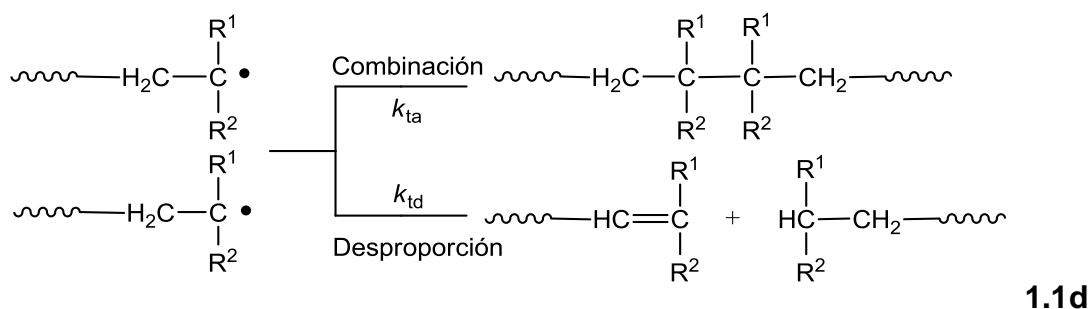
k_i en 1.1b es la constante de velocidad de la iniciación. En la mayoría de las polimerizaciones esta segunda etapa de iniciación es mucho más rápida que la primera.

La etapa de propagación consiste en una secuencia de adiciones radicálicas al doble enlace carbono-carbono. Cada adición crea un nuevo radical que es idéntico por su estructura química al radical precedente, exceptuando que es más grande por una unidad monomérica (Ecuación 1.1c).



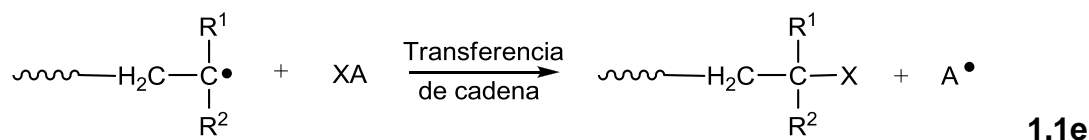
k_p en 1.1c es la constante de la velocidad de propagación. Se considera que k_p no cambia con el crecimiento de la cadena. Los valores de k_p para la gran mayoría de los monómeros vinílicos se encuentran en el intervalo de $10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta etapa se lleva a cabo de manera muy rápida.

En algún punto de la reacción el crecimiento del polímero se detiene y termina la polimerización. En la etapa de terminación los centros radicálicos son eliminados principalmente por reacciones bimoleculares entre ellos. Las dos reacciones más comunes que pueden ocurrir en esta etapa son reacción de acoplamiento (dos radicales reaccionan entre sí por acoplamiento) o reacción de desproporción (un radical polimérico toma un hidrogeno beta de otro radical polimérico) dando como resultado la formación de dos moléculas poliméricas una insaturada y la otra saturada (Ecuación 1.1d).



k_{ta} y k_{td} en 1.1d son las constantes de velocidad para la terminación por acoplamiento y desproporción, respectivamente. La contribución de cada uno de los dos modos de terminación depende del monómero y de las condiciones de polimerización. En este tipo de polimerización la tendencia de los radicales poliméricos en crecimiento hacia reacciones de terminación es muy grande. Las constantes de terminación típicas oscilan entre $10^6 - 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

También se pueden llevar a cabo reacciones de transferencia de cadena (Ecuación 1.1e), donde XA puede ser el monómero, iniciador, disolvente u otra sustancia y X es el átomo o especie que se transfiere.



Los monómeros que pueden polimerizar vía radicales libres son principalmente vinílicos y lo hacen a través del doble enlace carbono-carbono.

La cinética de este tipo de polimerización posee una característica muy particular y consiste en que desde las etapas tempranas de reacción se obtiene un promedio peso molecular que no sufre grandes cambios conforme avanza la reacción; ésto se puede observar si se gráfica el peso molecular contra conversión, como en la Figura 1.1.1.

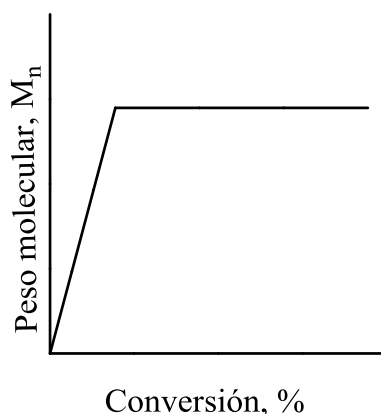


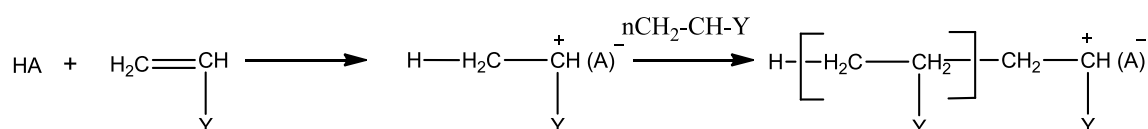
Figura 1.1.1. Promedio en número de peso molecular contra Conversión para polimerización convencional por radicales libres

1.2. Polimerización Iónica [1, 2]

La polimerización en cadena también puede proceder con iones como partículas propagadoras de la cadena, en vez de radicales libres. Estos iones pueden ser cationes o aniones dependiendo del tipo de monómero empleado. Por otra parte, es conveniente aclarar que no todos los monómeros pueden polimerizar iónicamente. En el caso de la polimerización aniónica sólo lo harán aquellos monómeros que sean capaces de estabilizar la carga parcial negativa; es decir, monómeros que posean en su estructura grupos atractores de electrones, mientras que los monómeros susceptibles de ser polimerizados catiónicamente deben poseer grupos que ceden electrones, como el *iso*-butileno.

1.2.1. Polimerización Catiónica

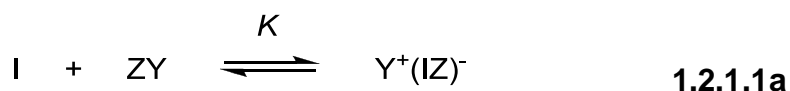
La polimerización catiónica al igual que la polimerización por radicales libres también está constituida por tres etapas llamadas iniciación, propagación y terminación. La polimerización catiónica es iniciada por ácidos; el proceso de iniciación se puede representar como en el Esquema 1.2.1.1.



Esquema 1.2.1.1. Esquema general de iniciación en polimerización catiónica

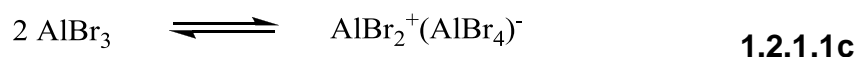
Aunque este tipo de polimerización puede ser iniciada por ácidos protónicos, éstos no conducen a polímeros con peso molecular alto, por lo que se prefiere el empleo de ácidos de Lewis, AlCl_3 , BF_3 o ZnCl_2 . Estos compuestos requieren de un co-iniciador que actúen como donadores de electrones (agua, alcohol, ácido carboxílico) o un donador de carbocationes (cloruro de terbutilo o cloruro de trifenilmetilo) para formar la especie $\text{Y}^+(\text{IZ})^-$, llamada complejo iniciador-coiniciador, la cual dona un protón o un carbocatión al monómero y de esta manera iniciar la propagación.

El proceso de iniciación puede ser generalizado como lo indican las Ecuaciones 1.2.1.1a y 1.2.1.1b.



Donde I, ZY y M representan el co-iniciador, iniciador y monómero, respectivamente.

Son posibles dos mecanismos para la auto iniciación. Uno de ellos involucra iniciación bimolecular (Ecuación 1.2.1.1c.), seguida por la reacción con el monómero (Ecuación 1.2.1.1d).



El ácido de Lewis actúa como ambos, iniciador y co-iniciador. El segundo mecanismo es la adición del ácido de Lewis al monómero, seguido por la reacción del aducto con otra molécula de ácido de Lewis (Ecuación 1.2.1.1e).



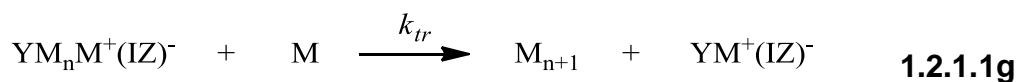
En este tipo de polimerización se utiliza más seguido el término catalizador que iniciador, debido a que la sustancia que se utiliza para iniciar el monómero no se consume de forma apreciable durante el proceso de polimerización.

La etapa de propagación se lleva a cabo cuando reaccionan sucesivamente las moléculas de monómero con el par iónico de inicio (carbocatión y su contraión negativo), como se puede observar en la Ecuación 1.2.1.1f.

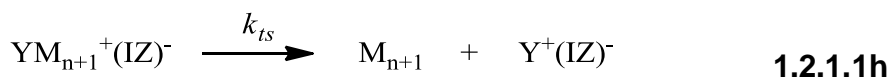


En general, la polimerización catiónica puede sufrir reacciones de terminación:

Terminación por transferencia del protón-β a una molécula de monómero por parte del carbocatión, con la formación de una insaturación en la molécula polimérica y la generación de una nueva especie propagante (Ecuación 1.2.1.1g). Esto ocurre porque mucha de la carga positiva de los centros propagantes catiónicos reside no solamente en el carbón sino en los hidrógenos β.



Otra reacción de rompimiento de cadena es la terminación espontánea y consiste en la regeneración del complejo iniciador-coiniciador al expulsar la molécula polimérica (dejándola con una insaturación) por el par iónico propagante (Ecuación 1.2.1.1h).



Este tipo de terminación también se llama transferencia de cadena al contraión. La principal diferencia cinética entre la transferencia de cadena al monómero y la transferencia de cadena al contraion radica en que la primera presenta una dependencia de primer orden respecto al monómero, mientras que la segunda es independiente del monómero. El complejo iniciador-coiniciador regenerado puede volver a iniciar la polimerización.

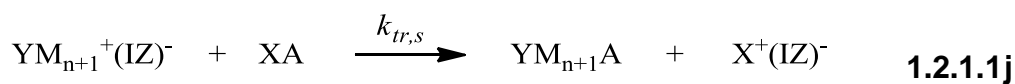
La terminación por combinación de un centro propagante con un contraión también puede ocurrir en este tipo de polimerización (Ecuación 1.2.1.1i).



Este tipo de reacción de terminación se diferencia de las demás por el hecho que se obtienen moléculas muertas (cesa toda actividad de iniciación y propagación) debido a que la concentración del complejo iniciador-coiniciador decrece.

La transferencia de cadena al polímero es otro tipo de reacción de terminación que suele presentarse en este tipo de polimerizaciones y ocurre cuando hay una transferencia del centro propagante catiónico por sustitución aromática electrofílica o por transferencia del hidruro.

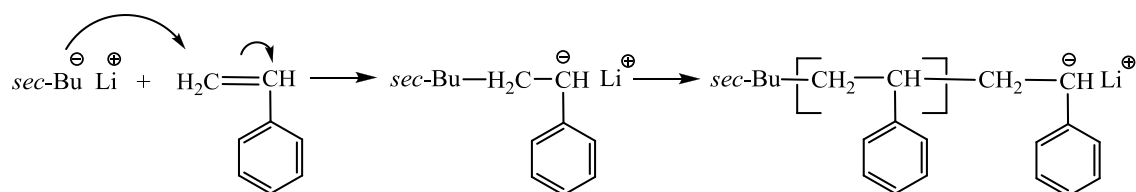
Finalmente, se pueden presentar reacciones de terminación por transferencia a varios agentes como un disolvente, una impureza o por adición deliberada de una sustancia al sistema de reacción. La terminación se da por transferencia de un fragmento negativo A^- (Ecuación 1.2.1.1j).



Los agentes más usados para este fin son el agua, alcoholes, ácidos, anhídridos y ésteres. El que éste sea el modo predominante de terminación depende de la concentración de los agentes mencionados anteriormente.

1.2.2. Polimerización Aniónica

La polimerización aniónica es el primer ejemplo de polimerización “viviente”; puede ser iniciada con bases como NaOH, KOH y KNH₂ o por compuestos organometálicos, donde destacan los alquil litio y de manera especial el *n*-BuLi y el *sec*-BuLi. El proceso de iniciación se puede ver en el Esquema 1.2.2.1.



Esquema 1.2.2.1. Esquema general de iniciación en polimerización aniónica

Muchas polimerizaciones aniónicas tienen lugar en condiciones en las cuales no hay reacciones de terminación y durante la propagación se consume la totalidad del monómero quedando los aniones terminales activos aún después de consumirse todo el monómero; debido a esto, estas polimerizaciones reciben el nombre de polimerizaciones “vivientes”. Si se añade una cantidad adicional de monómero, éste crecerá sobre los centros activos con el consecuente aumento del peso molecular. Por otra parte, si se agrega un monómero diferente al primero se obtendrá un polímero dibloque.

Estos polímeros se pueden desactivar añadiendo una sustancia que reaccione con los carbaniones como agua, algún alcohol o ácido.

Esta técnica de polimerización es útil pero muy delicada desde el punto de vista experimental; permite la síntesis de polímeros en bloque, los cuales tienen un potencial en tecnología. El primer ejemplo de este tipo de polimerización fue descubierto a través de la polimerización aniónica de estireno con naftaleno de sodio en 1956 [3].

La polimerización aniónica guarda muchas similitudes con la polimerización catiónica con la diferencia esencial que la especie propagante es un anión. La polimerización aniónica procede generalmente a temperaturas bajas.

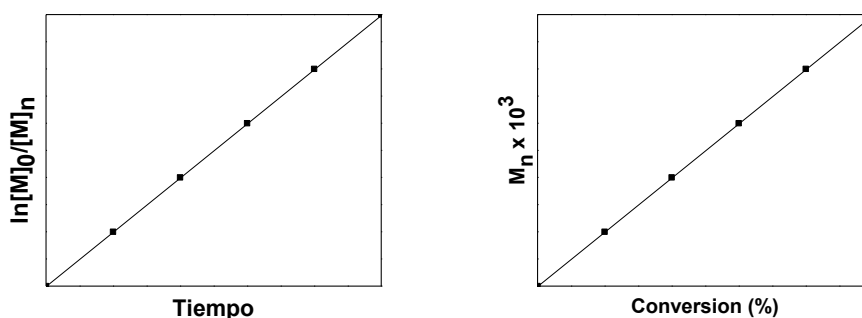
1.3. Polimerización “viviente”

La polimerización “viviente” es aquella polimerización cuyo crecimiento de las cadenas procede sin reacciones de desactivación permanente de cadena (las reacciones de transferencia de cadena y de terminación son prácticamente nulas).

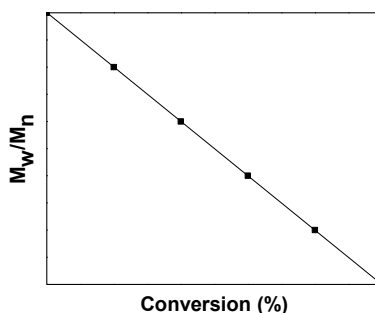
Una técnica de polimerización “viviente” es la polimerización iónica. La polimerización “viviente” permite generar una cadena polimérica por cada molécula de iniciador, se propagan todas a la misma velocidad, no hay reacciones de terminación y las cadenas siguen “vivas” después de la terminación del monómero [4].

Existen varias formas experimentales de comprobar si una polimerización presenta un comportamiento “viviente”. Las características que toda polimerización considerada como viviente debe cumplir se describen a continuación:

- La velocidad de transferencia de cadena y la velocidad de terminación deben ser iguales a cero; es decir, $R_{tr} = R_t = 0$.
- Idealmente la velocidad de iniciación debe ser mayor o por lo menos igual a la velocidad de propagación $R_i \geq R_p$.
- Las gráficas $\ln[M]_0/[M]$ vs. tiempo (Gráfica 1.3.1) y promedio en número peso molecular vs. conversión deben ser lineales, donde $[M]_0$ es la concentración inicial del monómero y $[M]$ es la concentración del monómero a cualquier tiempo de reacción distinto de 0.
- Adicionalmente, la gráfica de dispersidad de masa molar vs. conversión deberá ser como la observada en la Gráfica 1.3.2.



Gráficas 1.3.1. $\ln[M]_0/[M]_n$ contra tiempo y M_n contra conversión en una polimerización "viviente"



Gráfica 1.3.2. M_w/M_n vs. conversión en una polimerización "viviente"

1.4. Polimerización Radicálica Controlada/"Viviente" (CRP) [4]

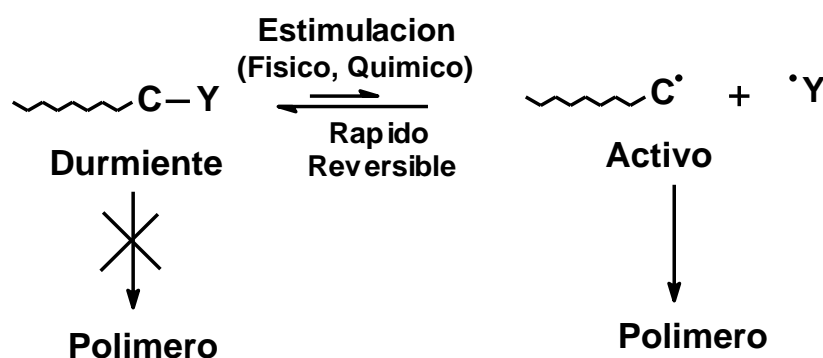
La necesidad de obtener materiales poliméricos con estructura y peso molecular controlados, mediante un proceso sencillo y versátil (como el método de polimerización por radicales libres), que además poseyera las características de un proceso "viviente", llevó a los químicos en polímeros a desarrollar la técnica de polimerización radicálica controlada/"viviente" (CRP).

El primer intento para usar iniciadores que controlaran una polimerización radicálica de estireno y de metacrilato de metilo fue reportado por Werrington y Tobolsky en 1955 [5]. Sin embargo, el material que usaban como controlador presentaba altas constantes de transferencia que resultaron en la retardación de la polimerización. Esta prometedora idea estuvo latente durante casi 30

años hasta que fue introducido el uso de iniferters (iniciador-agente de transferencia-terminador) por Otsu en 1982, el cual es considerado el primer intento por desarrollar una verdadera técnica de LFRP (Living Free Radical Polymerization) [6]. No fue sino hasta principios de los años noventa cuando se desarrolló una técnica novedosa para obtener polímeros y copolímeros con estructuras bien definidas y de baja dispersidad; esta técnica recibe el nombre de polimerización radicalica controlada/“viviente”. El atractivo principal de esta técnica es que se pueden obtener materiales poliméricos que en algunos casos igualan a los polímeros obtenidos por polimerización iónica, con el valor agregado de presentar algunas ventajas en el proceso (la contaminación por sustancias polares como el agua no repercute en la síntesis), lo cual representa una mejora económica notable a nivel industrial, además de que se pueden polimerizar una gran variedad de monómeros vinílicos [7].

Mediante este método de polimerización es posible obtener nuevos materiales, así como mejorar notablemente las propiedades físico-mecánicas de los polímeros obtenidos con base a los monómeros tradicionales.

La estrategia a seguir para poder acceder a la polimerización radicalica controlada/“viviente” es común para todas las técnicas en las que se divide este método de polimerización y consiste en disminuir la concentración de los radicales libres en crecimiento (especies activas), por introducción de especies “controladoras” que las desactiven temporalmente (que las duerman), las cuales generan un equilibrio dinámico, que no solo minimiza las reacciones de terminación, sino que también permite que las moléculas de polímero crezcan con la misma velocidad, lo cual conduce a la obtención de cadenas poliméricas con longitud uniforme (Esquema 1.4.1).



Esquema 1.4.1. Esquema general para polimerizaciones radicalicas controladas

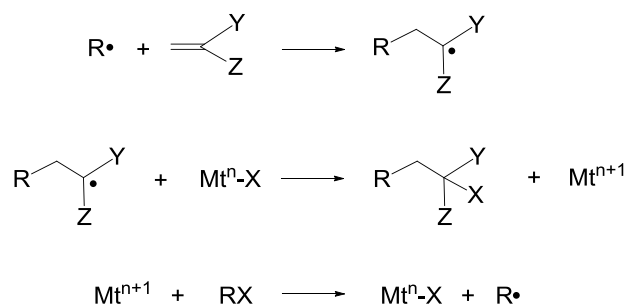
Las moléculas que pueden ser utilizadas como especies controladoras son aquellas que presentan enlaces covalentes tipo C-C, C-S, C-O, C-halógeno, C-Metal. Todas estas especies son activadas reversible y homolíticamente en radicales crecientes activos por medio de luz o calentamiento, o por algún medio químico.

Las técnicas principales de polimerización radicalica controlada/“viviente” son:

- Polimerización Controlada por Nitróxidos (NMP) [8]
- Transferencia de cadena reversible por adición fragmentación (RAFT) [9]
- Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) [10]

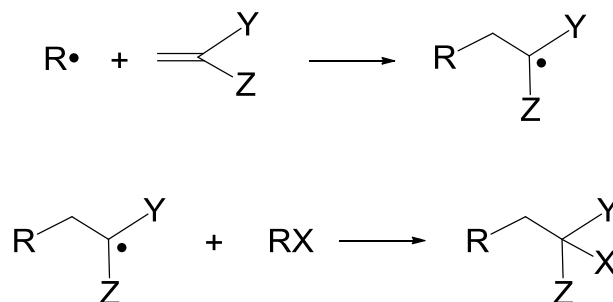
1.5 Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo (ATRP)

Una de las principales técnicas de polimerización radicalica controlada/“viviente” es la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), la cual tiene sus raíces en la adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA). Esta reacción permite la formación del aducto, halogenuro de alquilo : alqueno, reacción catalizada por un complejo de metal de transición (Esquema 1.5.1) [11]. Los mejores catalizadores utilizados en esta reacción son aquellos con rutenio.



Esquema 1.5.1. Reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA)

ATRA es una modificación de la reacción de adición de Kharasch (Esquema 1.5.2). La reacción de Kharasch es la adición de halocarbonos (RX) al doble enlace del alqueno en un proceso vía radicales libres. Esta reacción es conocida en química orgánica desde 1932 [1].



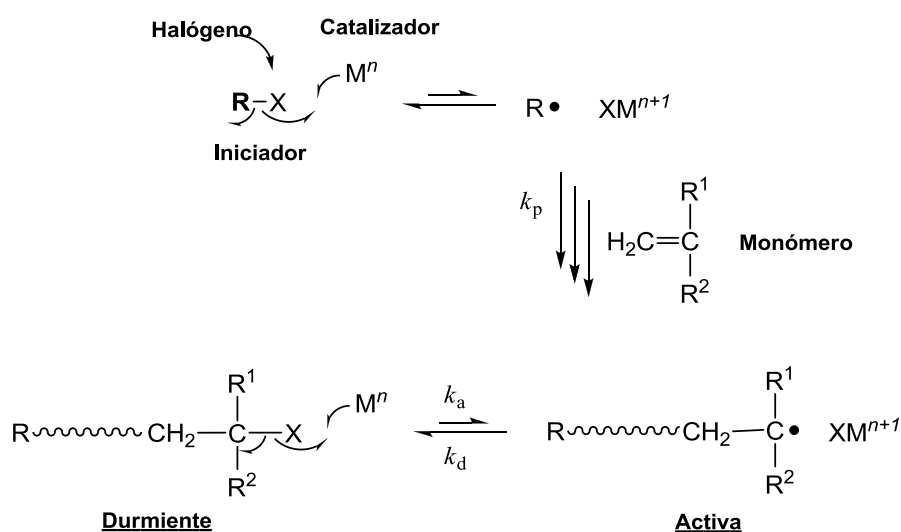
Esquema 1.5.2. Reacción de Adición de Kharasch

Las características de la reacción de ATRA pueden permitir la siguiente hipótesis: si el enlace C-X en el aducto es activado sucesivamente por el complejo metálico, en presencia de un exceso de alqueno, se llevaría entonces una polimerización radicalica controlada/“viviente”, activando el enlace C-X en la cadena final del polímero. El primer uso de ATRA en síntesis de polímeros fue en la producción de telómeros.

Los primeros reportes de ATRP, aparecieron en 1995 en los laboratorios de Sawamoto [12] y Matyjaszewski [13]. Sawamoto y colaboradores [12] encontraron que una clase de complejos con metales de transición, típicamente rutenio divalente [Ru (II)], eran excelentes catalizadores para el equilibrio radicalico durmiente-activo, nombrado “transition metal-catalyzed living radical polymerization”; reportaron el primer ejemplo de polimerización radicalica

“viviente” de metacrilato de metilo (MMA) catalizada por un complejo de rutenio (II) con tetracloruro de carbono (CCl₄) como iniciador. Tres meses después, Matyjaszewski y colaboradores [13] reportaron un proceso similar con catalizadores de cobre y lo llamaron Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP); publicaron la polimerización de estireno (St) con un catalizador de cobre. En estos casos, el promedio en número de peso molecular (M_n) de los polímeros aumenta en proporción directa con la conversión del monómero y se obtienen valores muy cercanos a los pesos moleculares teóricos, con la premisa de que una molécula de iniciador genera una cadena polimérica. Las distribuciones de los pesos moleculares fueron estrechas (menores a 1.5), comparables a las obtenidas en polimerizaciones aniónicas vivientes.

Los factores clave de la polimerización radicalica “viviente” catalizada por metales son la baja concentración de las especies radicalicas intermediarias y su rápida pero reversible transformación a especies durmientes (Esquema 1.5.3).



Esquema 1.5.3. Esquema general de ATRP catalizada por metales de transición

Esta reacción se inicia usualmente por la activación (rompimiento homolítico) del enlace carbono-halógeno del iniciador (R-X) vía oxidación del catalizador ($M_t^n L_m$) para formar un radical inicial (R•) y el complejo en su forma oxidada ($M_t^{n+1} X_n L_m$). Las especies R• reaccionan con el halógeno del complejo metálico

oxidado para regenerar R-X o bien, se agrega el monómero para generar una especie radical en crecimiento $[R-CH_2-C(R^1)(R^2)\bullet]$. Este es transformado en el aducto $[R-CH_2-C(R^1)(R^2)-X]$ vía abstracción de un átomo de halógeno de la especie $(M_t^{n+1}X_nL_m)$. El enlace C-halógeno del aducto es subsecuentemente activado por el complejo metálico reducido. Por este motivo es importante que la estructura del iniciador sea similar a la del monómero, para que resulte un enlace R-X parecido al del polímero terminal vía un ciclo repetitivo de reacciones; sin embargo, no es esencial en los sistemas de reacción.

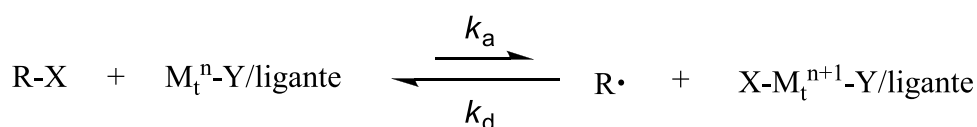
Una especie durmiente típica para polimerización radicalica controlada incluye halogenuros de alquilo, los cuales tienen en su mayoría un estabilizador de radical α -sustituyente como el 2-bromo-2-metilpropanato, el cual es considerado como un precursor de radicales metacrilatos vía la disociación del bromuro como un grupo saliente en la presencia de un catalizador. Bajo ciertas condiciones, la especie controladora genera la especie radical activa para iniciar la propagación. Es muy importante que la especie durmiente-activa en equilibrio esté desplazada a especies durmientes para disminuir la concentración de radicales libres y de esta manera suprimir reacciones de terminación; además, este intercambio debe ser más rápido que la propagación. Una combinación de estas dos características permite tener un control fino de la polimerización radicalica controlada para dar moléculas con pesos moleculares bien definidos, grupos terminales en las cadenas poliméricas y distribuciones de peso molecular estrechas.

El mecanismo general de ATRP se muestra en el Esquema 1.5.3. En todos los sistemas reportados de ATRP se ha propuesto un camino por radicales libres. Sin embargo, se requiere de una observación muy cuidadosa para las especies radicalicas propagantes en ATRP, ya que es difícil detectar por EPR los radicales libres en crecimiento, debido a la baja concentración de metales de transición en la reacción.

El mecanismo detallado para compuestos de cobre propuesto por Matyjaszewski y colaboradores [14] (Esquema 1.5.4) representa cuatro

reacciones elementales de la interacción entre el complejo metálico y el halogenuro de alquilo. En estas reacciones se puede observar que la actividad catalítica de los complejos está fuertemente relacionada con el potencial redox (1) y la halogenofilicidad (4) del centro metálico. Las reacciones (2) y (3) se relacionan con la afinidad electrónica del halógeno y la ruptura homolítica del enlace carbono-halógeno (R-X) del iniciador.

Equilibrio completo de transferencia de átomo.



Reacciones contribuyentes.

- 1) $M_t^n-Y/\text{ligante} \rightleftharpoons M_t^{n+1}-Y/\text{ligante} + e^\ominus$ Transferencia electrónica
- 2) $X\cdot + e^\ominus \rightleftharpoons X^\ominus$ Afinidad electrónica
- 3) $R-X \rightleftharpoons R\cdot + X\cdot$ Ruptura homolítica
- 4) $X^\ominus + M_t^{n+1}-Y/\text{ligante} \rightleftharpoons X-M_t^{n+1}-Y/\text{ligante}$ Halogenofilicidad

Esquema 1.5.4. Representación del equilibrio de transferencia de átomo por proceso redox

Se han aplicado exitosamente una gran variedad de complejos de diferentes metales de transición como catalizadores para ATRP, incluyendo complejos de rutenio [15], cobre [16], hierro [17], níquel [18], renio [19] y paladio [20]. Sin embargo, el desarrollo de nuevos catalizadores activos y versátiles es aun un importante tema de investigación. Se requieren sistemas catalíticos con alta actividad y que al mismo tiempo sean estables para controlar la polimerización de diferentes monómeros para que ATRP continúe progresando.

1.5.1 Complejos organometálicos

Uno de los componentes más importantes en la polimerización radicalica “viviente” catalizada por metales es el complejo metálico de transición. El complejo induce la activación reversible (ruptura homolítica) del enlace R-X del iniciador y de la especie durmiente C-X. Sin embargo, aún no hay una regla consistente para el diseño de catalizadores eficientes. En algunos artículos se estudia la relación entre el centro metálico, estructura del catalizador, ligantes coordinados y actividad catalítica [14]. En general, se considera que la actividad catalítica se incrementa cuando aumenta la densidad electrónica del centro metálico o cuando se reduce el potencial redox del complejo, debido al principio que rige la generación de radicales: el catalizador deberá ceder un electrón al halógeno terminal (Esquema 1.5.3.) [4].

1.5.1.1 Rutenio

Las reacciones catalizadas con metales han contribuido en gran medida al crecimiento de la síntesis orgánica. Se han reportado una gran variedad de métodos sintéticos utilizando complejos de metales de transición, principalmente del Grupo 8, en cantidades estequiométricas y catalíticas. El rutenio tiene una configuración electrónica de $[\text{Kr}]4d^75s^1$ ofreciendo una amplia gama de estados de transición de -2 a $+8$ y, por lo tanto, una amplia variedad de geometrías de coordinación en cada configuración electrónica.

En los principales estados de oxidación $[\text{Ru}(0)$, $\text{Ru}(II)$ y $\text{Ru}(III)]$, los complejos de rutenio normalmente prefieren estructuras de bipiramide trigonal y octaédrica. Es por estas características que se ha podido sintetizar una gran cantidad de complejos de rutenio, los cuales representan gran potencial para la explotación de sus propiedades en nuevas reacciones catalíticas y novedosos métodos sintéticos. Los complejos de rutenio tienen una variedad de características útiles, incluyendo una alta capacidad de transferencia de electrones, alta acidez (ácidos de Lewis), alta tolerancia a grupos funcionales y relativamente bajos potenciales redox [21]. Su actividad catalítica puede ser

manipulada por una combinación adecuada de ligantes. Estas ventajas pueden cubrir el costo relativamente alto del rutenio.

Los complejos de rutenio fueron de los primeros que se utilizaron para inducir la polimerización radicalica “viviente”: el complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ **Ru-1** (Figura 1.5.1.1.1) fue el primer complejo reportado mediante la polimerización de metacrilato de metilo (MMA) utilizando CCl_4 como iniciador y $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ ($\text{ODBP} = 2,6\text{-di-ter-butilfenoxi}$) como aditivo [22], en tolueno a 60°C . La polimerización se lleva a cabo de forma homogénea para dar polímeros con pesos moleculares controlados y dispersidades relativamente estrechas (~ 1.3). Más tarde se llevó a cabo la polimerización utilizando CHCl_2COPh como iniciador y $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ como aditivo, resultando dispersidades muy estrechas de pMMA (~ 1.1) [23] Este complejo puede aplicarse para polimerizar estireno utilizando un iniciador de yodo para obtener polímero con dispersidad estrecha (~ 1.2). Un complejo similar al **Ru-1** basado en PPh_3 e hidruro **Ru-2** (Figura 1.5.1.1.1) resultó más activo, induciendo polimerizaciones más rápidas [24]. El complejo **Ru-2** es aún activo a 30°C , dando polímero con dispersidad estrecha (~ 1.2). La alta actividad de **Ru-2** se debe a que el H es menos electronegativo que el Cl, y esto permite que el enlace Ru-H sea más débil que el enlace Ru-Cl. Otro complejo de rutenio que se utiliza en polimerizaciones “vivientes” es el **Ru-3**, el cual tiene coordinadas fosfinas iónicas, las cuales son solubles en agua o metanol; por esta propiedad, este complejo cataliza homogéneamente al metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) en metanol [25].

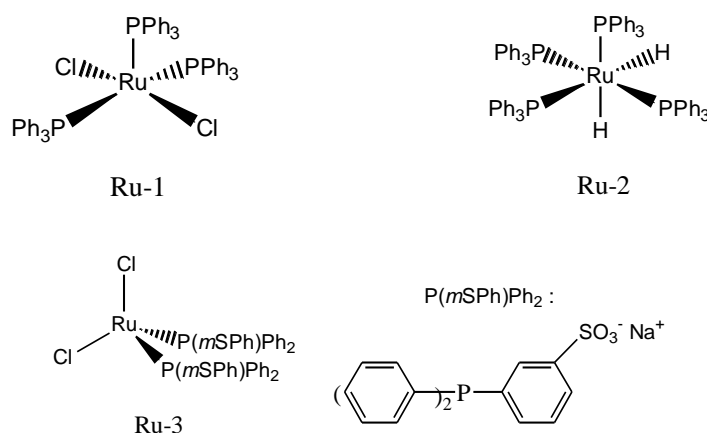


Figura 1.5.1.1.1. Complejos de rutenio utilizados en ATRP

1.5.1.2 Complejos ciclometalados de Ru (II)

Durante los últimos 10 años, en nuestro grupo de trabajo se ha llevado a cabo la síntesis fácil y eficiente de complejos ciclometalados de rutenio (II) [26]. Algunos de estos complejos ciclometalados se han aplicado exitosamente en ATRP de varios monómeros hidrofóbicos como St, MMA, BA [27] y monómeros hidrofílicos como HEMA [28]. Estos complejos son catiónicos en su mayoría y no contienen ligantes fosfinas o cloruros como en muchos de los catalizadores utilizados en ATRP. En general son muy estables al aire, especialmente en estado sólido y pueden ser almacenados para uso posterior sin precauciones extremas. La naturaleza iónica de los complejos puede ser ventajosa en algunos aspectos. Primero, se han comparado complejos neutros y catiónicos de estructura similar, encontrando que los complejos iónicos son catalizadores más activos en ATRP para monómeros hidrofóbicos [29]. Segundo, debido al carácter iónico de estos complejos, son considerablemente solubles en disolventes próticos y ésto representa ventajas para la polimerización de varios monómeros vinílicos. Las estructuras de algunos complejos ciclometalados se presentan en la Figura 1.5.1.2.1.

Estos compuestos están estabilizados por quelación formando enlaces σ -carbono-metal que permiten hacer compuestos más robustos, incrementando la densidad electrónica del centro metálico (potencial de reducción más bajo).

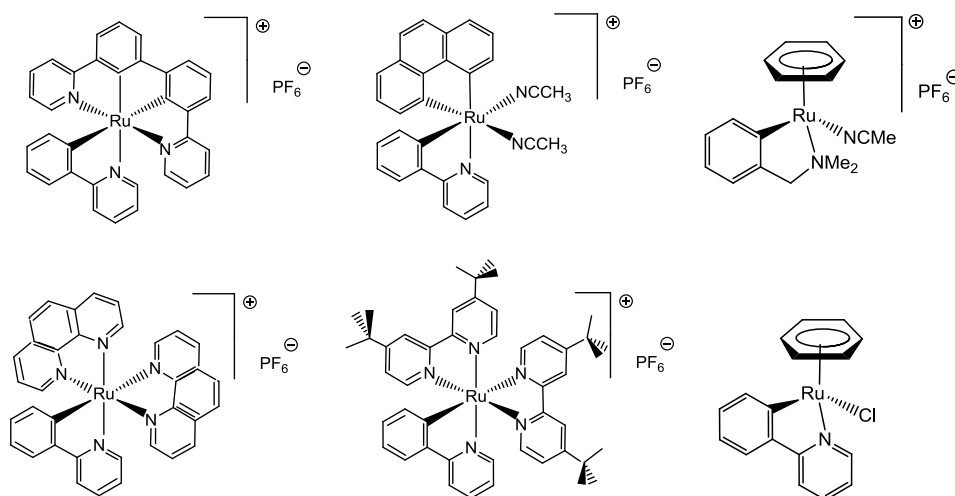


Figura 1.5.1.2.1. Estructura de complejos ciclometalados de Ru (II)

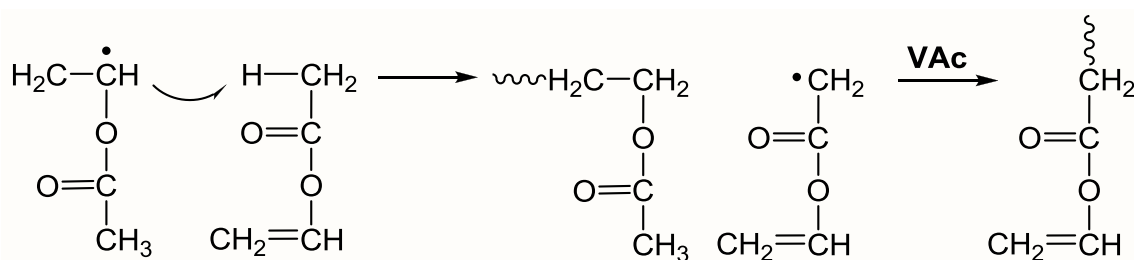
1.6. Acetato de vinilo (VAc)

El acetato de vinilo (VAc) es un monómero importante, es utilizado para la producción de poli(acetato de vinilo) (pVAc). El pVAc pertenece a la familia de los polímeros poli(éster de vinilo) de más amplio uso, con fórmula general $-(\text{RCOOCHCH}_2)-$. Se trata de un tipo de termoplástico descubierto en Alemania en 1912 por Fritz Klatte. El pVAc tiene varios usos en la industria, además con la hidrólisis parcial o completa se forma el poli(alcohol de vinilo) (pVA) [30]. Estos polímeros son biodegradables y biocompatibles, tienen alta contracción y adhesión; presentan, además, baja tensión superficial y alta fuerza mecánica. Se han encontrado amplias aplicaciones en diversas áreas como fibras, adhesivos, emulsificantes, empaques solubles en agua e hidrogeles, entre otros [31-33]. Sin embargo, son muy difíciles de sintetizar debido a que no hay control en el peso molecular del precursor pVAc, por la presencia de reacciones de transferencia de cadena en la polimerización por radicales libres del VAc [31]. Este monómero es producido industrialmente por diferentes métodos [30] que se basan en la conversión de acetileno a acetato de vinilo, ya sea en fase líquida o en fase gaseosa. Otros métodos de obtención son:

- Oxidación de etileno en presencia de ácido acético.
- Reacción de anhídrido acético y acetaldehído a $T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Carbonilación de acetato de metilo.
- Pirólisis del diacetato de etilenglicol.

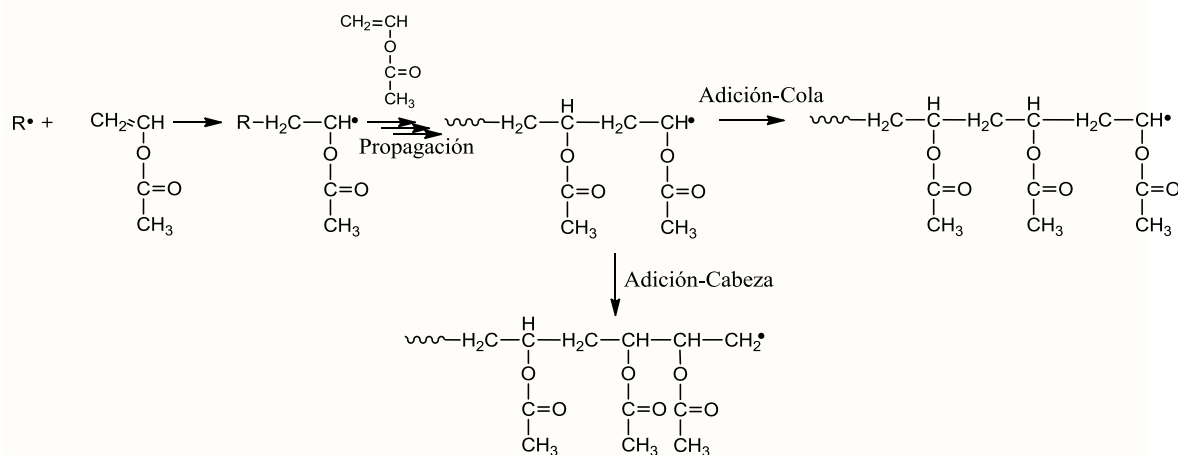
1.7. Poliacetato de vinilo pVAc

El pVAc se obtiene industrialmente por métodos convencionales de polimerización por adición vía mecanismo de radicales libres, donde la estructura primaria del pVAc es difícil de controlar. Especialmente el control del peso molecular ha sido considerado más difícil que para monómeros conjugados como metacrilatos y estirenos, debido a la alta reactividad del VAc, el cual tiende a ir por reacciones de terminación radical-radical y transferencia de cadena al grupo metilo del sustituyente acetoxi en el polímero y en el monómero (Esquema 1.7.1) [34].



Esquema 1.7.1. Transferencia de VAc al grupo metilo

Para iniciar la polimerización es común activar la doble ligadura del vinilo, ya sea térmica o fotoquímicamente, por reacción con un radical libre iniciador o por reacción con un catalizador iónico. La polimerización de adición industrial para el pVAc se inicia, por medio de un radical libre obtenido de la descomposición de agentes oxidantes, tales como el peróxido de benzoilo [1] (Esquema 1.7.2). Los parámetros cinéticos de propagación en polimerización en masa a 60 °C de VAc son: $k_p = 8300 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $A = 14.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $E_a = 20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Esquema 1.7.2. Síntesis de pVAc por radicales libres

Además, la estereoquímica durante la polimerización por radicales libres es también muy difícil de controlar debido a la falta de métodos eficientes que puedan inducir la adición del monómero al radical propagante. Otro defecto

estructural inherente del pVAc es la unión cabeza-cabeza causada por la inserción mal dirigida del monómero, como se muestra en el Esquema 1.7.1 [1].

El VAc puede ser copolimerizado o terpolimerizado con otros compuestos no saturados y, de esta manera obtener sustancias poliméricas con diferencias en sus propiedades físicas, tales como sólidos suspendidos, viscosidad, plasticidad y características adhesivas del producto resultante. El acetato de vinilo puede ser copolimerizado con varios monómeros vinílicos. Son comonómeros comercialmente importantes el cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, dibutilo y otros maleatos y fumaratos de dialquilo, los ácidos crotonicos, acrílico, metacrílico e itacónico y sus ésteres, pirrolidona y etileno de vinilo. Un monómero que no se combina sólo con el acetato de vinilo puede combinarse con el uso de un tercer monómero que se copolimeriza con ambos (terpolimerización). La injercción puede usarse con monómeros como el estireno, que no se copolimeriza con el acetato de vinilo.

El grado de polimerización de VAc normalmente es de 100 a 5000. Los grupos éster del poliacetato de vinilo son estables en sistemas neutros, pero son sensibles a los álcalis y poco a poco convertirán el pVAc en polialcohol vinílico y ácido acético. El pVAc es demasiado blando y tiene una excesiva fluencia en frío debido a que su temperatura de transición vítrea es de 28 °C, muy próxima a la temperatura ambiente. La densidad es de 1.19g/cm³ y su índice de refracción 1.47. Es atáctico y no cristaliza (amorfo). Es transparente si está libre de emulsificante. Lo disuelven el benceno y la acetona. Los polímeros de bajo peso molecular son frágiles pero se hacen como goma cuando se mastican; debido a ésto se utilizan en goma de mascar.

Adhesivos: El pVAc es de uso extendido en adhesivos, tanto del tipo emulsión como de fusión en caliente (hot melt). En emulsión acuosa, el pVAc se utiliza como adhesivo para materiales porosos, en especial para madera, papel y tela.

Recubrimiento y aglutinante: El homopolímero pVAc, pero sobre todo el copolímero, combinación de acetato de vinilo y etileno, se utiliza también en el recubrimiento de papel, pinturas, también como aglutinante en telas no tejidas

de fibra de vidrio, toallas sanitarias, papel de filtro y en acabado textil. También se utiliza como aditivo para el concreto. Una aplicación interesante es el uso de una emulsión de pVAc para aumentar la adherencia entre el concreto viejo y el nuevo.

En alimentos: El pVAc también puede ser utilizado como recubrimiento para proteger el queso de los hongos y la humedad. Se usa como base de plástico neutro para la goma de mascar ya que es un sustituto barato de la savia gomosa natural del árbol Manilkara zapota.

En la industria farmacéutica: el acetato de vinilo copolimerizado con vinilpirrolidona, poli(vinilpirrolidona-co-acetato de vinilo) es utilizado como excipiente en algunos comprimidos.

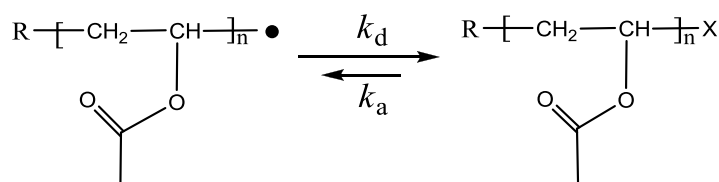
Base para otros polímeros: El pVAc es también la materia prima para obtener otros polímeros:

- Polialcohol vinílico $-\text{[HOCHCH}_2\text{]}-$: El pVAc parcialmente hidrolizado con NaOH y metanol da un copolímero de poli (alcohol vinílico-co-acetato de vinilo). Esta reacción se controla para dar un 20 % de grupos acetato en el polímero. El poli (alcohol vinílico-co-acetato de vinilo) es utilizado en pinturas acrílicas para crear una suspensión de pMMA en agua, dado que presenta partes polares y no polares. A estas pinturas se las denomina pinturas al látex.
- Copolímeros: El pVAc se copolimeriza frecuentemente con fumarato de dimetilo, estereato de vinilo, acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de etilo, o se plastifica, para obtener composiciones más blandas para su uso en emulsiones.

1.7.1. Polimerización de VAc vía CRP

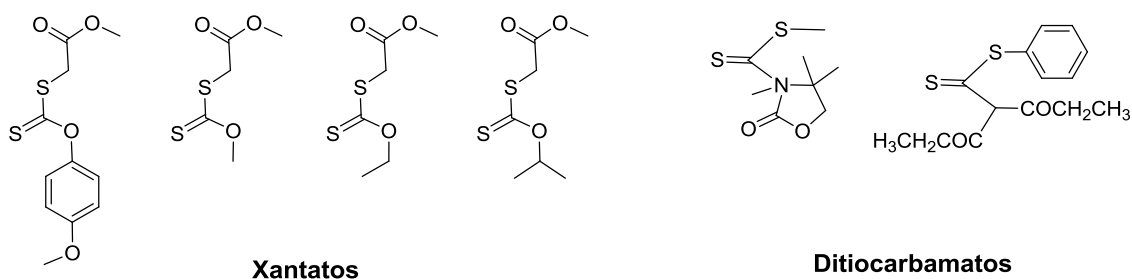
El VAc puede ser polimerizado solo vía mecanismo de radicales libres. La polimerización “viviente” puede ser posible utilizando polimerización radicalica controlada/“viviente” (CRP). Sin embargo, la CRP de VAc no ha sido un tema ordinario, debido a que el grupo acetoxi es un grupo electrón-donador y

además un sustituyente no conjugado, por lo que el radical derivado de este monómero es altamente reactivo [1] y puede formar enlaces fuertes con los grupos terminales haciendo complicado el equilibrio reversible entre especies radicálicas y especies durmientes, la base de métodos de CRP (Esquema 1.7.1.1.).



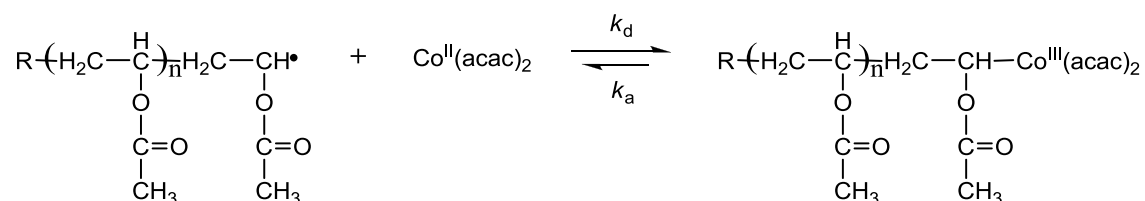
Esquema 1.7.1.1. Reacción de pVAc desplazada a especies durmientes

Además, éste tiene una fuerte tendencia a ir por reacciones laterales, particularmente transferencia de cadena. El progreso remarcable en CRP ha permitido la síntesis de una amplia variedad de estructuras poliméricas bien definidas. El número de reportes de polimerizaciones controladas de VAc es aun limitado y muchos de ellos involucran procesos degenerativos de transferencia de cadena. Algunas polimerizaciones radicálicas controladas lo han logrado, incluyendo transferencia de Ioduro [35] y polimerizaciones mediadas por compuestos de antimonio [36]. También la polimerización controlada/“viviente” de VAc ha sido llevada a cabo por la técnica RAFT, utilizando agentes ditiocarbamato y xantatos (Esquema 1.7.1.2.), con un mejor control en la polimerización mediada por xantatos MADIX [37-44].



Esquema 1.7.1.2. Compuestos utilizados en la técnica RAFT

También la polimerización mediada por cobalto se ha extendido a VAc utilizando un complejo bis(acetilacetonato)cobalto (II) [45]. Dependiendo de las condiciones de reacción, el sistema de cobalto puede operar predominantemente a través del mecanismo de transferencia de cadena degenerativa o a través de la terminación reversible de las cadenas pVAc en crecimiento por el complejo de cobalto (polimerización radicalica mediada-organometálicamente, OMRP) [46,47]. En estos tres casos la polimerización procede bajo condiciones OMRP (Esquema 1.7.1.3). Se han reportado otros ejemplos de polimerización controlada de VAc vía mecanismo OMRP utilizando vanadio, cromo, manganeso [48].



Esquema 1.7.1.3. Polimerización radicalica de VAc mediada-organometálicamente

Muchas de las técnicas mencionadas son controladas vía transferencia degenerativa de cadena, las cuales pueden ser favorables para el control del radical propagante inestable. Por otra parte, los catalizadores metálicos necesitan activar el enlace terminal C-X derivado de VAc. Este enlace no es tan activo para la ruptura homolítica con catalizadores metálicos y tiende a descomponerse en aldehídos por la presencia de agua o algún disolvente polar. Sin embargo, Sawamoto demostró la posibilidad de la polimerización radicalica “viviente” de VAc catalizada por metales usando el complejo de hierro dinuclear altamente reactivo $[\text{Fe}_2\text{Cp}(\text{CO})_2]_2$, en conjunto con un iniciador con Iodo y un cocatalizador $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ o $i\text{Bu}_3\text{Al}$ [49]. La polimerización procede principalmente vía activación reversible del enlace terminal C-I relativamente débil por el catalizador, por proceso de transferencia de Iodo. La polimerización alcanza conversiones de hasta el 70 % y los pesos moleculares del pVAc aumentan en proporción directa al monómero. El análisis

de NMR- H^1 muestra que los polímeros presentan grupos terminales del iniciador y un yoduro en la posición final ω . Por otra parte, Kamigaito reportó un sistema controlado más activo para VAc con un complejo dinuclear de manganeso $[Mn(CO)_5]_2$, con un iniciador que contiene yodo [50]. La polimerización procede bajo luz visible por homólisis fotoquímica del complejo de manganeso y la polimerización termina después de algunas horas a temperatura baja (40 °C). Lo más interesante es que el peso molecular del pVAc puede ser controlado hasta 10^5 , pero la polimerización es principalmente controlada por transferencia de cadena degenerativa, más que por la activación reversible catalizada por el metal. Algunos años antes, la polimerización de VAc fue promovida por otro compuesto de hierro, $Fe(OAc)_2$ con ligantes N,N,N',N',N''-pentametildietilentríamina (PMDETA), en conjunto con CCl_4 como iniciador [51]. La polimerización es rápida pero pobremente controlada y sigue un mecanismo de telomerización redox pero no ATRP. Interesantemente, no hay reportes de polimerización de VAc con catalizadores basados en Cu o Ru, siendo estos metales ampliamente utilizados para mediar CRP.

1.8. Breve historia de las microondas (MW) [52]

En general, todos los tipos de reacciones químicas llevadas a cabo térmicamente pueden ser aceleradas por microondas (MW): adiciones, cicloadiciones, sustituciones, eliminaciones, fragmentaciones, polimerizaciones. El uso de las MW en química inorgánica y analítica comenzó desde la década de los 70 y su uso en síntesis orgánica no fue explorado hasta la década de los 80. Los dos primeros artículos que mostraron la utilidad de las microondas en la síntesis de compuestos orgánicos fueron publicados en 1986 [53] y desde entonces la investigación para dicha aplicación ha ido en rápido ascenso.

1.8.1. Origen del efecto de microondas (MW) [52]

Una microonda es una forma de energía electromagnética que se ubica en la zona de bajas frecuencias en el espectro electromagnético, localizada en la región de longitud de onda entre 1 mm a 1 m, 0.3 – 300 GHz, entre el infrarrojo y las ondas de radio. Se dice que las radiaciones de baja energía solo afectan

los movimientos moleculares, como la migración iónica o la rotación molecular, pero no la estructura molecular.

Las radiaciones de las microondas pueden ser reflejadas en el caso de los metales, transmitidas por materiales que no se calientan por efecto de esta radiación y absorbidas para el caso de los materiales que contienen moléculas con momento dipolo alto.

Las microondas son radiaciones no ionizantes que pueden generarse fácilmente, son capaces de penetrar la mayoría de los líquidos a varios centímetros de profundidad.

Los principios básicos para entender el modo de interacción de la microondas con la materia fueron formulados por Von Hippel. Como toda energía radiante, las microondas contienen un componente eléctrico y un componente magnético. La interacción de un campo electromagnético con la materia es descrita por la ecuación de fuerzas de Lorentz:

$$F = qE + \mu qv \times H$$

El primer término de la ecuación describe la interacción eléctrica, mientras que el segundo describe la magnética. De acuerdo con el primer principio, ha quedado demostrado que sólo el término correspondiente al factor eléctrico de la ecuación es activo en el proceso de transferencia de energía entre el campo y un material no ferromagnético; no obstante, los efectos magnéticos microscópicos pueden contribuir favorablemente a la aceleración observada en la velocidad de las reacciones.

Los equipos de microondas domésticos, de laboratorio e industriales, operan a una frecuencia de $\nu = 2.45$ GHz ($\lambda = 12.2$ cm) para abolir interferencias con frecuencias de radio y radar. A esta longitud de onda, las oscilaciones del campo magnético ocurren a una velocidad de alrededor de 5 billones de veces por segundo, lo que provoca una gran agitación de la moléculas sometidas a la irradiación. Las microondas se mueven a la velocidad de la luz (300,000 km/seg). Cuando se aplica la ley de Planck ($E = hc/\lambda$), la energía involucrada

en interacciones materiales-microondas es muy baja (~ 1 J/mol) como para inducir alguna activación química, comparada a la energía típica requerida para provocar una ruptura de un enlace covalente C-C (347 J/mol) o un enlace de Van der Waals (2.5 J/mol); de esta manera, las microondas no tienen suficiente energía para afectar la estructura de las moléculas orgánicas.

1.8.2. Efecto de las microondas en las reacciones químicas [52]

De manera general, se ha observado que las microondas provocan una aceleración en las reacciones químicas, teniendo como consecuencia la disminución del tiempo requerido para el desarrollo de reacciones.

Tradicionalmente, las reacciones de síntesis química se han llevado a través del calentamiento por conducción/convección con una fuente de calor externa. Este calor es llevado a la sustancia, pasando primero a través de las paredes del recipiente para llegar al disolvente y reactivos. Este método es lento y menos eficiente para transferir energía al sistema, comparado a las MW, porque depende de la conductividad térmica de los materiales. Ésto permite que la temperatura del recipiente sea mayor que la temperatura de la mezcla de reacción, hasta alcanzar el equilibrio térmico que puede llevar más tiempo.

Por otro lado, la química mediada por microondas está basada en la eficiencia de las interacciones entre las moléculas y las ondas, por efecto de “calentamiento dieléctrico”. Este fenómeno depende de la capacidad de los materiales para absorber MW y convertirlo en calor (Figura 1.8.2.1.).

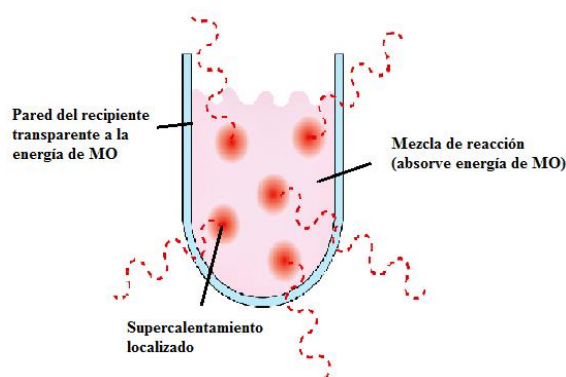


Figura 1.8.2.1. Esquema de calentamiento por microondas

El componente eléctrico del campo electromagnético ha mostrado ser el más importante, es el responsable del calentamiento dieléctrico de las sustancias, el cual se produce a través de tres mecanismos fundamentales:

1. Mecanismo de polarización dipolar

Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, la molécula debe poseer un momento dipolar. El efecto polar electrostático permite interacciones tipo dipolo-dipolo entre las moléculas y la carga del campo eléctrico. Con el movimiento rotacional, la molécula trata de orientarse al campo, pero no alcanza a alinearse al campo, lo cual genera una diferencia de fase que causa que las moléculas pierdan energía por colisiones o fricciones, lo que se conoce como calentamiento dieléctrico. Este fenómeno puede ser el origen del efecto no-térmico y se espera que sea similar a las interacciones dipolo-dipolo inducidas por un disolvente polar.

2. Mecanismo de conducción iónica

Cuando la muestra irradiada es un conductor eléctrico, los acarreadores cargados (iones o electrones) se mueven a través de la muestra bajo la influencia de un campo eléctrico, \mathbf{E} , resultando en una polarización, \mathbf{P} . La polarización \mathbf{P} es la respuesta de la muestra al campo eléctrico, la cual depende de la susceptibilidad (χ_e) y la permisibilidad eléctrica en el vacío (ϵ_0) según la ecuación 1.8.2.1:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad 1.8.2.1$$

A su vez, la susceptibilidad está relacionada con la permisibilidad eléctrica:

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad 1.8.2.2$$

Donde ϵ es la permisibilidad eléctrica relativa.

Estas corrientes inducidas provocan el calentamiento instantáneo de la muestra debido a la resistencia eléctrica del material y a que el movimiento iónico incrementa el número de colisiones. A su vez, la temperatura de la sustancia

afecta también la conducción iónica; en la medida que la temperatura se incrementa la transferencia de energía se hace más eficiente.

3. Mecanismo de Polarización Interfacial

Este mecanismo es consecuencia de un fenómeno interfacial que se manifiesta en los casos en que se encuentra mezclado un material pobremente absorbente o transparente a las microondas como en el caso de un metal con un material altamente conductor. Esta combinación da como resultado un material altamente conductor, más que cuando el metal se encuentra libre. La conductividad del metal depende del ambiente, y cuando el metal se encuentra en forma de inclusiones en una matriz no conductora, se incrementa la eficiencia del calentamiento, al parecer por una mezcla de los mecanismos discutidos anteriormente.

Otros factores importantes de la interacción de las microondas con la materia son:

a. Factor de pérdida dieléctrica

La facilidad con que una sustancia experimenta un rápido calentamiento por efecto de las microondas depende de sus propiedades dieléctricas, las cuales a su vez son dependientes de la temperatura y la viscosidad.

La polarización dieléctrica depende fundamentalmente de la facilidad con que los dipolos se reorientan ante un campo eléctrico aplicado, por lo cual los disolventes con constantes dieléctrica elevada (más polares) absorben más rápidamente la energía de las microondas y como consecuencia se calientan más rápido, mientras las sustancias menos polares, las que no presentan momento dipolo (CO_2 , CCl_4 , dioxano) y materiales con un gran ordenamiento cristalino absorben pobremente la irradiación de microondas; sin embargo, entre disolventes con constantes dieléctricas semejantes se pueden observar diferencias con relación a la absorción de la energía de las microondas, debido a un factor que puede influir en la habilidad con que un compuesto absorbe la irradiación de las microondas y la transforma en calor. El factor δ describe la

diferencia efectiva de la variación con el tiempo en que la corriente efectiva se encuentra fuera de fase respecto al campo aplicado; δ se conoce como factor de pérdida dieléctrica y se expresa en forma de la tangente:

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad \text{1.8.2.3.}$$

Donde ϵ'' representa la habilidad del material dieléctrico para almacenar energía eléctrica potencial bajo la influencia de un campo eléctrico. A temperatura ambiente y bajo la influencia de un campo eléctrico estático ϵ' es igual a la constante dieléctrica (ϵ_s).

El factor de pérdida, ϵ'' , cuantifica la eficiencia con la cual la energía absorbida es convertida en calor. De tal forma que la $\tan \delta$ es un parámetro con el que es posible determinar la habilidad con la cual un disolvente será calentado por efecto de la irradiación de las microondas y la eficiencia con que la convertirá en calor. En la Tabla 1.8.2.1 se presentan los valores para el factor de pérdida dieléctrica de algunos disolventes comunes.

Tabla 1.8.2.1. Constante dieléctrica (ϵ_s), pérdida dieléctrica (ϵ'') y $\tan (\delta)$ de algunos disolventes

Disolvente	Pérdida dieléctrica (ϵ'')	$\tan (\delta)$	Constante dieléctrica (ϵ_s)
DMSO	37.12	0.82	45.0
DMF	6.07	0.16	37.7
THF	0.35	0.047	7.4
Tolueno	0.09	0.04	2.4

La pérdida dieléctrica permite clasificar a los disolventes con respecto a la absorción de la irradiación en el intervalo de microondas (DMSO, muy absorbente).

Este factor es de crucial importancia para la selección de un disolvente para llevar a cabo una reacción de microondas.

El promedio de energía de microondas convertida en calor por unidad de volumen está dado por la ecuación 1.8.2.4,

$$P_{\text{prom}} = \pi \nu \varepsilon \tan \delta E^2 = \text{J/mol} \quad 1.8.2.4$$

Donde ν es la frecuencia de las microondas, de lo que se infiere que para lograr un eficiente calentamiento por microondas debe optimizarse la componente del campo eléctrico, a lo cual se ha encaminado el diseño de los equipos de microondas para uso de laboratorios.

b. Efecto de supercalentamiento.

El tiempo de relajación (τ) es el tiempo que tarda una molécula en regresar al 36.8 % de su situación original cuando deja de estar expuesta al efecto del campo eléctrico. El tiempo de relajación depende de la temperatura de manera inversamente proporcional. Dado que tanto ε' como ε'' dependen de τ , la habilidad con que una molécula convierte la energía de microondas en calor dependerá tanto de la frecuencia de la irradiación como de la temperatura. Como consecuencia, la velocidad de calentamiento se incrementará con la temperatura, la cual estará limitada por la presencia de “núcleos ebullentes”.

Las microondas pueden transferir energía en 10 segundos en cada ciclo de energía electromagnética, mientras que en promedio la cinética de relajación molecular es aproximadamente 5-10 segundos, lo cual provoca un fenómeno conocido como supercalentamiento, que tiene como consecuencia que el punto de ebullición de los disolventes irradiados a presión atmosférica pueda incrementarse varios grados por encima de la temperatura a la que ebullicen en calentamiento convencional (Tabla 1.8.2.2.). Este supercalentamiento también se ha atribuido a un retardo en la nucleación en calentamiento por MW debido a las diferencias en la forma en que se transmite la energía con respecto al calentamiento convencional.

Tabla 1.8.2.2. Punto de ebullición de algunos disolventes polares bajo irradiación con microondas en la ausencia o presencia de un regulador de nucleación

Disolvente	T. eb. (°C)	Microondas multimodal	Microondas monomodal (100 W)	Monomodal + cuerpos ebulientes
Agua	100	105	100	100
Cloroformo	61	89	85	62
Ciclohexanona	155	186	168	155

Este efecto ha sido eliminado cuando los experimentos son llevados con una buena agitación utilizando bajo poder de MW. Por otro lado, ésto se puede atribuir a la ausencia de agitación, ésto es, en envases cerrados en un microondas doméstico.

Los mecanismos vistos con anterioridad sumados al efecto de calentamiento, se consideran los principales factores que pueden explicar el incremento en la velocidad de las reacciones de irradiación con microondas respecto a las mismas con calentamiento convencional.

1.8.3. Consideraciones de efectos no-térmicos o “específicos” de las microondas [52, 54]

Se conocen como efectos no-térmicos aquellos que pueden incidir en la aceleración de las reacciones en microondas con respecto a la metodología análoga, siguiendo un perfil de calentamiento convencional sin ser consecuencia directa del efecto del incremento acelerado de la temperatura de la mezcla al ser irradiada con microondas. Algunos autores no apoyan la propuesta de la presencia de dichos efectos y fundamentan el incremento en la velocidad de reacción sólo en función de la eficiencia del calentamiento

dieléctrico de las microondas para incrementar abruptamente la temperatura de la mezcla de reacción.

De esta manera entendemos que “Efecto microondas o efecto no-térmico” es la presencia de una reacción adicional en el esquema de polimerización o la constante de velocidad de la cinética inusualmente alta de una sola o algunas reacciones de lo que ocurre en el mecanismo de reacción, causado por la acción de MW. “Efecto térmico” se refiere a cambios en la temperatura de la mezcla de reacción, causada por MW, lo cual afecta todas las reacciones del mecanismo de la reacción [55].

Algunos fundamentos fisicoquímicos que pueden explicar la presencia de efectos no puramente térmicos, han sido citados por Perreux y Loupy, y apoyados por otros autores.

El efecto de irradiación con microondas en reacciones químicas puede ser atribuido a la combinación de los efectos térmicos y no-térmicos; éste es, sobrecalentamiento, puntos calientes, calentamiento selectivo y efectos no-térmicos del campo altamente polarizado, en adición a efectos de la movilidad y difusión que puede incrementar la probabilidad de colisiones efectivas. Este efecto puede ser racionalizado considerando la ley de Arrhenius $k = A \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, la cual depende principalmente de dos factores: la frecuencia de colisiones entre moléculas que tienen la geometría correcta para que una reacción ocurra (A) y la fracción de las moléculas que tienen la energía mínima requerida para vencer la barrera de energía de activación. Ha habido algunas especulaciones de que las microondas afectan la orientación de las colisiones y la energía de activación, hay evidencia que soporta estas ideas. Palacios y colaboradores han hecho estudios que confirman el efecto no térmico en reacciones utilizando microondas [56]. La energía de activación permanece constante para cada reacción en particular. Sin embargo, la energía de las microondas afecta el parámetro de la temperatura en esta ecuación. Un incremento de la temperatura causa que las moléculas se muevan muy rápidamente, lo cual permite un mayor número de colisiones (A). Esto ocurre

mucho más rápido con la energía de microondas debido al calentamiento casi instantáneo que posibilita la superación de la barrera energética para que la reacción tenga lugar.

Las reacciones químicas se pueden controlar por la cinética o la termodinámica. La energía proporcionada por las microondas favorece generalmente el producto termodinámico de una reacción (Reacción 2, Figura 1.8.3.1.), ya que la formación del producto más estable requiere superar una barrera energética superior, con relación a las reacciones que se conducen a la formación del producto cinético (Reacción 1, Figura 1.8.3.1.), que es generalmente favorecido en las reacciones que transcurren por calentamiento normal.

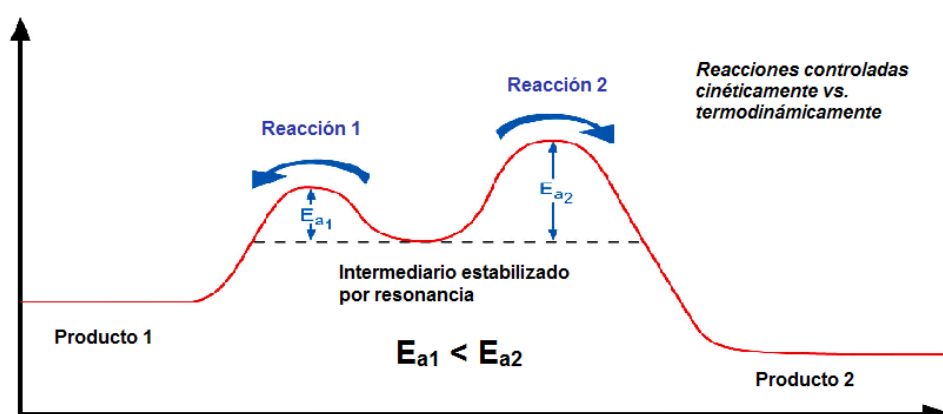


Figura 1.8.3.1. Reacción 1 control cinético, reacción 2 control termodinámico

Claramente, el calentamiento por microondas es extremadamente útil en reacciones lentas donde se requiere energía de activación más alta para hacer varias transformaciones.

Empíricamente, los parámetros de energía de activación expresan la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad. Una energía de activación pequeña corresponde a una constante de velocidad que no aumenta rápidamente con la temperatura, mientras que una reacción con fuerte dependencia de la temperatura tiene una gran E_a . Con la energía molecular elevada, generada por la transferencia de energía de microondas, reacciones que requieren de algunas horas o días, pueden ser completadas en minutos.

También es posible usar disolventes no polares que reducen el calentamiento en masa y energizan directamente las moléculas. El disolvente actúa como un recipiente de calor para “empujar” el calor térmico a los reactivos. El uso de disolventes no-polares abre oportunidades para cambiar reacciones sensibles a la temperatura que no son posibles con calentamiento convencional [57].

De la Hoz y colaboradores [52a] han propuesto que el efecto de la irradiación con microondas es una combinación de efectos térmicos y no térmicos. Los efectos térmicos son debido a las diferencias en el modo de interacción de las sustancias con la irradiación en función a su polaridad, tales como el supercalentamiento, la formación de puntos calientes debido a las inhomogeneidades de campo eléctrico, las diferencias en las propiedades dieléctricas de los materiales (los cuales generan zonas microscópicas con temperaturas superiores a la temperatura macroscópica) y el calentamiento selectivo. Los efectos no térmicos debido al campo altamente polarizado afectan la movilidad y la difusión molecular incrementando las probabilidades de colisiones moleculares efectivas.

1.8.4. Polimerización asistida con microondas [52]

Las microondas han sido ampliamente aplicadas en el campo de los polímeros, no solo como auxiliar en la síntesis de macromoléculas, sino además en procesos de modificaciones estructurales, entrecruzamientos, degradación y procesamiento industrial. La polimerización radicalica controlada (CRP) es útil en la síntesis de macromoléculas con diseño en microestructuras controladas y arquitecturas complejas; sin embargo, una desventaja con estos sistemas de polimerización es el hecho de tener baja velocidad de polimerización, comparada a la polimerización por radicales libres. Un camino para tratar de revertir esta desventaja es el uso de irradiación con microondas para aumentar la velocidad de polimerización y además obtener rendimientos mayores en tiempos cortos de reacción [55].

En años recientes, la síntesis asistida con microondas ha atraído la atención como una técnica que permite aumentar la efectividad en algunas reacciones orgánicas y organometálicas [52, 53, 59]. En comparación al desarrollo de esta técnica en síntesis orgánica y organometálica, el número de polimerizaciones radicalicas asistidas por microondas es limitado [60-67]. En el caso de ATRP, solo se han publicado algunos reportes con el uso de MW. Los datos son más que controversiales y no demuestran claramente la existencia del “efecto microondas” [68-75]. En general, los resultados varían dependiendo de la polaridad del sistema de polimerización [71], el tipo de catalizador o controlador usado [72] y el reactor de MW. Hou y colaboradores [68] llevaron la ATRP de acrilonitrilo en reflujo de tetracloruro de carbono; en comparación con CH, la velocidad de polimerización fue significativamente mayor aplicando MW. También se ha reportado la aceleración de ATRP de MMA asistido con microondas con un catalizador de Cu (I) y acrilonitrilo con un catalizador de Fe(II), utilizando un microondas doméstico [69, 70]. Schubert y colaboradores encontraron resultados similares para la ATRP de MMA, ambos por CH y MW [71]. Demonceau y colaboradores [72] llevaron la polimerización de MMA usando MW a 120 °C la velocidad de polimerización fue tres veces más grande que con CH; sin embargo, el enfriamiento simultáneo del recipiente donde se lleva la reacción da una polimerización sin control. También se observa aceleración muy limitada al controlar la polimerización radicalica “viviente” de MMA con cobre cuya síntesis procede en un microondas monomodal [73]. Se ha investigado la ATRP de MMA con catalizador de Ru (II) utilizando un microondas monomodal [75]. Se detectó aumento de la velocidad de polimerización pero a temperaturas más altas de 85 °C. Se ha publicado ATRP y ATRP-reversa de St bajo MW, la polimerización fue conducida en DMF teniendo mejor control por ATRP-reversa [74]. El efecto de irradiación de microondas en otras técnicas de CRP no es aún claro [67]. También se ha reportado en ATRA, una reducción de tiempo considerable, catalizada por complejos de Ru (II) incluyendo compuestos ciclorutenados, utilizando microondas [58, 73].

Frecuentemente se utilizaban microondas caseros, dando poco control y reproducibilidad y en muchos casos ha sido inseguro el uso de estos equipos de microondas. En los últimos años, debido al eficiente desarrollo de la tecnología, se han creado equipos de microondas más eficaces, siendo más aceptado y popular su uso. Las pocas publicaciones existentes han ido aumentando cada año, ya que permite tener la oportunidad para completar reacciones en minutos. Las investigaciones en ésta área proceden tanto de la academia como de la industria.

Por otro lado, la ventaja de la metodología del microondas unimodal permite la simplicidad del uso en cualquier laboratorio de síntesis. El uso de estos equipos permite tener mejora en la síntesis, reproducibilidad y control en las reacciones. Estos sistemas presentan sensores de temperatura y presión, contruidos con agitador magnético, sistema de enfriamiento, control de la potencia, software de operación y algunos se manejan de forma automática. Estos instrumentos son confiables, seguros y efectivos. Es preferible usar reactores de microondas monomodales, lo que proporciona ondas dirigidas; también es preferible que se garantice homogeneidad del campo eléctrico y se controle la temperatura (usando una fibra óptica o detección de infrarrojo) a lo largo de la reacción [75].

Capítulo 2

Hipótesis y Objetivos

Capítulo 2. Hipótesis y Objetivos

2.1. Hipótesis.

La polimerización controlada/“viviente” de acetato de vinilo es un reto debido a que el radical que se forma de este monómero es muy activo y de esta manera el enlace C-X es fuerte, evitando la reacción reversible para obtener la especie activa en el mecanismo ATRP. Si usamos complejos ciclotmetalados de Ru (II), los cuales presentan un enlace σ -Ru-C, lo que permite aumentar la densidad electrónica en el metal y disminuir el potencial redox; además, de que la mayoría de estos complejos presentan ligantes lábiles como benceno y acetonitrilo, lo cual es muy conveniente para tener un espacio vacante para la entrada del átomo que se transfiere. Entonces, estos catalizadores inducirán la polimerización controlada/“viviente” del VAc. También, si usamos una fuente alterna de energía como irradiación con microondas, se logrará obtener conversiones más altas en tiempos de reacción más cortos, comparado a la polimerización por calentamiento convencional.

2.2. Objetivos.

2.2.1. Objetivo General.

- Polimerizar acetato de vinilo (VAc) con pesos moleculares cercanos a los pesos moleculares teóricos, utilizando la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) mediada con complejos ciclometalados de Ru (II), bajo calentamiento convencional e irradiación con microondas.

2.2.2. Objetivos Particulares.

- Síntesis y caracterización de los complejos ciclometalados de Ru (II) con diferentes ligantes, utilizando dímeros de rutenio como precursores: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, $[(\eta^6\text{-p-PrMeC}_6\text{H}_4)\text{RuCl}_2]_2$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$.
- Encontrar condiciones adecuadas de temperatura, disolvente, aditivo e iniciador para polimerizar VAc de manera controlada/“viviente”, probando diferentes complejos organometálicos.
- Polimerizar VAc bajo calentamiento convencional e irradiación con microondas.
- Llevar a cabo estudios cinéticos y de resonancia magnética de protón del proceso de polimerización en presencia de los catalizadores de rutenio para intentar discutir el mecanismo de reacción de los sistemas poliméricos.
- Hacer experimentos de extensión de cadena de pVAc.
- Sintetizar y caracterizar p(VAc-co-MMA).

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

Capítulo 3. Procedimiento Experimental

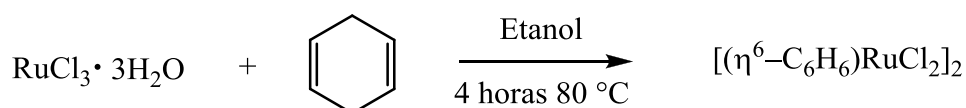
3.1. Materiales

Acetato de vinilo (VAc) (>99%, Aldrich); se destila bajo presión reducida y se guarda en refrigeración bajo N₂. Todos los demás reactivos se compraron en Aldrich y se utilizaron como fueron recibidos: isopropóxido de aluminio (Al(O*i*-Pr)₃, 99.9 %), anisol anhidro (99 %), dimetil sulfóxido (DMSO, 99 %), *N,N'*-dimetilformamida HPLC (DMF, 99.9 %), tetrahidrofurano HPLC (THF, 99.9 %), tetracloruro de carbono (CCl₄, 99.9 %), bromotricloruro de carbono (CBrCl₃, 99 %), 2-etilbromoisobutirato (EB*B*, 98 %), 1-bromo etilbenceno (97 %), 2-bromoetilbenceno (97 %), bromoacetato de etilo (98 %), yodoacetato de etilo (98 %), 2-cloroetilbenceno (97 %), etil-2-cloropropianato (98 %), yoduro de etilo (98 %), cloro acetona (99 %), yodo butano (98 %), yodo metano (98 %).

3.2. Síntesis y caracterización de complejos de rutenio ciclometalados

Los complejos ciclometalados de rutenio (II) utilizados en este trabajo fueron sintetizados de acuerdo a la literatura [26, 76-79]. El complejo **6** (Figura 4.1) aún no ha sido reportado.

- Se utiliza el dímero **1** de rutenio como precursor para la síntesis de los complejos **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** y **8**.

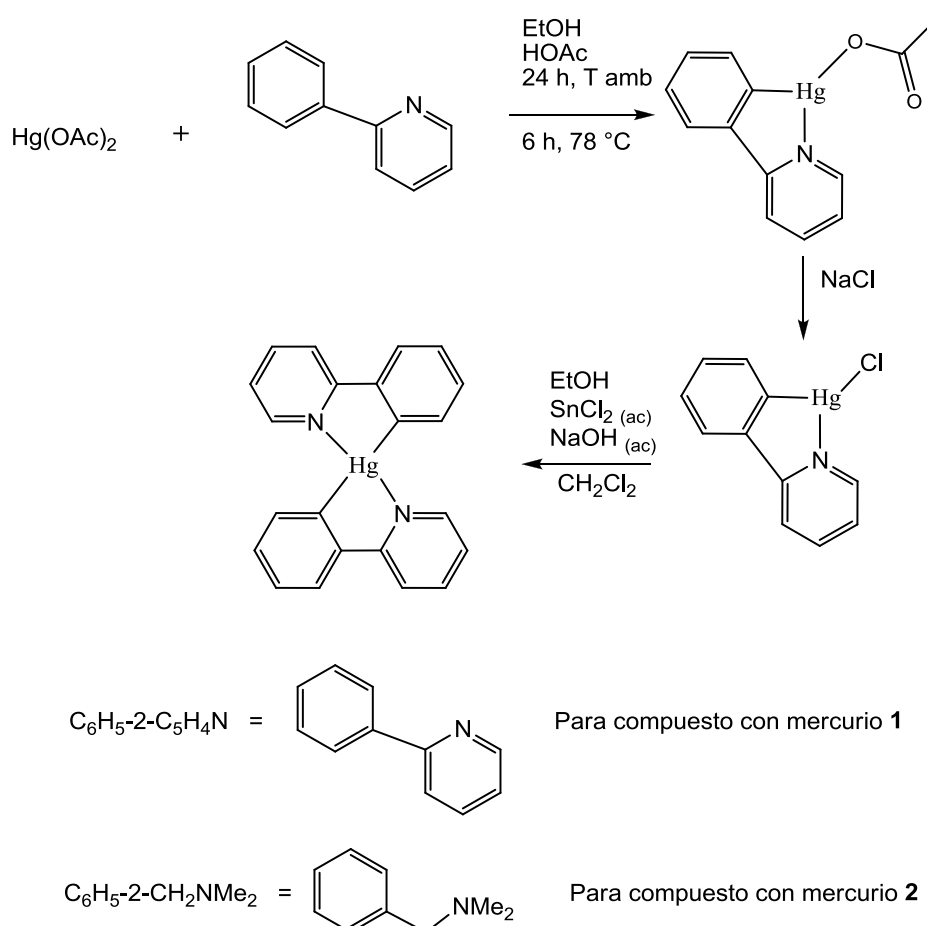


Para la obtención de este dímero **1** se disuelve tricloruro de rutenio hidratado (4 g, 19.5 mmol) en etanol (150 mL, 2569 mmol). Una vez disuelto, se agrega 1,4-ciclohexadieno (8 mL, 85 mmol). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo

(80 °C) con agitación constante durante 4 horas. El polvo café ladrillo se filtra a vacío y se lava con etanol (3 g, 6 mmol; rendimiento 62 %).

3.2.1. Síntesis de los complejos de rutenio sintetizados en 4 pasos, utilizando un precursor de mercurio [Ru(C₆H₄-2-C₅H₄N)₃]PF₆ (1) [78] y [Ru(C₆H₄-2-CH₂NMe₂)(MeCN)₄]PF₆ (5)

Los complejos sintetizados en esta sección parten de un precursor de mercurio [77]. En el esquema 3.2.1.1 se muestra la reacción general para la obtención de estos compuestos con mercurio.



Esquema 3.2.3.1. Síntesis de compuestos con mercurio

Complejo 1. Se pone a reflujo por 4 h una mezcla del compuesto **8** (74 mg, 0.2 mmol), compuesto con mercurio **1** (103 mg, 0.20 mmol) y KPF_6 (77 mg, 0.42 mmol) en metanol (20 mL). Posteriormente el disolvente se evapora, se disuelve el residuo oscuro en CH_2Cl_2 y la solución se pasa a través de una columna pequeña de Al_2O_3 con CH_2Cl_2 como eluyente. Se recolecta y se concentra a sequedad la fracción roja. Se agrega dietil éter para inducir la cristalización del sólido rojo, el cual se lava con dietil éter y se seca a vacío. (85 mg, 0.12 mmol, 60 % rendimiento).

Complejo 5. Se puso a reaccionar una mezcla del dímero **1** de rutenio (0.2 mmol) con el compuesto con mercurio **2** (0.4 mmol), en CH_2Cl_2 , a T ambiente. Posteriormente, se evapora el disolvente bajo presión reducida y se disuelve el sólido obtenido en 10 mL de CH_2Cl_2 . Se pasa la disolución por una columna corta de Al_2O_3 , utilizando primero CH_2Cl_2 y después una mezcla 5:1 CH_2Cl_2/CH_3CN como eluyente. Se colecta y se evapora a sequedad la fracción amarilla clara. Se cristaliza por difusión de $CH_2Cl_2/CH_3CN(5:1)$ /dietil éter, obteniendo cristales blancos. Los cristales se lavan con dietil éter y se secan a vacío (130 mg, 60 % de rendimiento).

Complejo 1 $[Ru(C_6H_4-2-C_5H_4N)_3]PF_6$. NMR H^1 [CD_3CN , 300 MHz, δ (ppm)]: 8.64 (dd, 1H, $^3J = 5.49$, $^4J = 1.08$), 8.57 (dd, 1H, $^3J = 5.77$, $^4J = 1.11$), 8.04 (td, 1H, $^3J = 7.56$, $^4J = 1.65$, $^3J = 5.49$, $^4J = 1.08$), 7.88 (d, 1H, $^3J = 7.96$), 7.76 (d, 1H, $^3J = 7.69$), 7.65 (t, 1H, $^3J = 7.15$), 7.60 (td, 1H, $^3J = 7.15$, $4J = 1.38$), 7.33-7.45 (m, 4H), 7.16-7.25 (m, 3H), 7.10 (dd, 1H, $^3J = 7.69$, $^4J = 1.11$), 7.05 (td, 1H, $^3J = 7.45$, $^4J = 1.38$), 6.92 (td, 1H, $^3J = 7.69$, $^4J = 1.11$), 6.77-6.85 (m, 3H), 6.52-6.61 (m, 1H), 6.55 (td, 1H, $^3J = 5.77$, $^4J = 1.65$), 6.11 (d, 1H, $^3J = 7.69$). EM [FAB⁺, m/z]: [M = Ru + 3phpy] 564 (92 %) [M + H]⁺, 410 (10 %) [M + H - phpy]⁺.

3.2.2. Síntesis de los complejos de rutenio sintetizados en 3 pasos, [Ru(C₆H₄-2-C₅H₄N)(phen)₂]PF₆ (2), [Ru(C₆H₄-2-C₅H₄N)(*t*-Bu₂-bipy)₂]PF₆ (3) y [Ru(C₆H₄-2-CH₂NMe₂)(MeCN)₄]PF₆ (6)

Complejo **2**. Se calienta una solución del complejo **7** (200 mg, 0.35 mmol) y 1,10-fenantrolina (180 mg, 1.00 mmol) en metanol (20 mL) a 50 °C por 19 h. El disolvente es evaporado bajo vacío y el residuo café oscuro es disuelto en CH₂Cl₂. La solución se pasa a través de una columna de Al₂O₃, primero utilizando CH₂Cl₂ y luego una mezcla 7:1 CH₂Cl₂:MeCN como eluyente. Se colecta a fracción púrpura y se evapora a sequedad bajo vacío. La cristalización de CH₂Cl₂:MeCN(7:1):dietiléter da cristales púrpuras, los cuales se lavan con dietiléter y se secan a vacío (149 mg, 0.19 mmol, 55 % de rendimiento).

Complejo **3**. Es obtenido bajo las mismas condiciones que el complejo **2**. Se calienta una suspensión del complejo **7** (200 mg, 0.38 mmol) con 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridil (268 mg, 1.00 mmol) en metanol (20 mL) a 50 °C por 19 h. (196 mg, 0.2 mmol, 55% de rendimiento).

Complejo **6**. Se pone a reflujo por 19 h una suspensión del complejo **4** (200 mg, 0.4 mmol) en acetonitrilo (20 mL) previamente burbujeado con N₂. Posteriormente el disolvente es evaporado bajo presión reducida y el sólido obtenido se disuelve en 10 mL de CH₂Cl₂. La disolución se pasa por una columna corta de Al₂O₃, utilizando primero CH₂Cl₂ y después una mezcla 5:1 de CH₂Cl₂/CH₃CN como eluyente. La fracción amarilla clara se colecta y se evapora a sequedad. Se cristaliza por difusión de CH₂Cl₂/CH₃CN(5:1)/dietiléter, obteniendo cristales blancos. Los cristales se lavan con dietiléter y se secan a vacío (130 mg, 0.24 mmol, 60 % de rendimiento).

Complejo 2 $[Ru(C_6H_4-2-C_5H_4N)(phen)_2]PF_6$. $C_{37}H_{24}N_5RuPF_6$. Análisis elemental teórico: C, 56.64; H, 3.08; N, 8.93. Experimental: C, 55.84; H, 3.58; N, 8.49. NMR H^1 [CD_3CN , δ (ppm)] 8.76 (d, 1H, 3J = 8.3 Hz), 8.64 (d, 1H, 3J = 7.4 Hz), 8.60 (d, 1H, 3J = 8.0 Hz), 8.54 (d, 1H, 3J = 8.0 Hz), 8.29 (dd, 1H, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.1 Hz) 8.18–8.12 (m, 2H), 8.04–7.75 (m, 9H), 7.62 (ddd, 1H, 3J = 7.4, 3J = 5.5, 4J = 1.1), 7.44–7.38 (m, 3H), 7.27–7.15 (m, 3H), 6.75 (d, 1H, 3J = 6.9 Hz). RMN P^{31} : -144 (hep, PF_6). IR, cm^{-1} : 842 (s, PF_6). MS-FAB $^+$: 640 (2%) $[M+H]^+$, 460 (29%) $[M+H-phen]^+$, 280 (4%) $[M+H-2phen]^+$.

Complejo 3 $[Ru(C_6H_4-2-C_5H_4N)(t-Bu_2-bipy)_2]PF_6$. Análisis elemental experimental: C 59.78; H 6.05; N 7.51. NMR H^1 [CD_3CN , δ (ppm)]: 8.43 (d, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 7.98 (d, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.82 (dd, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.55 (m, 2H), 7.43 (dd, 1H), 7.24-7.18 (m, 3H), 6.91 (ddd, 1H), 6.85-6.77 (m, 2H), 6.40 (d, 1H), 1.41 (s, 9H), 1.37 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.35 (s, 9H).

Complejo 6 $[Ru(C_6H_4-2-CH_2NMe_2)(MeCN)_4]PF_6 \cdot 0.3 CH_2Cl_2$. Análisis elemental teórico: C, 36.46; H, 4.35; N, 12.29. Experimental: C, 36.56; H, 4.54; N, 12.01. NMR H^1 [CD_3CN , 400 MHz, δ (ppm)] : 7.57 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, C_6H_4), 6.95-6.89 (m, 2H, C_6H_4), 6.77 (td, $J = 7.4$, $J = 1.2$ Hz, 1H, C_6H_4), 3.65 (s, 2H, CH_2N), 2.47 (s, 6H, NMe_2), 2.43 (s, 3H, MeCN), 2.23 (s, 6H, MeCN), 2.15 (s, 3H, MeCN). IR, cm^{-1} : 828 (s, PF_6), 2265 (m, $\nu_{N\equiv C}$). MS-FAB $^+$: 359 (25 %) $[M+H-MeCN]^+$, 318 (10 %) $[M+H-2MeCN]^+$, 277 (27 %) $[M+H-3MeCN]^+$, 236 (23 %) $[M+H-4MeCN]^+$.

3.2.3. Síntesis de los complejos de rutenio sintetizados en 2 pasos, $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(C_6H_4-2-CH_2NMe_2)(MeCN)]PF_6$ (4), $[Ru(C_6H_4-2-C_5H_4N)(MeCN)_4]PF_6$ (7), $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(C_6H_4-2-C_5H_4N)Cl]$ (8)

Complejo 4. En un matraz Schlenk, bajo atmósfera de N_2 , se agregan los reactivos sólidos: dímero 1 de rutenio (1 g, 2 mmol), NaOH (0.16g, 4 mmol) y

KPF₆ (0.73g, 4 mmol) y se realizan tres ciclos de vacío-nitrógeno. Posteriormente se restablece la atmósfera de N₂ y se le agrega la mezcla de *N,N*-dimetilbencilamina (0.8 mL, 4 mmol) con 50 mL de CH₃CN previamente burbujeada con N₂. El matraz se coloca dentro de un baño de aceite controlado termostáticamente a 45 °C por 19 horas. Después se evapora el disolvente bajo presión reducida y el sólido obtenido se disuelve en 10 mL de CH₂Cl₂. La disolución se pasa por una columna de Al₂O₃, utilizando primero CH₂Cl₂ y después una mezcla 5:1 CH₂Cl₂/CH₃CN como eluyentes. La fracción amarilla se colecta y se evapora a sequedad. Se cristaliza por difusión de CH₂Cl₂/CH₃CN(5:1)/dietil éter, obteniendo cristales naranjas. Los cristales se lavan con dietil éter y se secan a vacío (1.2 g, 2.4 mmol; 60 % de rendimiento).

Complejo **7**. Mismo procedimiento que el complejo **4**. Se utiliza como ligante phpy en vez de dmba. Relación molar: dímero **1** de rutenio (1 g, 2 mmol), NaOH (0.16g, 4 mmol), KPF₆ (0.73g, 4 mmol), fenilpiridina (0.6 mL, 4 mmol) en 50 mL de CH₃CN. (1.4 g, 2.6 mmol; 65 % de rendimiento).

Complejo **8**. Mismo procedimiento que para la síntesis del complejo **4**, en ausencia de KPF₆ y a reflujo de metanol (50 mL). Relación molar: dímero **1** de rutenio (1 g, 2 mmol), NaOH (0.16g, 4 mmol), fenilpiridina (0.6 mL, 4 mmol) en 50 mL de CH₃CN.

Complejo 4 [Ru(η^6 -C₆H₆)(C₆H₄-2-CH₂NMe₂)(MeCN)]PF₆. C₁₇H₂₁N₂RuPF₆. Análisis elemental teórico: C, 40.83; H, 4.43; N, 5.5. Experimental: C, 40.81; H, 4.3; N, 5.61. NMR H¹ [CD₃CN, δ ppm]: 2.13 (s 3H), 2.72 (s 3H), 2.96 (s 3H), 3.28 (d 1H *J* = 11.01 Hz), 3.69 (d 1H *J* = 13.80 Hz), 5.63 (s 6H), 6.97 (m 3H), 8.05 (d 1H *J* = 9 Hz). NMR P³¹ [CD₃CN, δ ppm]: -144.02 (spt). EM [FAB⁺]: 355 [(M⁺+H)], 314 [(M⁺+H) – CH₃CN], 236 [(M⁺+H) - (CH₃CN y benceno)].

Complejo 7 [Ru(C₆H₄-2-C₅H₄N)(MeCN)₄]PF₆. C₁₉H₂₀N₅RuPF₆. Análisis elemental teórico: C, 40.43; H, 3.57; N, 12.41. Experimental: C, 41.43; H, 3.84; N, 12.30. NMR H¹ [CD₃CN, δ ppm]: 8.89 (d, 1H, ³*J* = 6.0), 7.95 (dd, 1H, ³*J* 7.4,

$^4J = 0.8$), 7.86 (d, 1H, $^3J = 8.2$), 7.72 (td, 1H, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.5$), 7.70 (d, 1H, $^3J = 6.0$), 7.15 (td, 1H, $^3J = 6.0$, $^4J = 1.4$), 7.07 (td, 1H, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.4$), 6.95 (td, 1H, $^3J = 7.7$, $^4J = 0.8$), 2.49 (s, 3H, NCCH₃), 2.13 (s, 3H, NCCH₃), 1.94 (s, 6H, NCCH₃). NMR C¹³: 184.27, 168.20, 152.47, 146.87, 138.31, 136.11, 127.59, 123.23, 121.21, 120.65, 117.77, 3.44, 2.89. NMR P³¹: 143 (sept, PF₆). IR: 834 (s, PF₆), 2268 (m, MeCN). MS: 419 (5 %) [M + H]⁺, 379 (63 %) [(M + H) - MeCN]⁺, 338 (37 %) [(M + H) - 2MeCN]⁺, 297 (45 %) [(M + H) - 3MeCN]⁺, 256 (36 %) [(M + H) - 4MeCN]⁺.

Complejo 8 [Ru(η^6 -C₆H₆)(C₆H₄-2-C₅H₄N)Cl]. NMR H¹ [CD₃CN, 300 MHz, δ (ppm)]: 9.4 (dd, 1H, $^3J = 8.3$, $^4J = 1$), 8.23 (dd, 1H, $^3J = 7.0$), 7.82 (m, 2H), 7.67 (dd, 1H, $^3J = 6,7$), 7.14 (m, 2H), 7.02 (td, 1H, $^3J = 6.9$), 5.51 (s, 6H).

3.2.4. Síntesis de los complejos de rutenio utilizando como precursor los dímeros con anillo sustituido, [Ru(η^6 -*p*-iPrC₆H₄Me)(C₆H₄-2-C₅H₄N)Cl] (**9**) y [Ru(η^6 -C₆Me₆)(C₆H₄-2-C₅H₄N)Cl] (**10**) [79]

Complejo 9. Se pone a agitar una suspensión de dímero **2** (80 mg, 0.13 mmol), del compuesto con mercurio **1** (102 mg, 0.26 mmol) y [NCH₃]₄Cl (142 mg, 1.3 mmol) en acetona seca (10 mL), a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno durante 20 h. Se obtiene una mezcla amarilla-beige, la cual se filtra con Celita. El sólido amarillo-naranja se seca a vacío (89 mg, 0.21 mmol, 80 % rendimiento).

Complejo 10. Una suspensión del dímero **3** (80 mg, 0.12 mmol), del compuesto con mercurio **1** (94 mg, 0.24 mmol) y [NCH₃]₄Cl (132 mg, 1.2 mmol) en acetona seca (10 mL) es puesta en agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtiene una mezcla amarilla-naranja, la cual se filtra con Celita. El sólido naranja se seca a vacío (87 mg, 0.19 mmol, 80 % rendimiento).

3.3. Procedimiento general para la polimerización de VAc bajo calentamiento convencional e irradiación con microondas

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en ampollas selladas. El procedimiento típico de polimerización es: se colocan en un matraz Schlenk de 25 ml complejo **4** (100 mg, 0.2 mmol), $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ (44 mg, 0.2 mmol), anisol (4 mL, 26.7 mmol), *n*-decano (200 μL), VAc (4 mL, 43.2 mmol) y se desgasifica utilizando tres veces ciclos de vacío-nitrógeno. Al final se agrega el iniciador (21.2 μL , 0.2 mmol). Se deja en agitación la mezcla de reacción por 5 min a temperatura ambiente hasta lograr homogeneidad, con un volumen total de 8 mL. Posteriormente se toman 5 alícuotas (1.6 mL cada una) de la solución y se colocan en ampollas que son selladas bajo atmósfera de nitrógeno. Las ampollas se sumergen en un baño de aceite controlado termostáticamente a 70 °C. La polimerización se detiene al tiempo requerido y se dejan enfriar los tubos en un baño de hielo. Se usa anisol como estándar interno cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en presencia de DMSO como disolvente. Las conversiones se determinan por cromatografía de gases (monómero residual) y las muestras de polímero se inyectan en GPC sin purificación previa. Las muestras para análisis de NMR H^1 fueron purificadas previamente. Para purificar el pVAc, el polímero se disuelve en THF y se pasa por una columna de Al_2O_3 (diámetro \approx 13 mm, altura \approx 40 mm), utilizando THF como eluyente. Son muy similares las curvas de GPC de las muestras de pVAc purificadas y sin purificar obtenidas del mismo experimento.

Se utiliza el mismo procedimiento para las polimerizaciones asistidas con microondas, excepto que todos los componentes se agregan en tubos de 10 mL diseñados especialmente para el equipo de microondas unimodal CEM Discover. Se tapan los viales bajo atmósfera de N_2 utilizando la técnica Schlenk. También se agita magnéticamente y se calienta a 70 °C en el reactor de microondas la mezcla de reacción por un tiempo determinado y al final la muestra se enfría en un baño de hielo.

3.3.1. Procedimiento general para la polimerización de VAc en presencia de 10 equivalentes de moléculas pequeñas

El procedimiento es el mismo que la sección 3.3. Sólo se agrega la cantidad necesaria de equivalentes de moléculas pequeñas como acetonitrilo, benceno o piridina en la mezcla de reacción; la relación molar para 10 equivalentes de acetonitrilo es: complejo **4** (100 mg, 0.2 mmol), Al(O*i*-Pr)₃ (44 mg, 0.2 mmol), anisol (4 mL, 26.7 mmol), *n*-decano (200 μL), VAc (4 mL, 43.2 mmol), CCl₄ (21.2 μL, 0.2 mmol), MeCN (26.1 μL, 2 mmol).

3.4 Experimentos de extensión de cadena

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando la técnica Schlenk. El macroiniciador de pVAc se obtuvo primero en DMSO (50/50 v/v) a 70 °C, utilizando una composición inicial molar de [VAc]₀/[**4**]₀/[Al]₀/[CCl₄]₀ = 200/1/1/1 bajo irradiación con microondas ó 100/1/1/1 bajo calentamiento convencional. Se detiene la reacción enfriando la muestra en un baño de hielo. Se determina la conversión por cromatografía de gases y se caracteriza el polímero por GPC y NMR H¹. Después de la purificación del pVAc éste se usa como macroiniciador para la subsecuente polimerización de VAc, utilizando calentamiento convencional e irradiación con microondas. Un ejemplo típico de este procedimiento se da enseguida: los líquidos utilizados son previamente desgasificados; se agregan DMSO (0.5 mL, 7 mmol), VAc (0.5 ml, 5.4 mmol) y anisol (25 μl) a los sólidos, pVAc (96 mg, ~ 0.04 mmol), complejo **4** (13.5 mg, 0.03 mmol), Al(O*i*-Pr)₃ (5.5 mg, 0.03 mmol). La mezcla se sumerge en un baño de aceite a 70 °C. Se obtiene una conversión del 20 % después de 12 h de reacción.

3.5 Síntesis y caracterización de p(VAc-co-MMA)

Todo el procedimiento se llevó a cabo utilizando la técnica Schlenk. Primero se sintetiza el macroiniciador pVAc utilizando un matraz Schlenk en masa a 70 °C, con la siguiente relación molar: **4** (108 mg, 0.21 mmol), Al(O \dot{i} Pr)₃ (44 mg, 0.21 mmol), VAc (4 mL, 43.2 mmol) y CCl₄ (21.2 μ L, 0.21 mmol). Se detiene la reacción después de 2 h, por enfriamiento, alcanzando una conversión de aprox. 20 %. Se toma 1 mL de la mezcla para análisis de GPC (M_n = 5800 g/mol; M_w/M_n = 1.6) y el resto se evapora a vacío y a temperatura ambiente. Posteriormente se agregan anisol (0.7 mL, 6.6 mmol), MMA (2 mL, 18.6 mmol) y *n*-decano (100 μ L) previamente desgasificados. La mezcla de reacción se coloca en un baño de aceite a 70 °C y se detiene después de 4 h de reacción, alcanzando una conversión del 36 %. Se purifica el polímero obtenido como se describe para pVAc y se caracteriza por GPC y NMR-H¹ (en CDCl₃).

3.6 Procedimiento general de ATRA de CCl₄ y CCl₃Br para VAc. Síntesis y caracterización

Se llevan a cabo las reacciones con una relación molar $[4]_0/[VAc]_0 = 1/200$ y alcano polihalogenado (CCl₄ o CCl₃Br)/VAc = 50/50 v/v a 70 °C, utilizando la técnica Schlenk. Se colocan en el matraz VAc (1mL, 10.8 mmol), **4** (27 mg, 0.054 mmol), CCl₄ (1 mL, 10.3 mmol) o CCl₃Br (1 mL, 10.1 mmol) y *n*-decano (25 μ L, 0.13 mmol) y se desoxigena tres veces con ciclos de vacío-nitrógeno. Después, se sumerge el matraz en un baño de aceite precalentado a 70 °C. Se detiene la reacción después de 2 h por enfriamiento en un baño de hielo. Se filtra la mezcla de reacción.

Se determina la conversión del VAc por cromatografía de gases. Se separa el producto (1-Bromo-3,3,3-tricloropropilacetato) usando un equipo de destilación de paso corto y finalmente se pasa el producto obtenido a través de una columna de Al₂O₃ para remover la presencia de especies que contienen

metales. Se determina el rendimiento sobre el producto ya separado (1.8 g, 60 % rendimiento).

NMR- H^1 [300 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)], 6.96 (dd, $J = 8.8, 2.5$ Hz, 1H), 3.83 (ddd, $J = 18.0, 15.5, 5.7$ Hz, 2H), 2.16 (s, 3H). MS-IE $^+$: 284 (4 %) [M+H] $^+$, 205 (18 %) [M+H-Br] $^+$, 189 (20 %) [M+H-Br-CH $_3$] $^+$, 43 (100 %) [M+H-(Br-CHO-CH $_2$ -CCl $_3$)] $^+$.

3.7 Caracterización e instrumentación

Se determina la conversión de monómero a partir de la concentración de monómero residual medida por cromatografía de gases (GC) utilizando un equipo Shimadzu GC-2010 con una columna capilar RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm ID, and 0.5 μ mdf) con *n*-decano (13.0 mM) como estándar interno (anisol en el caso de DMSO como disolvente) en cada polimerización. Condiciones de análisis: temperatura del inyector, 220 °C; temperatura programada, 4 min 40 °C, 15 °C/min hasta 220 °C, 2 min 220 °C o calculada por el intervalo de la masa antes y después de remover el monómero residual por evaporación hasta lograr peso constante. Se determinaron el peso molecular (M_n) y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) de los polímeros utilizando cromatografía de permeación en gel, con un equipo modelo ALLIANCE 2695 equipado con los siguientes aditamentos: un detector de índice de refracción Waters 2414 con dos columnas en serie de gel (HR MBL rango de peso molecular de 5×10^2 a 7×10^5 y MB-B de 10^3 a 4×10^6) termoestabilizadas a 35 °C. Se usó THF como eluyente, a 35 °C y una velocidad de flujo de 0.5 mL/min. Se utilizó estándar de poliestireno lineal para calibrar. Se calculó el peso molecular teórico sin tomar en cuenta los grupos terminales, de acuerdo a la siguiente ecuación: $M_{n,teo} = ([Monómero]_0/[Iniciador]_0) \times Conversión \times MW_{monómero}$, donde $0 \leq conversión \leq 1$. Se obtuvieron los espectros de NMR H^1 en un equipo Bruker Avance 400

MHz y en un equipo Varian 300 MHz, usando CDCl_3 y CD_3CN como disolventes. Se corrieron los espectros de IR en un instrumento Nicolet-Magna 750 FT-IR, en pastillas de KBr. Todas las reacciones llevadas a cabo en microondas se realizaron en un reactor CEM Discover conectado a un sistema robótico CEM Explorer. Los espectros de masas fueron obtenidos con un espectrómetro JEOL JMS-AX505HA, usando una fuente de impacto electrónico a 70 eV.



Capítulo 4
Análisis y Discusión
de Resultados

Capítulo 4. Análisis y Discusión de Resultados

4.1. Observaciones generales y comparación de los complejos

Se utilizaron diferentes complejos ciclometalados de rutenio (II) (Figura 4.1.1) para la polimerización de VAc a temperaturas entre 60 – 80 °C en diferentes disolventes. Los complejos están coordinados de forma saturada con 18 electrones, con ligantes bidentados como fenantrolina (phen) (**2**) y 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridil (*t*-Bu₂-bipy) (**3**) o formando un enlace σ -C-Ru con 2-fenilpiridina (phpy) (**1**, **2**, **3**, **7**, **8**, **9** y **10**) y *N,N*-dimetilbencilamina (DMBA) (**4**, **5**, **6**) en presencia de ligantes más lábiles como acetonitrilo (MeCN) y/o benceno (C₆H₆).

En general, estos compuestos se sintetizan de manera fácil excepto (**1**, **5**, **9** y **10**), estas síntesis requieren una reacción de transmetalación con Hg. Se obtienen rendimientos altos en la obtención de los complejos ciclometalados en reacciones de 2 a 4 pasos [26, 76-79]. Los complejos **1**, **2**, **3**, **4**, **6** y **7** son catiónicos mientras que los complejos **5**, **8**, **9** y **10** son neutros.

La mayoría de estos complejos fueron activos en la polimerización de VAc, el porcentaje (%) de conversión y pesos moleculares (M_n) obtenidos dependieron del catalizador y del disolvente. Con el catalizador **2**, el cual dio buenos resultados en ATRP de St no logramos obtener polímero, tampoco con el catalizador **3** y **9**.

La polimerización de VAc catalizada por estos complejos ciclometalados utilizando una relación molar de [VAc]₀/[Ru^{II}]₀/[Al(O^{*i*}-Pr)₃]₀/[Iniciador]₀ = 200/1/1/1, se lleva a cabo solo cuando se agrega CCl₄ como iniciador. El uso de otros halogenuros de alquilo (2-etilbromoisobutirato (EBB), 1-bromoetilbenceno, 2-bromoetilbenceno, 2-cloroetilbenceno, bromotricloro metano (CCl₃Br), etil-2-cloropropionato, bromoacetato de etilo, iodoacetato de etilo, yodo etano, cloro acetona, yodo butano, yodo metano) como iniciadores resulta en conversiones muy bajas (≤ 7 %) o bien, no se observa formación de

polímero. También es importante destacar que no se observa polímero en ausencia de complejo de rutenio o de CCl_4 en los sistemas de polimerización realizados. En general, las polimerizaciones se detienen en aproximadamente 10 h de reacción. Si se aumenta tiempo, no aumenta la conversión de monómero a polímero. Las conversiones son limitadas con todos los complejos utilizados y no excede del 40 – 45 % en los mejores casos. También al agregar 10 equivalentes de MeCN con respecto al catalizador se logra aumentar la conversión en la polimerización de VAc utilizando algunos de los complejos ciclotmetalados.

Con los resultados obtenidos se observa que el complejo **4** presenta mejores y más interesantes resultados en la polimerización de VAc (Tabla 4.1.1), debido a ello se investigaron de manera más profunda las reacciones de polimerización utilizando este complejo.

Los resultados mostrados son de reacciones llevadas a 70 °C, que es la temperatura más adecuada para la activación de los catalizadores en los sistemas de polimerización utilizados; a 60 °C los complejos no son activos, excepto con la presencia de 10 equivalentes de MeCN con respecto al catalizador y a 80 °C se obtienen resultados muy similares que los alcanzados a 70 °C.

Al iniciar este trabajo de investigación se probaron los complejos **1**, **2** y **3** para polimerizar VAc. Algunos de los ligantes de estos complejos son bidentados, lo que permite mayor estabilidad en la estructura del catalizador y de esta manera arrojar resultados efectivos al mediar la polimerización de VAc. Sin embargo, con el catalizador **1** en anisol se tiene conversión del 36 % en 20 h, y el peso molecular no aumenta con la conversión, alcanzando pesos moleculares de alrededor de 5,000 con dispersidad ligeramente estrechas ~ 1.3. En ausencia de aditivo la conversión disminuye al 26 % en 20 h con pesos moleculares alrededor de 6,000 y dispersidad ~ 1.4. No se logra obtener polímero en los sistemas mediados por **2** y **3** en masa y en disolución de anisol, MEK, DMF y DMSO. Comparando la estructura del catalizador **1** con el catalizador **2** y **3**, el complejo **1** presenta dos enlaces (de los anillos aromáticos) coordinados

débilmente al centro metálico (Figura 4.1.1), de esta manera el átomo que se transfiere encuentra con mayor facilidad un sitio vacante a diferencia de los catalizadores **2** y **3** en donde todos los ligandos están fuertemente coordinados haciéndolos suficientemente estables para evitar que se enlace temporalmente el átomo de Cl que se transfiere del iniciador y de esta manera pueden evitar la formación de especies radicales para la iniciación de la polimerización.

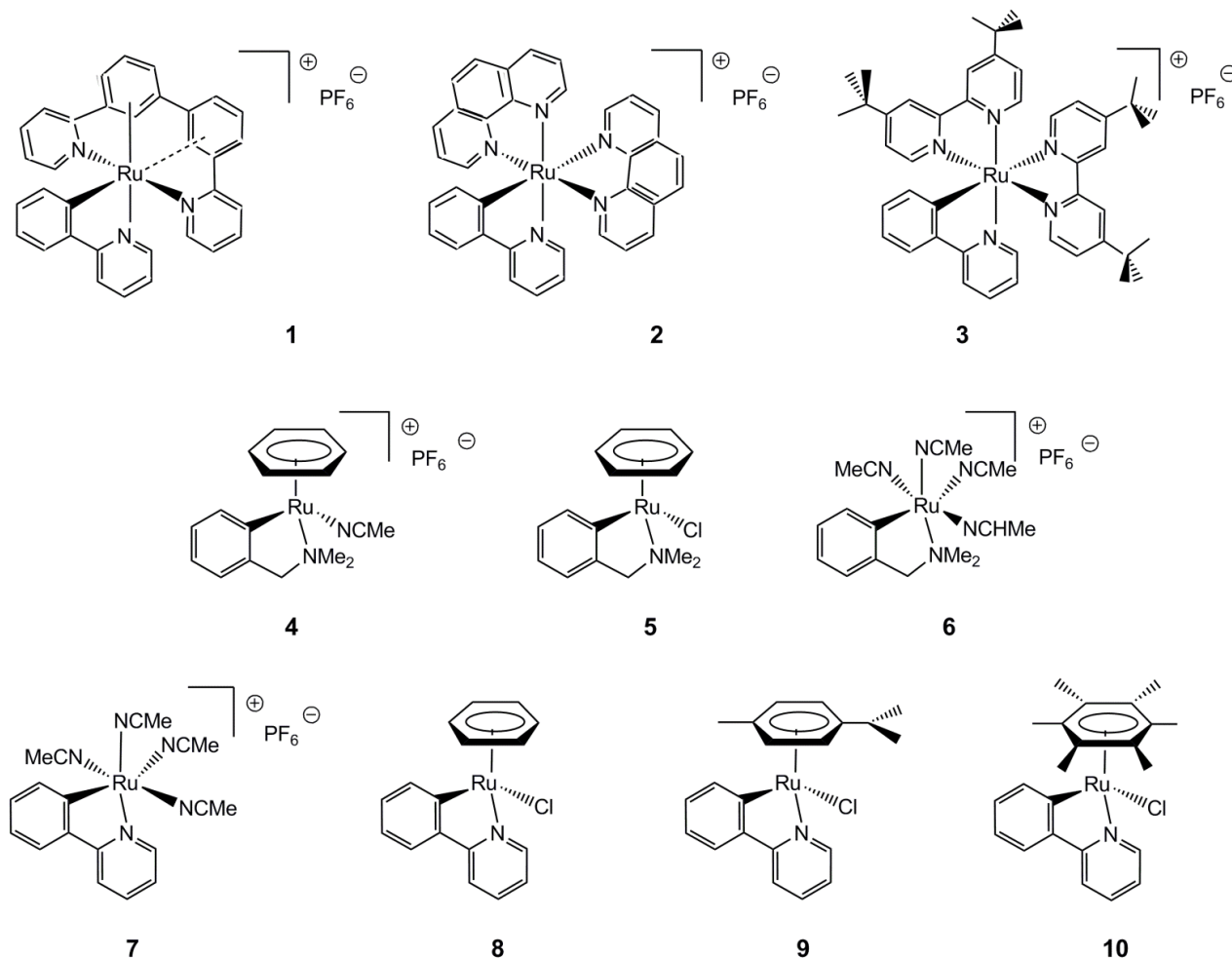


Figura 4.1.1. Estructuras de los complejos ciclometalados de Ru (II)

Debido a los resultados poco exitosos mostrados previamente en la polimerización de VAc se probaron los compuestos **4**, **5**, **6**, **7** y **8**. Estos compuestos presentan ligandos lábiles como MeCN y/o benceno. Las conversiones son muy bajas, tanto en masa como en anisol (del 10 al 35 %),

DMF o MEK, dependiendo del catalizador (del 10 al 35 %). Se obtuvieron conversiones ligeramente más altas utilizando DMSO (**4**, 45 %; **6**, 30 %; **7**, 30 % y **8**, 38 %). La polimerización mediada por el complejo neutro **8** resulta en conversiones similares en todos los disolventes utilizados (30 – 38 %), con un mínimo de 30 % en MEK y un máximo de 38 % en DMSO. Los datos de las polimerizaciones para estos catalizadores en diferentes disolventes a 70 °C se muestran en la Tabla 4.1.1.

Estos resultados muestran claramente que la rapidez de polimerización y los pesos moleculares dependen del disolvente utilizado pero la dependencia es diferente para cada catalizador. Sin embargo, se obtienen conversiones más altas y mayores pesos moleculares de pVAc en DMSO.

Tabla 4.1.1. Polimerización de VAc mediada por **4**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9** y **10** en diferentes disolventes bajo calentamiento convencional a 70 °C. $[VAc]_0/[Ru^{II}]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1$; Disolvente/VAc = 50/50 v/v

	Complejo	Disolvente	Tiempo (h)	$[Al]_0/[Ru]_0$	Conversión (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	4	Anisol	1	1	20	6.8	1.6
			14		35	7.1	1.5
2			1	0	12	6.2	1.5
			14		30	6.9	1.7
3		Masa	1	1	18	6.2	1.8
			14		36	6.6	1.6
4			1	0	11	5.7	2.1
			14		29	6.3	1.9
5		MEK	4	1	3	---	---
			14		15	5.0	1.4
6		DMF	4	1	20	5.8	2.1
			14		25	6.1	1.8

Capítulo 4. Análisis y Discusión de Resultados

7		DMSO	0.5 14	1	18 46	5.0 12.0	2.4 2.2
8			1 14	0	20 36	5.4 9.6	2.6 3.0
9	5	Anisol	14	1	16	13.5	1.4
10	6	Anisol	14	1	16	8.0	1.9
11		Masa	14	1	23	7.9	1.8
12		DMSO	14	1	30	10.1	2.4
13	7	Anisol	1 14	1	10 20	11.3 11.6	1.6 1.6
14			4 14	0	9 16	12.3 12.8	1.6 1.5
15		Masa	1 14	1	8 20	14.1 14.0	1.8 1.6
16		MEK	1 14	1	10 20	7.5 7.3	1.4 1.7
17		DMF	1 14	1	15 20	6.8 6.9	2.0 1.9
18			1 14	0	10 15	8.5 8.7	2.2 1.8
19		DMSO	1 14	1	12 31	15.4 15.6	1.9 1.9
20			1 14	0	10 19	14.3 14.2	2.2 1.7
21	8	Anisol	1 14	1	7 33	11.8 11.1	1.7 1.8
22			2	0	2	---	---

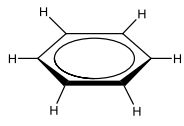
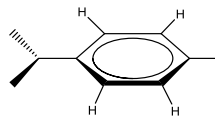
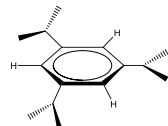


			14		16	11.9	1.6
23		MEK	1	1	10	6.7	1.7
			14		30	7.3	1.6
24			1	0	2	---	---
			14		13	4.1	1.9
25		DMF	2	1	20	10.1	1.6
			14		35	9.2	1.9
26			6	0	14	4.9	1.5
			14		20	4.9	1.7
23		DMSO	4	1	22	15.0	2.0
			14		38	14.6	2.1
24			4	0	0	---	---
			14		0	---	---
25	9	Anisol	1	1	2	---	---
			20		5	---	---
26		DMSO	1	1	5	---	---
			12		15	---	---
27	10	DMSO	1	1	10	11.6	1.8
			12		30	10.9	1.9

Con el objetivo de aumentar la solubilidad de los complejos ciclometalados en disolventes no práticos, disminuir el potencial redox y de esta manera aumentar la eficacia de los catalizadores, se insertaron grupos alquilo en el anillo aromático, complejos **9** y **10** (Figura 4.1.1). El potencial redox de los complejos disminuye al ir aumentando la densidad electrónica en el anillo aromático. El areno está más protegido, dando más densidad electrónica al metal y de esta manera evita su desplazamiento del rutenio (Tabla 4.1.2). Sin embargo, no se logran obtener mejores resultados que con los compuestos que no presentan grupos alquilo en el anillo aromático (Tabla 4.1.1). Con el catalizador **9** no se obtiene pVAc en anisol y ni en DMSO; con el catalizador **10** en DMSO se logra

obtener hasta el 30 % en 14 h con peso molecular 11,000 y dispersidad ~1.9, sin control de peso molecular.

Una posible explicación por la cual no se logra tener éxito en la polimerización de VAc con el uso de estos catalizadores (**9** y **10**) es que se tenga un mayor impedimento estérico para la entrada y salida del átomo que se transfiere (Cl).

Tabla 4.1.2. Desplazamientos químicos de arenos sustituidos.

				
Areno (δ ppm)	5.51	5.56 y 4.99	5.12	---
	-	Protección		+
				

Por otro lado, también se investigó en este trabajo la influencia del $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$, un aditivo usado frecuentemente en ATRP mediada por catalizadores de rutenio [4]. Los catalizadores iónicos **4**, **7** y **8**, no fueron afectados fuertemente por la presencia del aditivo. La rapidez de polimerización aumenta con la presencia de aditivo pero el resultado de máxima conversión permanece similar que en ausencia de aditivo. El efecto es más pronunciado en la polimerización mediada por el complejo neutro **8**. La adición de $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ permite aumentar la conversión a prácticamente el doble en casi todos los disolventes. La influencia del aditivo es particularmente notoria en DMSO, ya que no se tiene polímero en ausencia de aditivo. Los pesos moleculares son independientes de la conversión en la mayoría de los casos, excepto para la reacción mediada por **4** en DMSO. Este fenómeno será discutido en detalle en la sección 4.4.

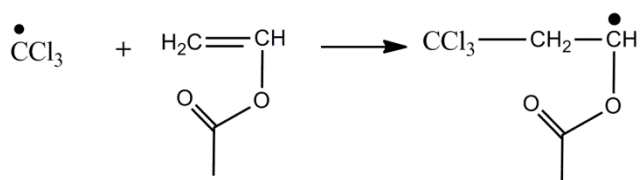
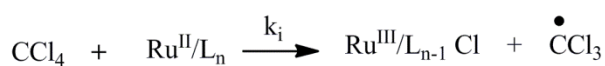
La explicación que se propone del efecto del aditivo en estos sistemas de polimerización es que el ácido de Lewis puede debilitar el enlace Ru-L (donde L = Ligante), manteniendo un equilibrio entre Ru-L y L- $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$. Al estar en contacto el ligante con el aluminio se obtiene un sitio vacante para la entrada

del átomo proveniente del iniciador ($\text{CCl}_3\text{-Cl}$) que se transfiere y de esta manera crear la especie radicalica $\bullet\text{CCl}_3$ e iniciar la propagación del VAc. Lo anterior permite obtener conversiones y pesos moleculares más altos que en ausencia de aditivo. Por otro lado, el sistema de polimerización utilizando el catalizador **8**, en ausencia de aditivo, da como resultado la no polimerización de VAc al utilizar DMSO como disolvente. Este comportamiento se puede deber a que el DMSO en estos sistemas (sección 4.4) es más coordinante a los complejos de rutenio que los otros disolventes utilizados (anisol, MEK, DMF), disminuyendo la cantidad de sitios vacantes (ya que el benceno se puede desplazar, sección 4.4) para la entrada del cloro proveniente del iniciador (CCl_4). También es importante recordar que el complejo **8** está neutralizado con un átomo de Cl, similar al átomo proveniente del CCl_4 .

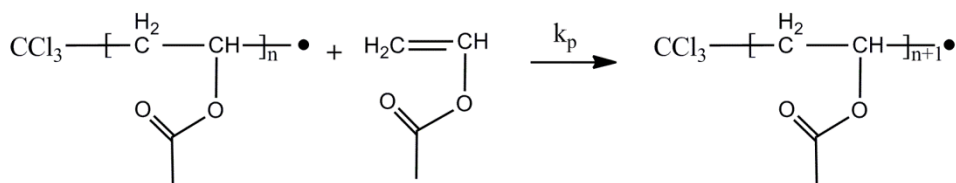
En general, los resultados son similares a los reportados por Matyjaszewski y colaboradores por el complejo de $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ con ligantes N,N,N,N',N'-pentaetildietilentríamina (PMDETA) siendo la polimerización de VAc solamente iniciada con CCl_4 [51]. La polimerización es rápida y eficiente pero no procede por mecanismo ATRP; no se encuentra dependencia del peso molecular con la conversión. En ese artículo los autores propusieron un mecanismo de telomerización radicalica con iniciación redox, donde el proceso es iniciado por la abstracción de un cloro del CCl_4 por el catalizador siendo la mayoría reacciones de transferencia de cadena al iniciador, resultando pVAc con grupos terminales de $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{-}$ y $\text{-CH}(\text{OCOCH}_3)\text{Cl}$. En ese sistema los grupos terminales no fueron activos para la subsecuente re-iniciación y la polimerización se detiene cuando se consume todo el iniciador y de esta manera no se pueden generar más radicales. En forma análoga, nosotros consideramos que la polimerización de VAc mediada por los complejos ciclometalados va por el mismo mecanismo de telomerización con iniciación redox (Esquema 4.1.2). Este mecanismo sugiere un consumo gradual de CCl_4 durante la polimerización, y en la mayoría de nuestras polimerizaciones el CCl_4 se consume lentamente de acuerdo con los análisis de cromatografía de gases, excepto en las polimerizaciones llevadas en DMSO.

Cerca del 60 % del CCl_4 desaparece después de 4 – 5 h de reacción y el consumo se termina entre 10 – 12 h. En general, estos resultados coinciden con el tiempo en que termina la polimerización. Debido a ello se puede considerar que el CCl_4 actúa como el iniciador y además como el principal agente de transferencia. Se obtienen conversiones más bajas al utilizar los complejos ciclometalados de rutenio (II) en comparación a los reportados por el complejo de hierro (II). Ello se debe probablemente a la menor eficiencia de interacción de los complejos de rutenio con CCl_4 , resultando en velocidades de polimerización más bajas.

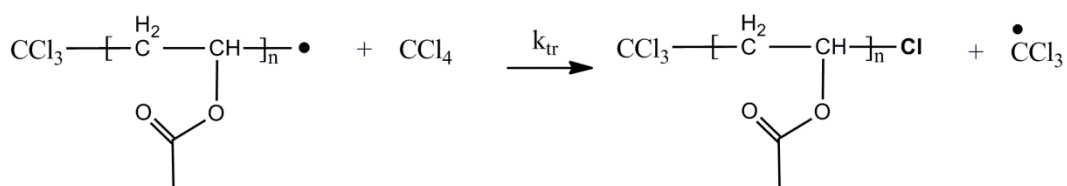
Iniciación



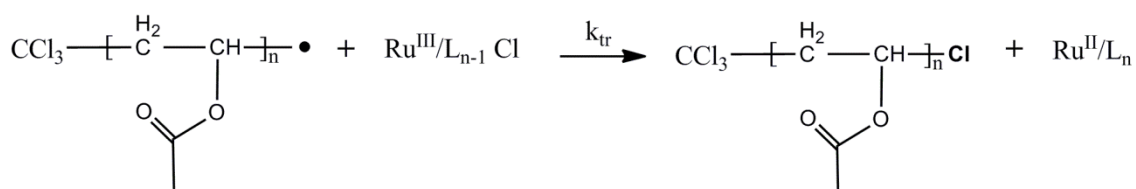
Propagación



Transferencia de cadena



Terminación

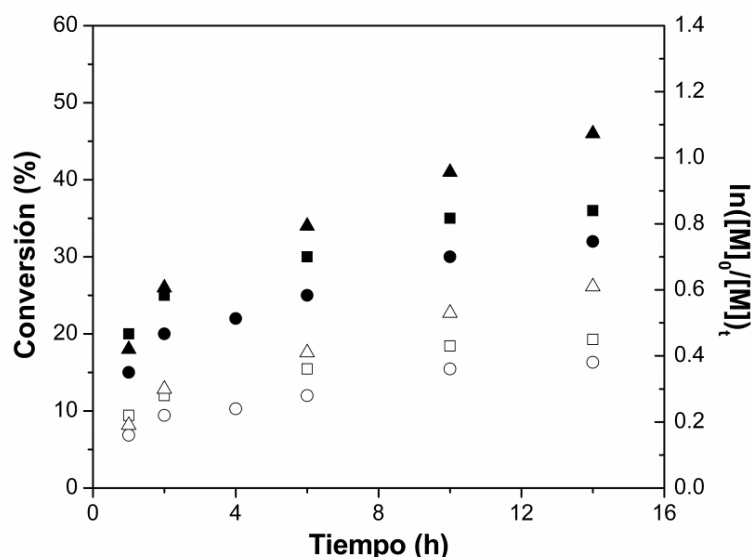


Esquema 4.1.2. Mecanismo de telomerización con iniciación redox

4.2. Polimerización mediada por el complejo 4 bajo calentamiento convencional (CH)

En relación a los resultados mostrados en la sección 4.1 se tiene que el complejo 4 da los rendimientos más altos en masa (36 %), anisol (35 %) y DMSO (45 %) y una tendencia de crecimiento del peso molecular con la conversión en presencia de este último disolvente. Debido a ello decidimos estudiar con más detalle las polimerizaciones mediadas con 4.

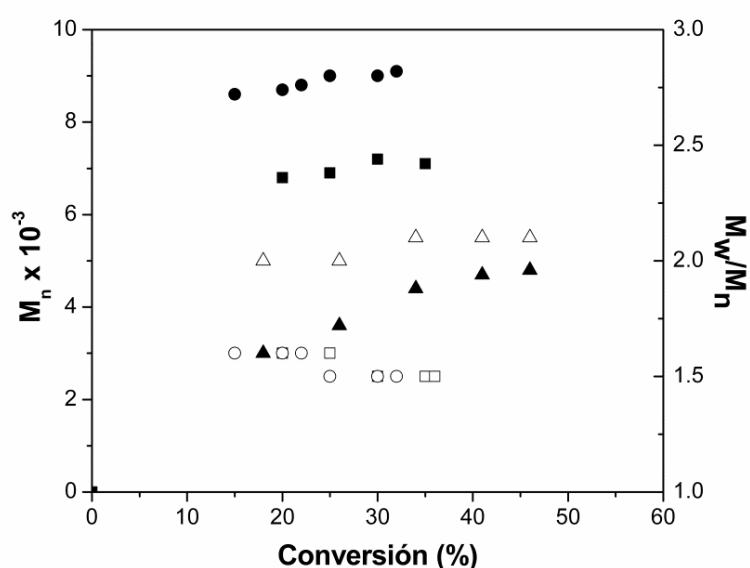
La Gráfica 4.2.1 muestra el comportamiento cinético de las polimerizaciones en anisol con diferentes composiciones iniciales de la mezcla de reacción.



Gráfica 4.2.1. Cinética de polimerización de VAc mediada por 4 a 70 °C en anisol (50/50 v/v) con relaciones molares iniciales de (a) $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ (\blacksquare conversión, \square $\ln([M]_0/[M]_t)$); (b) $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/0.5/1/1$ (\bullet , \circ); y (c) $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/2$ (\blacktriangle , \triangle)

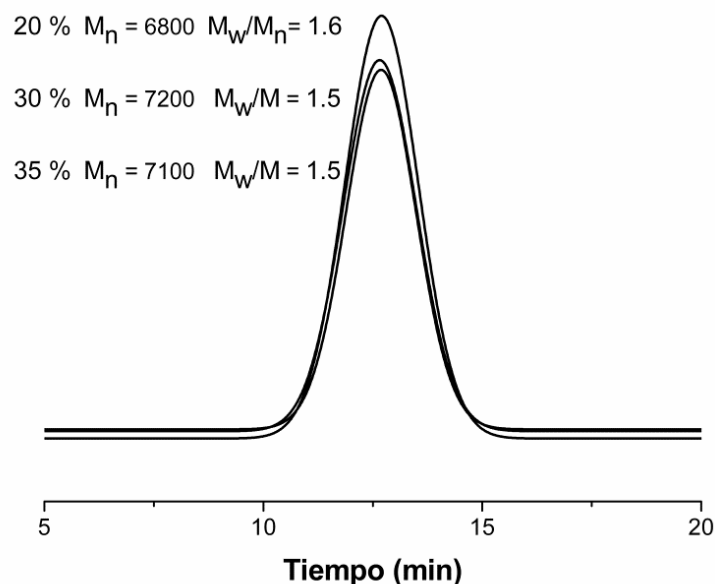
La polimerización con relación molar $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ (a, Graf. 4.2.1) es rápida desde el comienzo y la conversión continua aumentando lentamente con el tiempo, terminando en 35 % de conversión en 10 h. La rapidez de polimerización y la conversión final (30 %) (b, Graf. 4.2.1) disminuyen cuando se reduce a la mitad la concentración de catalizador. Por

otro lado, al aumentar la concentración de iniciador, la polimerización es más rápida y la conversión final más alta, 45 % (c, Graf. 4.2.1). Las gráficas semi-logarítmicas no son lineales, lo que indica que las especies propagantes son consumidas en reacciones de terminación. La Gráfica 4.2.2 muestra la evolución del peso molecular con la conversión. El peso molecular tiene una variación mínima con la conversión. Al aumentar la concentración de CCl_4 el peso molecular disminuye a la mitad (de $M_n \sim 7,000$ a $M_n \sim 3,500$), mientras que la reducción de la concentración de catalizador permite un ligero aumento del peso molecular (de $M_n \sim 7,000$ a $M_n \sim 9,000$). Cuando se reduce la concentración de CCl_4 , la conversión es 20 % a las 10 h, obteniendo un peso molecular mayor ($M_n \sim 9600-9700$). Las dispersidades son relativamente estrechas ($\approx 1.5 - 1.6$) para el sistema con relación molar 200/1/1/1. Cuando se incrementa la concentración de CCl_4 o se disminuye la concentración de **4**, aumenta la dispersidad.



Gráfica 4.2.2. M_n , M_w/M_n de pVAc obtenido con **4** a 70 °C en anisol (50/50 v/v) con relaciones molares iniciales de (a) $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{4}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$ (\blacksquare $M_{n,\text{GPC}}$, \square M_w/M_n), (b) $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{4}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/0.5/1/1$ (\bullet $M_{n,\text{GPC}}$, \circ M_w/M_n); y (c) $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{4}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/2$ (\blacktriangle $M_{n,\text{GPC}}$, \triangle M_w/M_n)

Los cromatogramas en todos los casos son curvas simétricas unimodales (Gráfica 4.2.3). Las polimerizaciones en masa dan resultados muy similares.



Gráfica 4.2.3. Trazas de pVAc vistas en GPC obtenidas con **4** a 70 °C en anisol (50/50 v/v) con relaciones molares iniciales de $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$

4.2.1. Análisis de los grupos terminales en la polimerización llevada en masa por calentamiento convencional (CH)

Se analizaron por NMR H^1 las estructuras de los polímeros obtenidos en masa y anisol con relación molar $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$, los espectros de pVAc sintetizados en masa y en anisol son muy similares por lo que en la Figura 4.2.1.1 sólo se muestra el espectro de pVAc con $M_{n, GPC} = 6,500$, que corresponde a una síntesis en masa después de 2 h de reacción. Las señales previamente asignadas en la literatura [51, 80, 81] a 3.00 y 5.35 ppm corresponden a los protones adyacentes al grupo triclorometilo en la posición α -terminal del metileno **a** y metino **b**, respectivamente. La resonancia a 6.30 ppm corresponde al protón del metino **c**, adyacente al cloro ω -terminal, -CH(OCOCH₃)-Cl. Esta última señal es más débil comparada a los protones

α -terminales, dando la integración de $a/b/c \approx 0.3/1/2$. La integración entre la señal del metino de la cadena principal a 4.80 ppm y la señal del metino α -terminal es aproximadamente 78-80, lo que da un $M_n \approx 6,700 - 6,900$ peso molecular el cual es muy cercano al M_n determinado por GPC. La baja concentración del metino ω -terminal $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{-Cl}$ se puede deber al alto porcentaje de reacciones laterales como terminación, transferencia o descomposición [49].

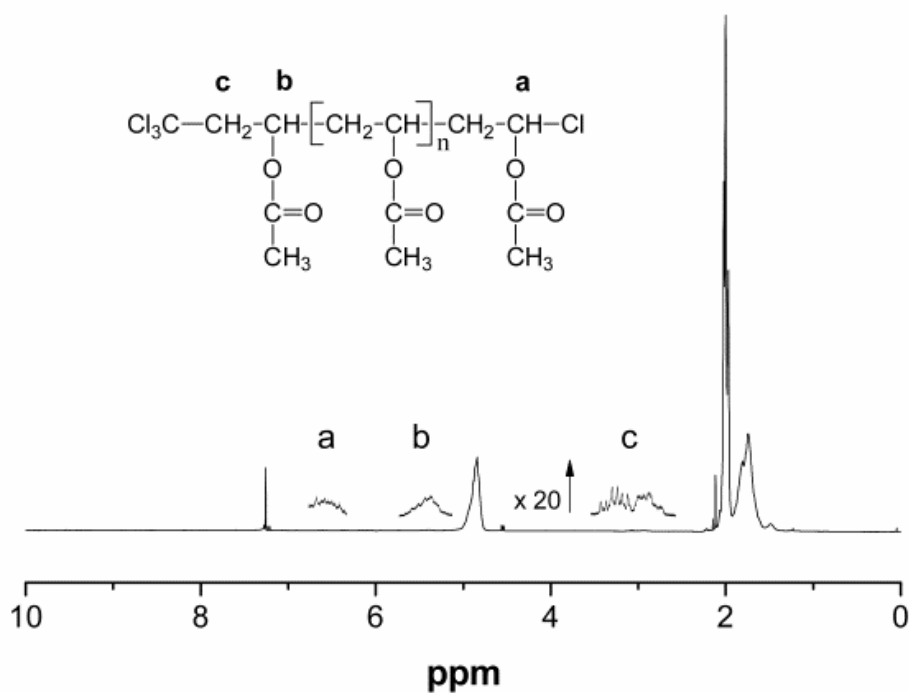


Figura 4.2.1.1. Espectro de NMR H^1 de pVAc (en CDCl_3) a 70 °C en masa. $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{4}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$. Conversión 23 %; $M_{n,\text{GPC}} = 6,500$, $M_w/M_n = 1.6$

4.2.2. Polimerización mediada con **4** en DMSO bajo calentamiento convencional (CH)

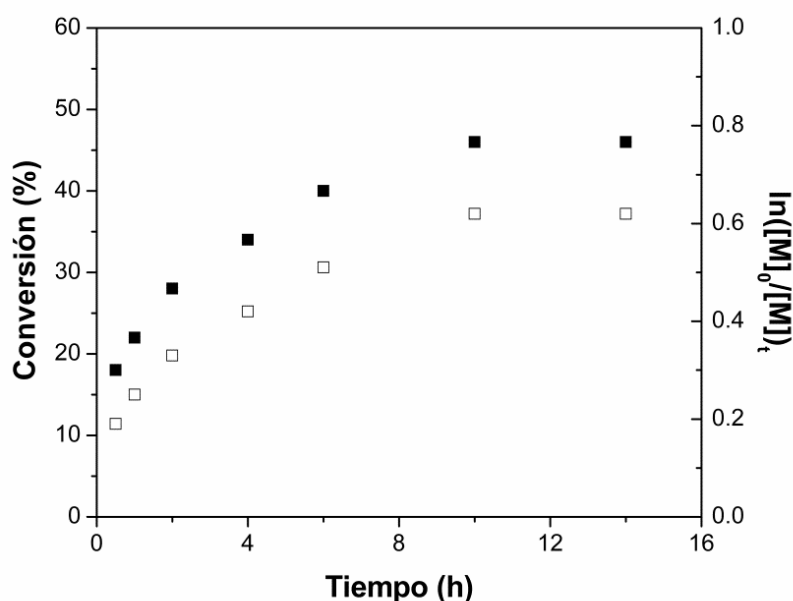
En contraste, la polimerización catalizada por **4** en DMSO muestra algunas características importantes. Primero, es en este caso en el que se obtiene la conversión más alta de pVAc; segundo y más importante, sólo en este caso se detecta dependencia del peso molecular con la conversión (Entradas 7 y 8, Tabla 4.1.1). Además, de acuerdo con los datos obtenidos por cromatografía de gases (GC), el CCl₄ se consume completamente en los primeros 15 minutos de reacción, continuando aun así la reacción por más tiempo. En la Tabla 4.2.2.1 se muestran los datos más importantes de la polimerización de VAc en DMSO a 70 °C utilizando diferentes composiciones molares al inicio de la reacción, en presencia de 1 equivalente de Al(O*i*Pr)₃. Se observa que se obtiene polímero en ausencia de isopropóxido de aluminio, pero en presencia de este aditivo se logra acelerar la polimerización y adicionalmente se obtienen polímeros con menos dispersidad.

Tabla 4.2.2.1. Polimerización de VAc mediada por **4** en DMSO (50/50 v/v) a 70 °C con CCl₄ utilizando diferentes relaciones molares iniciales en la mezcla de reacción

	[VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[CCl ₄] ₀	Tiempo (h)	Conversión (%)	M _{n GPC} × 10 ⁻³ (g/mol)	M _{n teo} × 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n
1	200/1/1/1	0.5	18	5.0	3.2	2.4
		10	46	12.0	8.0	2.2
2	200/1/1/2	0.5	26	2.8	4.6	2.7
		10	44	3.1	7.7	3.0
3	100/1/1/1	0.5	25	2.4	4.4	2.6
		10	40	5.1	7.0	2.5
4	200/0.2/1/1	0.5	14	8.3	2.5	2.3
		10	41	8.6	7.2	2.5

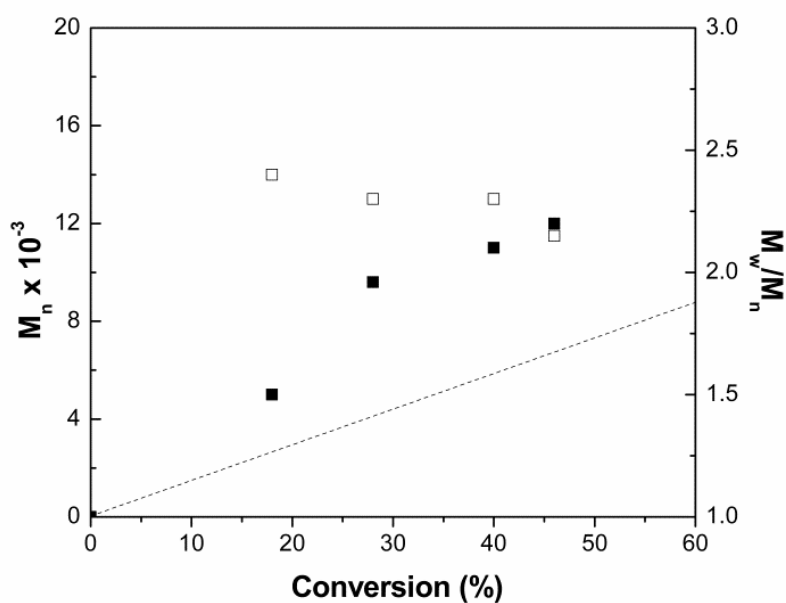
En las Gráficas 4.2.2.1 y 4.2.2.2 se muestran la conversión contra tiempo y evolución de los pesos moleculares con la conversión para este proceso a 70

°C, usando la relación molar inicial de $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$. La relación no es lineal en coordenadas semilogarítmicas, los pesos moleculares muestran claramente aumento con la conversión (de $M_n = 5,000$ con 18 % de conversión a 12,000 con 46 % de conversión). El aumento del contenido de CCl_4 manteniendo la misma relación catalizador/iniciador = 1 resulta en la disminución del peso molecular, conservando la tendencia del crecimiento con la conversión (Entrada 3, Tabla 4.2.2.1). Cuando la concentración de CCl_4 se aumenta en relación a la del catalizador ($[CCl_4]_0/[1]_0 > 1$ no se observa dependencia del peso molecular con la conversión (Entrada 2 y 4, Tabla 4.2.2.1) y el consumo del CCl_4 es más lento, indicando que el rol de las reacciones de transferencia a CCl_4 puede ser mayor. Al disminuir la concentración de catalizador (Entrada 4, Tabla 4.2.2.1) la conversión se mantiene y el peso molecular se percibe insensible a la conversión.

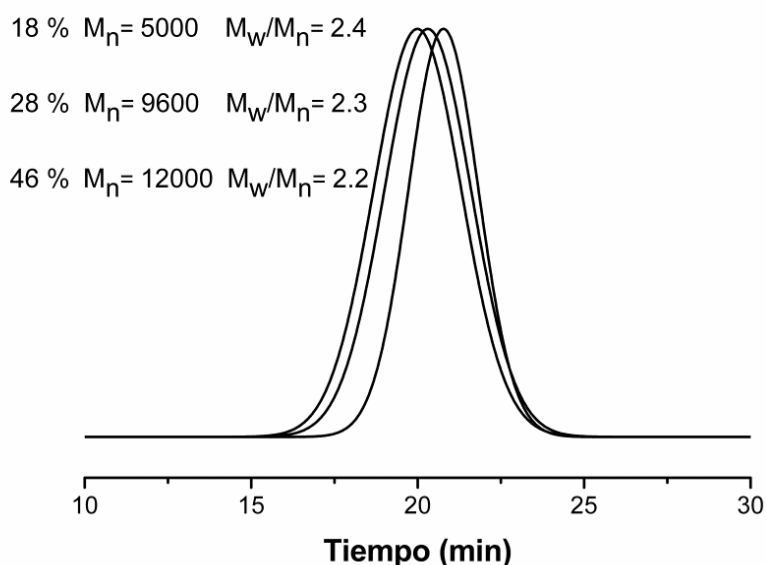


Gráfica 4.2.2.1. Conversión contra tiempo de la polimerización de VAc mediada por **4** a 70 °C en DMSO (50/50 v/v;), $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ (■ conversión, □ $\ln([M]_0/[M]_t)$)

Los valores de dispersidad son altos, alrededor de 2, mientras que las trazas de pVAc obtenidas por cromatografía de permeación en gel son unimodales y simétricas (Gráfica 4.2.2.3). Se observa un ligero desplazamiento de las curvas a pesos moleculares mayores, conforme transcurre el tiempo.



Gráfica 4.2.2.2. M_n , M_w/M_n de pVAc obtenido con **4** a 70 °C en DMSO (50/50 v/v), relación molar inicial: $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ (■ $M_{n,GPC}$, □ M_w/M_n). La línea punteada indica el M_n teórico



Gráfica 4.2.2.3. Trazas de pVAc vistas en GPC obtenidas con **4** a 70 °C en DMSO (50/50 v/v), relación molar inicial: $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$

4.2.3. Análisis de los grupos terminales y extensión de cadena en la polimerización llevada en DMSO por calentamiento convencional

El pVAc de bajo peso molecular ($M_{n, GPC} = 2,400$; $M_w/M_n = 2.5$) obtenido después de 0.5 h de reacción en DMSO (25 % de conversión, $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 100/1/1/1$) fue analizado por espectroscopia de NMR H^1 (Figura 4.2.3.1). Como en el caso de pVAc obtenido en masa y en anisol, se observan señales de los protones α -terminal del metileno y metino a 3.00 y 5.35 ppm; sin embargo, se observa más claramente la señal a 6.35 ppm, correspondiente al protón del metino adyacente al cloruro ω -terminal. La relación de la integración de los picos de los protones del metino ω -terminal y α -terminal es de 0.7/1, dos veces más grande que para el pVAc obtenido en masa y en anisol. La eficiencia capturando al radical terminal (cloro) es más alta en DMSO, al menos en el estado inicial de la reacción. El M_n teórico en

NMR da un valor de 2,500 el cual es muy cercano al M_n experimental (M_n GPC = 2,400).

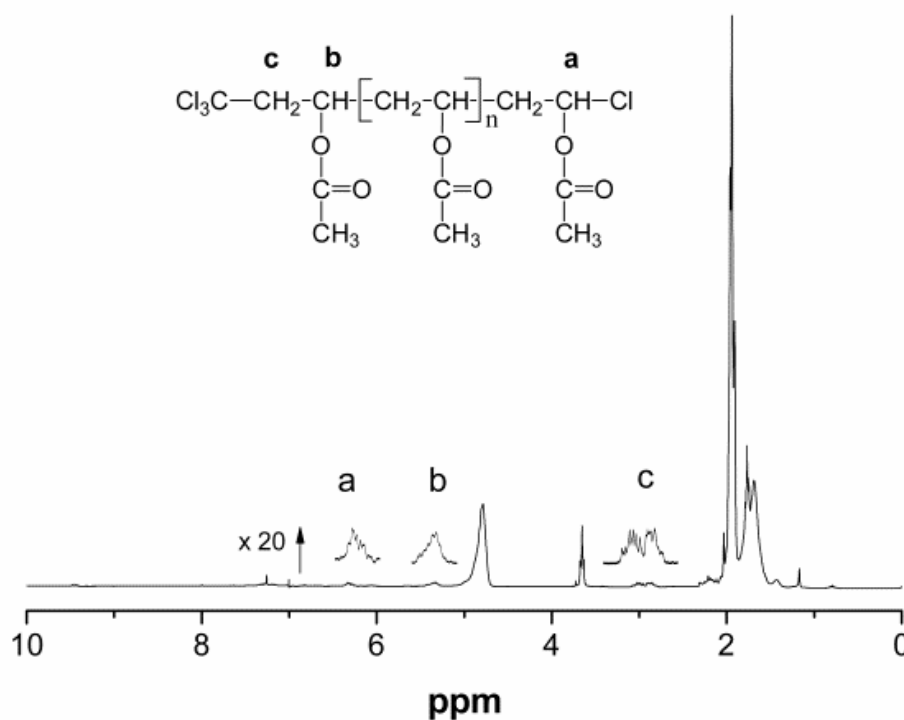


Figura 4.2.3.1. Espectro de NMR H^1 de pVAc (en CDCl_3) obtenido con **4** a 70 °C. DMSO (50/50 v/v), relación molar inicial: $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{4}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 100/1/1/1$. Conversión 25 %; $M_{n,\text{GPC}} = 2,400$, $M_w/M_n = 2.5$

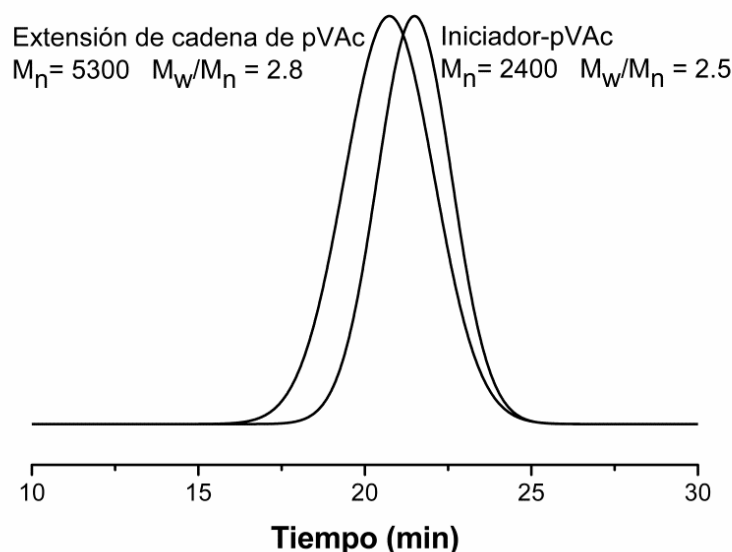
Adicionalmente, el pVAc con peso molecular de 2,400 mencionado en el punto anterior se utilizó como macroiniciador en experimentos de extensión de cadena en DMSO 50/50 v/v y en masa a 70 °C, utilizando una relación molar inicial de $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{4}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{pVAc}]_0 = 200/1/1/\sim 1.5$, alcanzando una conversión del 20 % después de 12 h de reacción (Entrada 6, Tabla 4.2.3.1.). El análisis a través de cromatografía de permeación en gel muestra curvas unimodales con $M_n \approx 5,300$. Se pueden observar trazas del macroiniciador y del polímero de extensión de cadena en el cromatograma de GPC en la Gráfica 4.2.3.2, lo cual

indica un proceso de extensión eficiente. Las curvas de GPC no presentan residuos visibles de pVAc inicial. Debido a las dispersidades anchas de ambos polímeros, no se puede evaluar con precisión el porcentaje de extensión de cadena. Estos experimentos representan la diferencia entre el mecanismo de polimerización que se lleva en DMSO y en otros disolventes.

Por otro lado, no se puede llevar a cabo en masa la extensión de cadena utilizando el mismo pVAc de 2,400 (Entrada 4, Tabla 4.2.3.1). No se detectó aumento de peso molecular después de 20 h de reacción y tampoco se detectó aumento del peso molecular en experimentos partiendo de un macroiniciador sintetizado en masa (Entrada 1, Tabla 4.2.3.1). Sin embargo, se logra aumentar el peso molecular de la cadena polimérica en DMSO al partir de pVAc sintetizado en masa (Entradas 2 y 3, Tabla 4.2.3.1). Estos experimentos son interesantes debido a que se parte de macroiniciadores con pesos moleculares relativamente altos (6,700 y 10,100) y aun así se logra aumentar el peso molecular de la cadena polimérica. Vale la pena mencionar que hubieron tentativas de reactivar la polimerización en DMSO después de su terminación sin ser exitosas (Entrada 5, Tabla 4.2.3.1). Por lo tanto, el consumo incompleto del monómero y las bajas conversiones en la extensión de cadena puede ser resultado de la terminación o la acumulación de los grupos terminales de cloro menos activos $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$, formados vía adición cabeza-a-cabeza durante el prolongado calentamiento, como se ha reportado en otras polimerizaciones controladas/“vivientes” de VAc [35, 49] y durante el proceso de radicales libres de las cadenas en crecimiento [1].

Tabla 4.2.3.1. Extensión de cadena de pVAc. Síntesis del macroiniciador de pVAc en masa a 70 °C, relación molar: [VAc]₀/[4]₀/[Al]₀/[CCl₄]₀= 200/1/1/1. Condiciones para extensión de cadena: CH, 70 °C; VAc/DMSO = 50/50 v/v

	Disolvente	[VAc] ₀ /[4] ₀ /[Al] ₀ /[pVAc] ₀	Tiempo (h)	Conversión (%)	M _n GPC X 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n
1	---	200/1/1/1	1 h	17	6.1	1.9
	---	200/1/1/1	18 h	15	8.0	1.7
2	---	200/1/1/1	1 h	20	6.7	1.8
	DMSO	200/1/1/1.5	18 h	20	13.3	1.8
3	---	200/1/1/0.5	10 h	20	10.1	1.7
	DMSO	200/1/1/0.5	24 h	35	16.9	1.9
4	DMSO	200/1/1/1	0.5 h	25	2.4	2.6
	---	200/1/1/1	20 h	10	2.5	2.5
5	DMSO	200/1/1/1	1 h	23	5.0	2.6
	DMSO	200/1/1/1	18 h	14	5.2	2.5
6	DMSO	100/1/1/1	0.5 h	25	2.4	2.6
	DMSO	200/1/1/1.5	12 h	20	5.3	2.8



Gráfica 4.2.3.2. Trazas de pVAc vistas en GPC del macroiniciador y polímero obtenido por extensión de cadena sintetizados a 70 °C bajo CH. DMSO 50/50 v/v; (macroiniciador $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 100/1/1/1$ y polímero $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[pVAc]_0 = 200/1/1/\sim 1.5$)

4.3. Polimerización asistida por microondas

Con el objetivo de intentar aumentar la actividad del catalizador, incrementar la conversión y disminuir los tiempos de reacción en los sistemas de polimerización de VAc, nos pareció atractivo utilizar la técnica de activación con microondas para nuestras reacciones de polimerización. Las condiciones de reacción fueron las mismas como se describieron para las polimerizaciones térmicas: la relación molar establecida es de $[VAc]_0/[Ru^{II}]_0/[Al]_0/[Iniciador]_0 = 200/1/1/1$ y la temperatura fija a 70 °C.

Algunos datos de la polimerización por microondas mediada por los catalizadores **4**, **7** y **8** se presentan en la Tabla 4.3.1. Se escogieron estos catalizadores pues son con los que se lograron mejores resultados en la polimerización térmica; además, son los más fáciles de sintetizar.

La polimerización no procede en disolventes con constantes dieléctricas bajas como anisol ($\epsilon = 4.3$) y MEK ($\epsilon = 18.5$); sin embargo, con el disolvente altamente polar DMSO ($\epsilon = 46.7$) los sistema de polimerización utilizados se llevan a cabo bien.

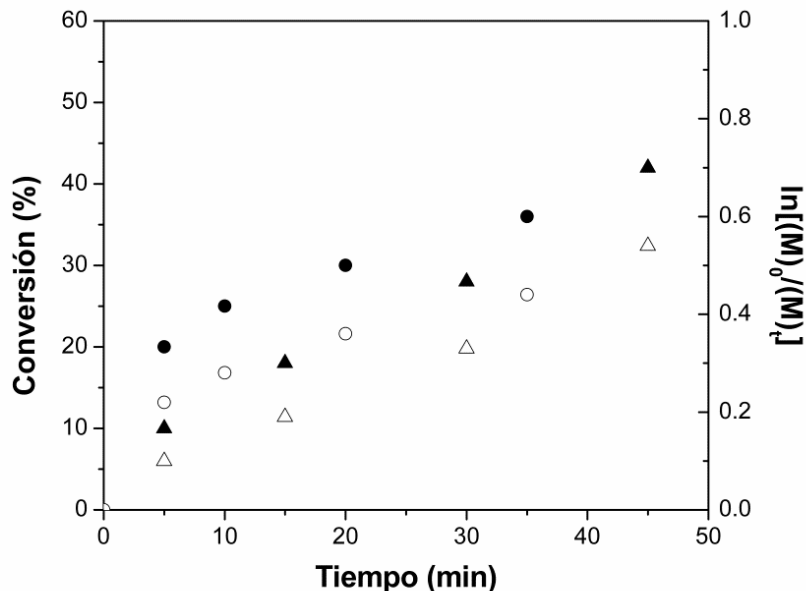
Tabla 4.3.1. Polimerización asistida por microondas de VAc con los catalizadores **4**, **7** y **8** en diferentes disolventes. Condiciones: 100 W, 70 °C; VAc/Disolvente = 50/50 v/v; $[VAc]_0/[Ru^{II}]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$. (a) en ausencia de $Al(OiPr)_3$; (b) a 500 W

	Complejo	Disolvente	Tiempo (min)	Conversión (%)	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, teo} \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	4	DMSO	5	10	2.1	1.5	2.0
			15	18	4.4	3.2	2.0
			30	27	6.2	4.8	2.1
			45	42	8.9	7.3	2.1
2	a		30	20	4.7	3.6	2.4
			45	31	6.4	5.5	2.3
3	b		5	20	7.5	3.6	1.6
			35	36	14.3	6.3	2.0
4		MEK	45	2	---	0.5	---
5		Anisol	45	---	---	---	---
6	7	DMSO	45	9	13.1	1.7	1.8
7		MEK	45	0	---	---	---
8		Anisol	45	0	---	---	---
9	8	DMSO	45	0	---	---	---
10		MEK	45	0	---	---	---
11		Anisol	45	0	---	---	---

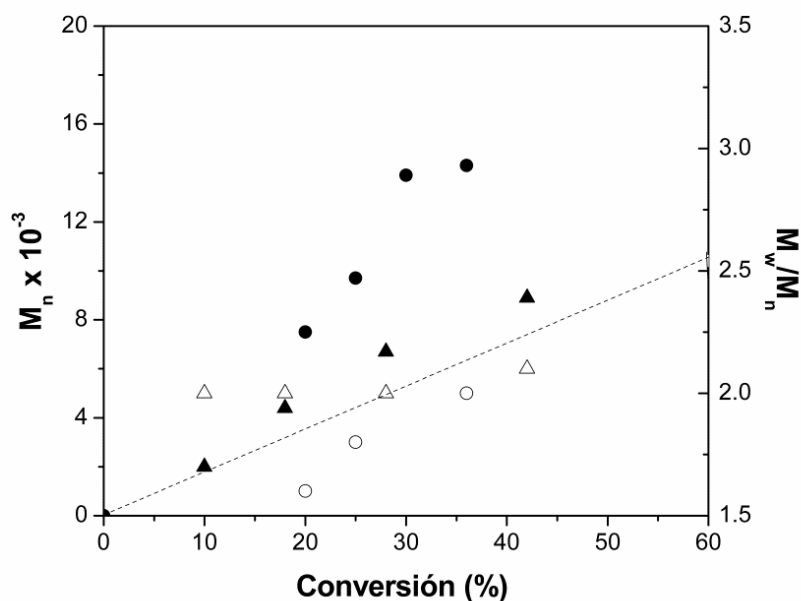
Sorpresivamente, la polimerización de VAc no se lleva con los catalizadores **7** y **8**. El compuesto **7** da muy bajo rendimiento (conversión < 10 %), mientras que con el compuesto **8** no se observan ni trazas de oligómeros. Sin embargo, la polimerización con **4** se lleva a cabo muy rápido, obteniendo conversión del 42

% en solo 45 minutos (Entrada 1, Tabla 4.3.1), comparada a las 8-10 h requeridas bajo calentamiento convencional. Cuando aumentamos la potencia de irradiación de 100 a 500 W, la reacción se acelera pero el rendimiento del polímero permanece similar (Entrada 3, Tabla 4.3.1).

En las Gráficas 4.3.1 y 4.3.2 se muestran la conversión contra tiempo y evolución de peso molecular bajo los dos regímenes de (100 y 500 W). La curva semilogarítmica muestra claramente curvatura en el caso de 500 W siendo más lineal para el caso de 100 W (Gráfica 4.3.1). En ambos casos se observa un incremento del peso molecular con la conversión, pero la diferencia entre los valores medidos del peso molecular por GPC y los valores teóricos son más altos para el polímero obtenido bajo irradiación de 500 W, donde los $M_{n, GPC}$ fueron más del doble que los teóricos, mientras que el peso molecular de pVAc sintetizado utilizando irradiación más baja (100 W) da M_n más cercanos a los teóricos (Gráfica 4.3.2).



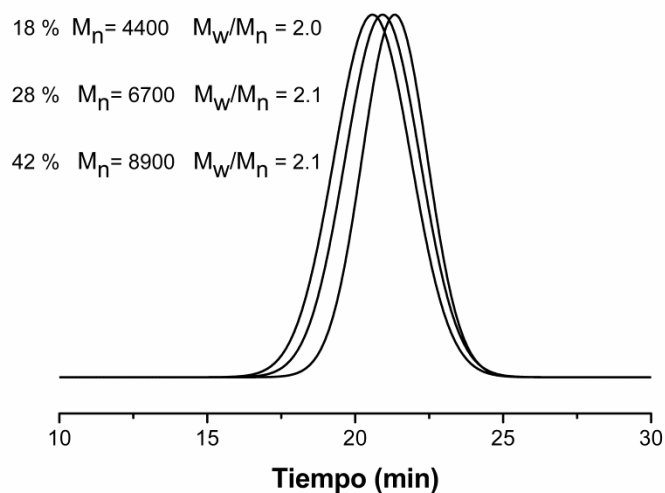
Gráfica 4.3.1. Cinética de polimerización de VAc en DMSO (50/50 v/v) catalizada por 4 a 70 °C bajo MW. $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$; (A) 100 W (▲ conversión, △ $\ln([M]_0/[M]_t)$) y (B) 500 W (● conversión, ○ $\ln([M]_0/[M]_t)$)



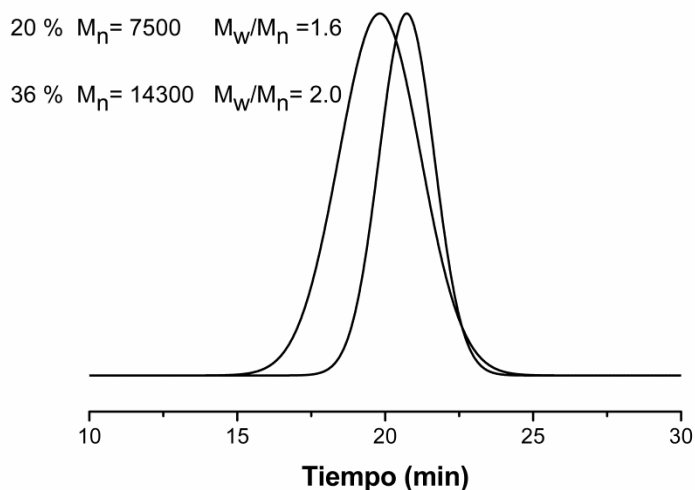
Gráfica 4.3.2. M_n , M_w/M_n de pVAc obtenido con **4** en DMSO (50/50 v/v) a 70 °C bajo MW; $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ (A) 100 W (\blacktriangle M_n , \triangle M_w/M_n) y (B) 500 W (\bullet M_n , \circ M_w/M_n). La línea punteada indica el M_n teórico

Las curvas vistas en GPC de las trazas de pVAc obtenidas en estas polimerizaciones son simétricas unimodales que gradualmente se desplazan a pesos moleculares más altos con la conversión (Gráfica 4.3.3). Las dispersidades son ligeramente más estrechas que las obtenidas con calentamiento convencional. Como en el proceso térmico, el consumo de CCl_4 bajo irradiación con microondas es muy rápido. De acuerdo con los datos de GC, todo el CCl_4 desaparece en los primeros 3 min de la reacción. La gráfica de primer orden para la polimerización bajo irradiación de 100 W sugiere que la polimerización puede proceder a conversiones más altas, a diferencia de la polimerización a 500 W o por calentamiento convencional. Debido a ello, aumentamos el tiempo a 60 min y la conversión aumentó a $\sim 52\%$; sin embargo, se alcanza a percibir un fuerte olor característico de compuestos sulfurados, indicando la probable descomposición del DMSO.

Por otro lado, la presencia de $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ aumenta moderadamente la velocidad de reacción. Se obtuvo conversión del 20 % en ausencia de aditivo y 27 % en presencia de aditivo en 30 min de reacción. Además, se obtienen polímeros con menor dispersidad en presencia del aditivo (Entrada 1 y 2, Tabla 4.3.1).



A



B

Gráfica 4.3.3. Trazas de pVAc vistas en GPC obtenido con **4** en DMSO (50/50 v/v) a 70 °C bajo MW; $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{4}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$ (A) 100 W y (B) 500 W

4.3.1. Análisis de grupos terminales y extensión de cadena de pVAc en la polimerización llevada en DMSO por irradiación con microondas

Se analizó por espectroscopia de NMR H^1 el pVAc con peso molecular de $M_{n, GPC} = 2,100$ y $M_w/M_n = 2.0$, obtenido después de 5 min de reacción en DMSO, 50/50 v/v bajo MW (10 % de conversión, $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$). Se observan las señales de los protones α -terminales del metileno y metino a 3.00 y 5.35 ppm, también se observa la señal correspondiente al protón del metino adyacente al cloro ω -terminal, a 6.35 ppm, de manera similar que con calentamiento convencional. La relación de la integración de los picos de los protones del metino ω -terminal y α -terminal es de 0.8/1 (Figura 4.3.1.1). La integración $a/b/c \approx 0.8/1/2$.

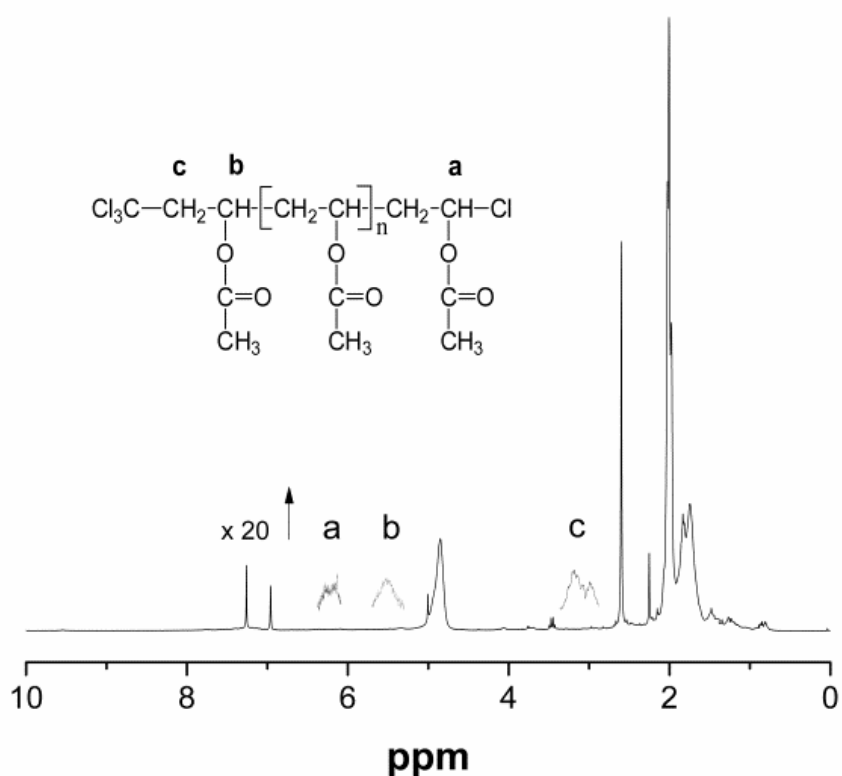
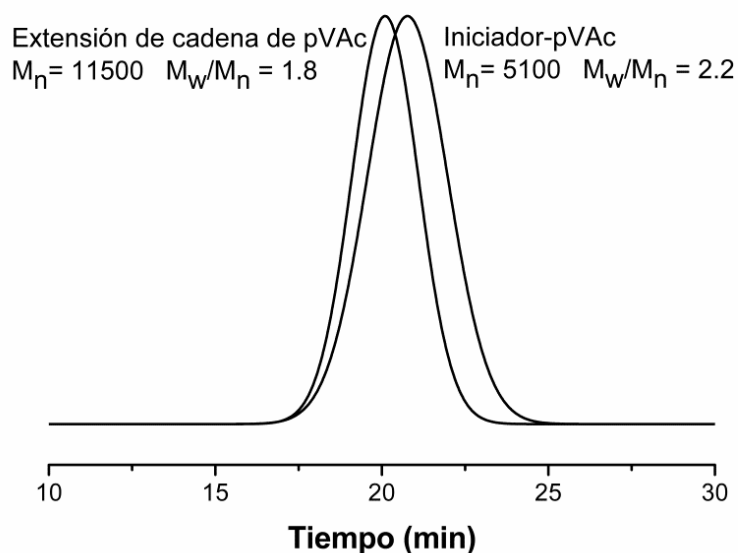


Figura 4.3.1.1. Espectro de NMR H^1 de pVAc (en $CDCl_3$) obtenido con **4** a 70 °C en MW (100 W). DMSO (50/50 v/v), relación molar inicial: $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$. Conversión 10 %; $M_{n, GPC} = 2,100$, $M_w/M_n = 2.0$

También se llevaron a cabo experimentos de extensión de cadena en un reactor de microondas. Se obtuvo pVAc con peso molecular $M_{n, GPC} = 5,100$ ($M_w/M_n = 2.2$) en 17 min bajo MW en DMSO (21 % de conversión, $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$). De la misma manera que con calentamiento convencional, se extendió el pVAc de $M_n = 5,100$ a $M_n = 11,500$ ($M_w/M_n = 1.8$), con una conversión de ~ 20 % después de 30 min de irradiación a 70 °C y una relación molar de $[VAc]_0/[pVAc]_0 \approx 1.5$. En la Gráfica 4.3.1.2 se muestran las curvas de GPC del macroiniciador y del polímero con mayor peso molecular.



Gráfica 4.3.1.2. Trazas del macroiniciador pVAc y del polímero extendido, vistos en GPC obtenidas a 70 °C bajo MW. DMSO 50/50 v/v a 70 °C, 100 W. Relación molar inicial: (macroiniciador, $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$; polímero $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[pVAc]_0 = 200/1/1/\sim 1.5$)

También se logra aumentar el peso molecular de pVAc de 10,100 y $M_w/M_n = 1.7$, obtenido en masa a 70 °C con relación molar $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$, a un peso molecular de 17,800 y $M_w/M_n = 2.2$ en DMSO 50/50 v/v a 70 °C utilizando MW durante 20 min (~ 15 % conversión).

4.4. Consideraciones mecanísticas para la polimerización en DMSO

Las polimerizaciones en DMSO mediadas por el catalizador **4** bajo calentamiento convencional e irradiación con microondas tienen algunas características en común, lo cual distingue a este proceso de la polimerización en otros disolventes. Debido al rápido consumo de CCl_4 , éste no actúa como agente de transferencia de cadena y tampoco puede ser una fuente de radicales a través de todo el proceso en DMSO. Debido a lo anterior, es posible bajo estas condiciones una participación del mecanismo de ATRP vía la activación reversible del enlace terminal C-Cl, lo cual es confirmado por experimentos de extensión de cadena. Además, el proceso bajo MW es mucho más rápido y mejor controlado, pues el peso molecular obtenido coincide mejor con el peso molecular calculado.

4.4.1. Polimerización por radicales libres de VAc bajo CH y MW

Para entender la naturaleza de la aceleración observada al utilizar microondas, se estudió la polimerización de VAc bajo condiciones de radicales libres (AIBN, 0.2 p/p %) en anisol y DMSO (50/50 v/v) a 70 °C utilizando CH y MW (Tabla 4.4.1.1). Bajo ambas condiciones la polimerización por radicales libres es más rápida en DMSO que en anisol. A los 30 min se tiene 36 % de conversión en DMSO ($M_{n, GPC} = 104,300$; $M_w/M_n = 3.12$) contra 15 % de conversión en anisol ($M_{n, GPC} = 68,900$; $M_w/M_n = 2.29$) utilizando CH, y 53 % en DMSO ($M_{n, GPC} = 60,600$; $M_w/M_n = 2.72$) contra 21 % en anisol ($M_{n, GPC} = 41,400$; $M_w/M_n = 2.12$) bajo MW.

Tabla 4.4.1.1. Polimerización por radicales libres de VAc (AIBN 0.2 %) en anisol y DMSO (50/50 v/v) a 70 °C utilizando calentamiento convencional (CH) e irradiación con microondas (MW)

Entrada	Fuente de energía	Disolvente	Conversión (%)	M _n	M _w /M _n	Tiempo (min)
1	CH	Anisol	15	68,900	2.3	30
2	CH	DMSO	36	104,300	3.1	30
3	MW	Anisol	21	41,400	2.1	30
4	MW	DMSO	53	60,600	2.7	30

Generalmente en una polimerización en disolución al cambiar de un disolvente a otro tiene un efecto insignificante en la velocidad de polimerización por radicales libres en la gran mayoría de los monómeros. Hay algunas excepciones como en el caso de VAc [1, 82]. Este experimento se hizo con la finalidad de comparar resultados de la polimerización por radicales libres utilizando CH y MW en disolventes polares y no polares. La polimerización en ambos disolventes se acelera con MW obteniendo pVAc con M_n más bajos, como se esperaba, con un efecto menor en anisol que en DMSO. Sin embargo, el aumento de la velocidad de polimerización en DMSO no es significativo, comparado con el sistema utilizando el complejo **4**. Ello se puede explicar por las particularidades de calentamiento bajo MW (nombrado “efecto de supercalentamiento”) [52]. Nuestros resultados coinciden con los de la referencia [61], donde se muestra que bajo control de temperatura, la irradiación con MW no tiene prácticamente influencia en k_p en procesos de radicales libres. Sin embargo, estos resultados no pueden explicar la aceleración del fenómeno observado con el complejo **4**.

4.4.2. Estudios de NMR H¹ del catalizador **4** en DMSO-d₆ bajo CH y MW

El siguiente paso fue evaluar la conducta del catalizador **4** (Figura 4.4.2.1a) bajo CH y MW con estudios de NMR H¹ de **4** en DMSO-d₆. Estas resonancias

muestran que se descoordina el 90 % del benceno en 30 min a 70 °C bajo CH (desaparece la señal de benceno coordinado en 6.25 ppm y aparece una señal nueva en 7.2 ppm correspondiente a benceno libre), como se observa en las Figuras 4.4.2.1b y 4.4.2.1c, respectivamente. Se observó el mismo cambio en el espectro a los 2 min en el caso con microondas a 70 °C (Figura 4.4.2.1d y 4.4.2.1e). Bajo estas condiciones de reacción probablemente el benceno es desplazado por moléculas de DMSO, generando un nuevo complejo con tres sitios potencialmente activos. La estructura propuesta se muestra en la Figura 4.4.2.2. Este complejo estabilizado por DMSO puede actuar como un catalizador mucho más activo y ser capaz de abstraer un átomo de cloro de las cadenas poliméricas terminales. Se ha documentado la fuerte influencia de DMSO como un ligante en ATRP mediado por Cu (I) [83]. También se sabe que el DMSO se puede coordinar al Ru (II) [84] y por otro lado el benceno es un ligante relativamente lábil en rutenaciclos [85]. Se aprecia que la sustitución de benceno es mucho más rápida bajo microondas debido a la fuerte interacción entre la irradiación con microondas y las moléculas de DMSO.

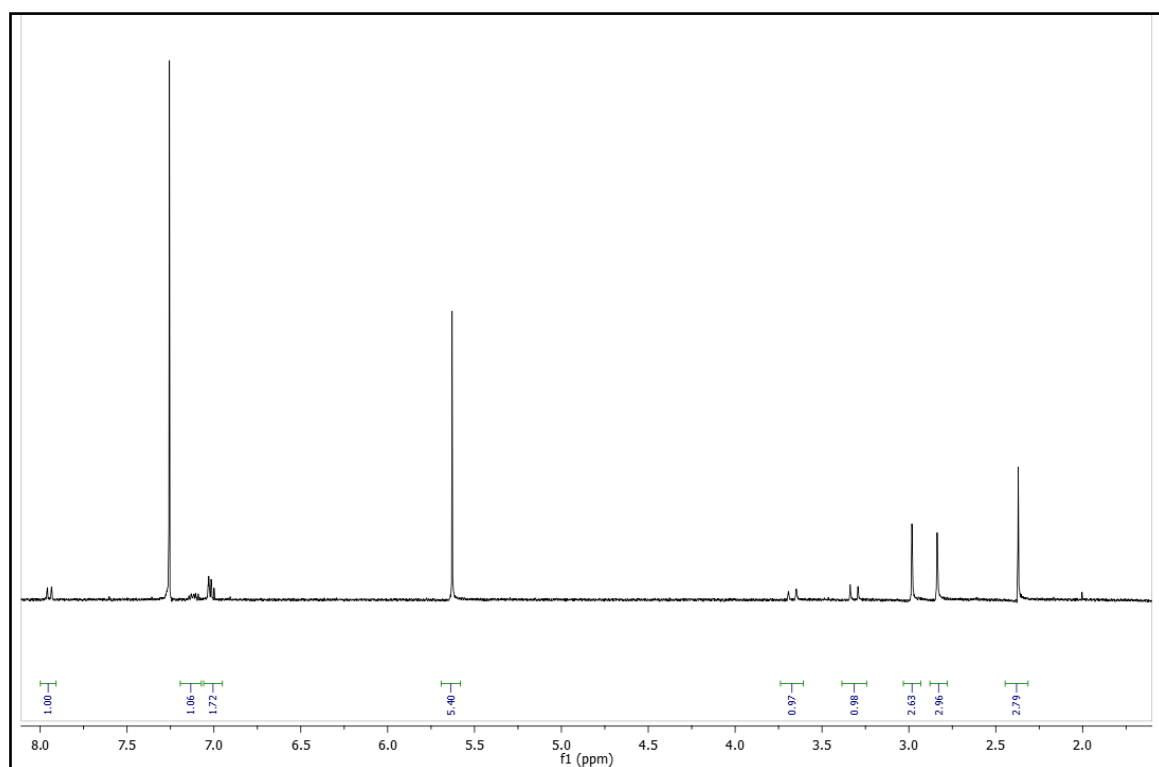


Figura 4.4.2.1a. NMR H^1 en $CDCl_3$ del complejo **4**. Temperatura ambiente

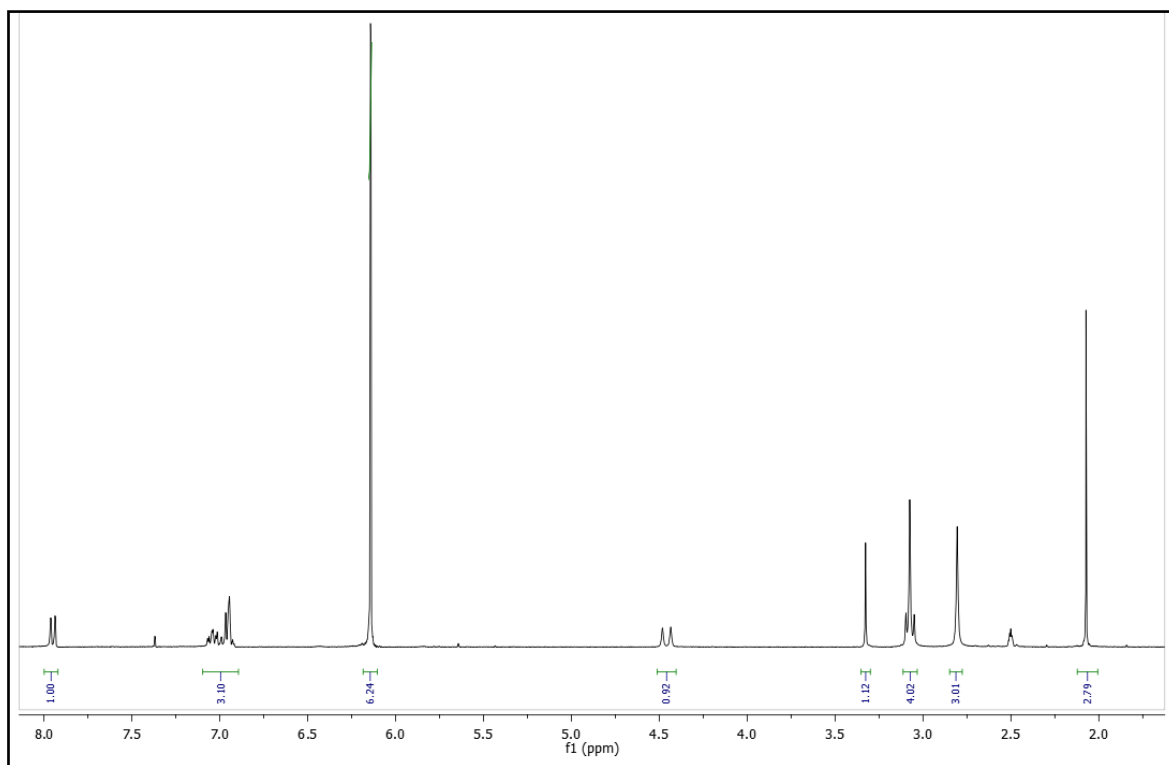


Figura 4.4.2.1b. NMR H^1 del complejo 4 + DMSO- d_6 . T_0 . CH

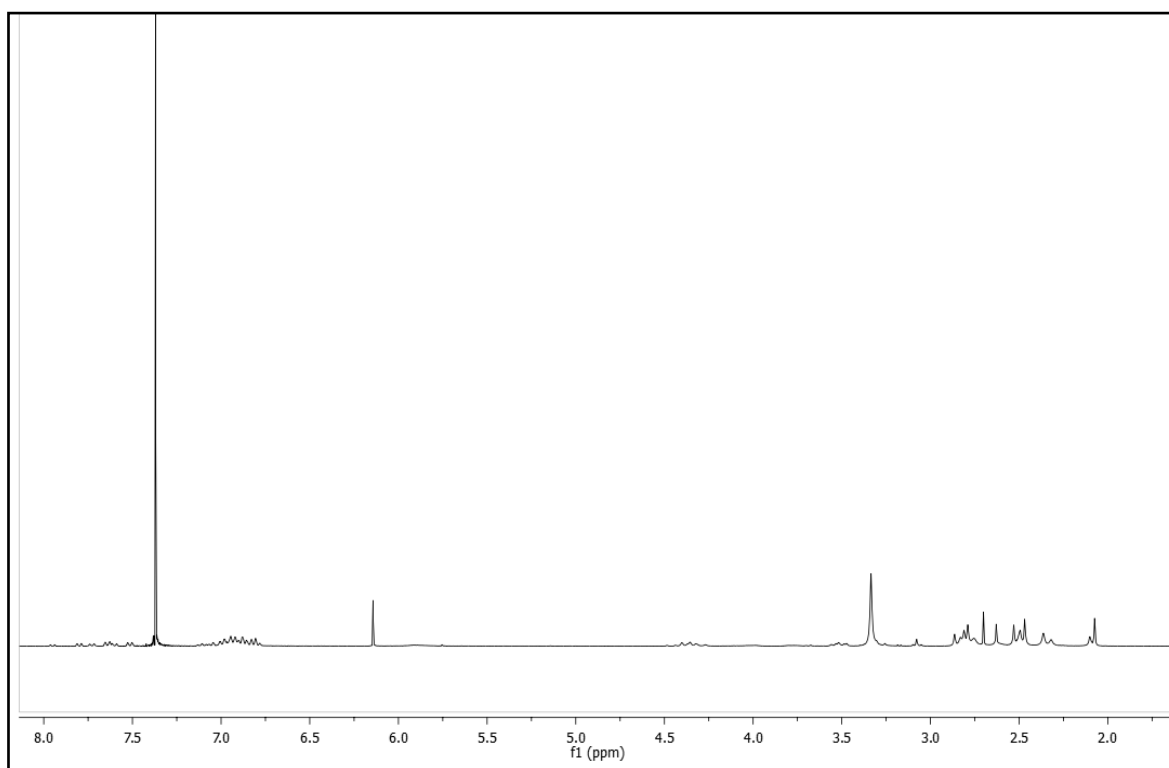


Figura 4.4.2.1c NMR H^1 del complejo 4 + DMSO- d_6 . $T_1 = 30$ min, CH, 70 °C

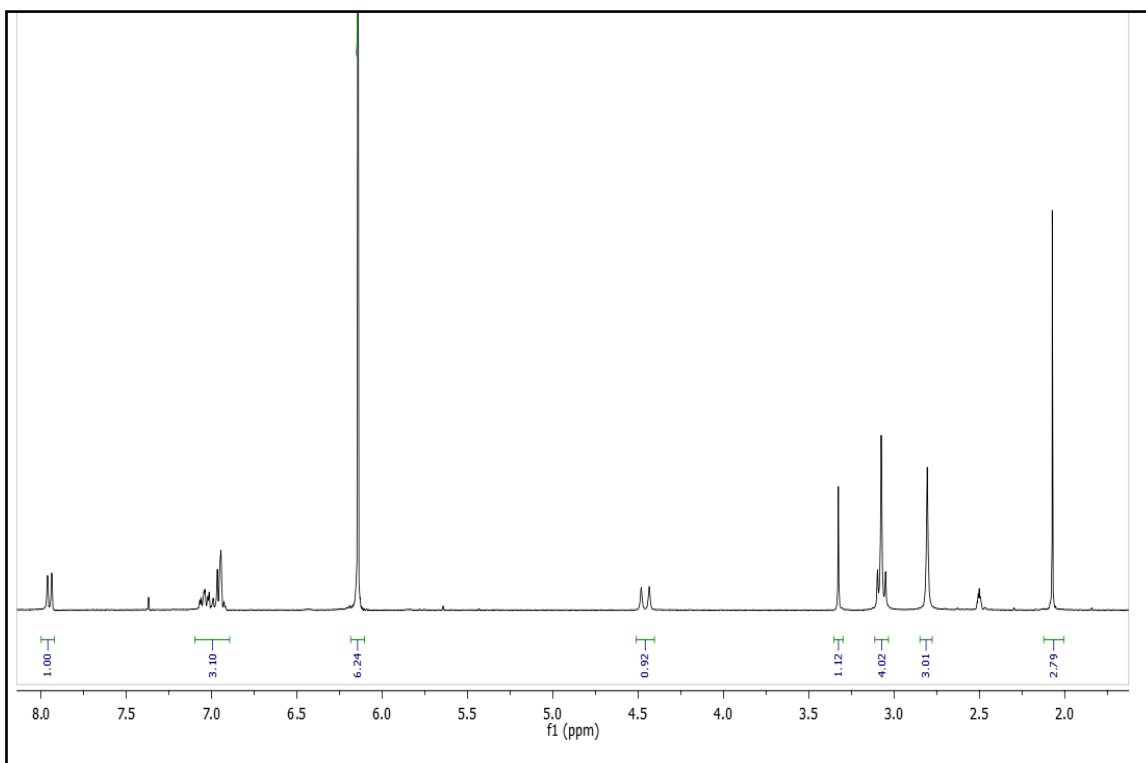


Figura 4.4.2.1d. NMR H¹ del complejo 4 + DMSO-d₆. T₀. MW, 100 W, 70 °C

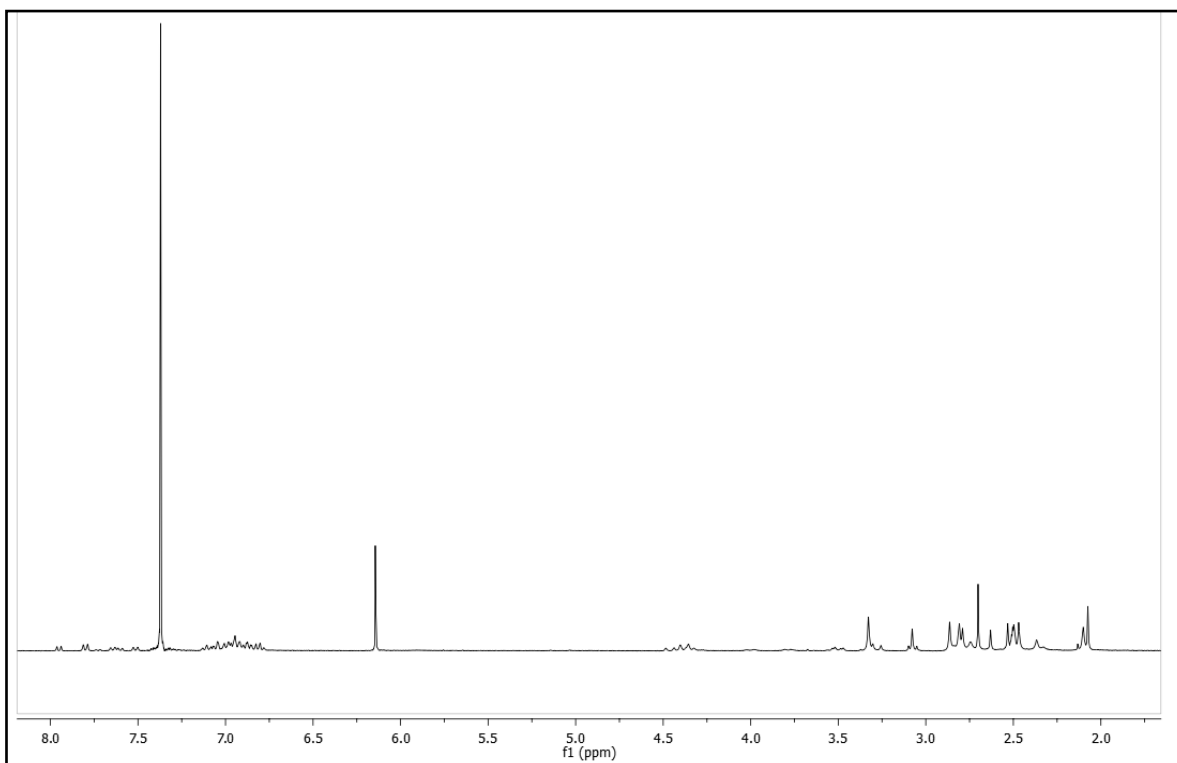


Figura 4.4.2.1e. NMR H¹ del complejo 4 + DMSO-d₆. T₁ = 2 min. MW, 100 W, 70 °C

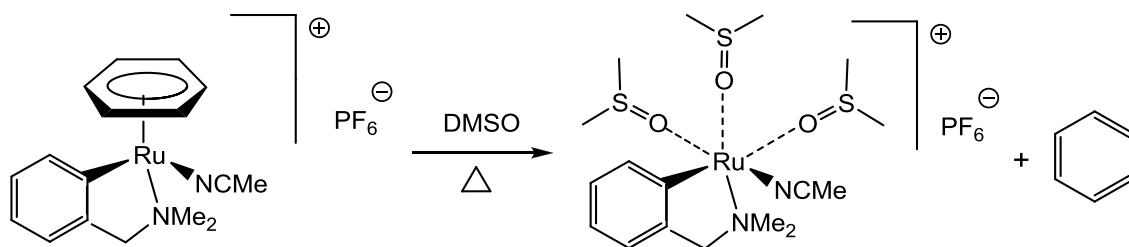


Figura 4.4.2.2. Reacción del complejo 4 con DMSO

De esta manera creemos que la razón principal de la aceleración en MW se debe a la influencia no térmica de las MW en la formación del catalizador propuesto, más que a reacciones de propagación y terminación. Adicionalmente, la irradiación con MW puede afectar también el equilibrio entre el activador Ru (II) y el desactivador Ru (III), desplazando el equilibrio ATRP a especies activas, promoviendo un efecto importante en la velocidad de polimerización [86].

4.4.3. Efecto de agregar catalizador 4

Por otro lado, con el objetivo de aumentar el rendimiento de pVAc se agregó catalizador 4 una vez terminado el tiempo de reacción (~10 h CH; ~45 min MW). Este experimento es para reactivar la polimerización del monómero residual, con la suposición que el catalizador se descomponga a medida que aumenta el tiempo de reacción. En la Tabla 4.4.3.1 se puede observar los tiempos de reacción y resultados del efecto del agregar complejo 4 al sistema de reacción a los tiempos ya mencionados. Se observa que con este experimento no se logra aumentar considerablemente el peso molecular de la cadena polimérica.

Tabla 4.4.3.1. Efecto de agregar catalizador **4** al sistema de polimerización. Condiciones: 70 °C; VAc/DMSO = 50/50 v/v; [VAc]₀/[Ru^{II}]₀/[Al]₀/[CCl₄]₀= 200/1/1/1

	Fuente	Disolvente	Tiempo (min, h)	Conversión (%)	M _{n, GPC} × 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n
1	CH	DMSO	10 h	45	7.8	2.6
			+ 8 h	37	8.9	2.7
2	MW	DMSO	30 min	30	7.6	2.1
			+ 30 min	30	9.8	2.1
3	MW	DMSO	45 min	35	7.8	2.4
			+ 30 min	35	8.3	2.3
4	MW	DMSO	60 min	40	12.8	2.1
			+ 30 min	40	13.7	2.0

4.4.4. Presencia de metales cero-valentes como agentes reductores

Se utilizaron algunos metales cero-valentes como agentes reductores para el catalizador **4**, la presencia de estos agentes como Mg⁰, Fe⁰, Zn⁰ y Cu⁰ permite continuamente regenerar la especie Ru (II) durante la polimerización, resultando en reacciones más rápidas sin sacrificar el control de la polimerización. En algunos sistemas ATRP se han utilizado metales cero-valentes como agentes reductores permitiendo que el catalizador se reduzca con mayor facilidad [26a, 87] (Figura 4.4.4.1). Cuando utilizamos Mg⁰ con relación molar [VAc]₀/[Mg⁰]₀ = 200/1.5, en el sistema [VAc]₀/[Ru^{II}]₀/[Al]₀/[CCl₄]₀;

200/1/1/1 en masa, no se logró aumentar el rendimiento de la polimerización. Se obtuvieron pesos moleculares alrededor de 9,000 y dispersidad (~ 2), no hay control en el peso molecular. En general, se obtuvieron resultados similares que con el sistema de polimerización en ausencia de Mg^0 ; el iniciador se va consumiendo lentamente conforme avanza el tiempo de reacción. Al aumentar el tiempo de reacción se obtienen resultados similares que en 10 h (Tabla 4.4.4.1).

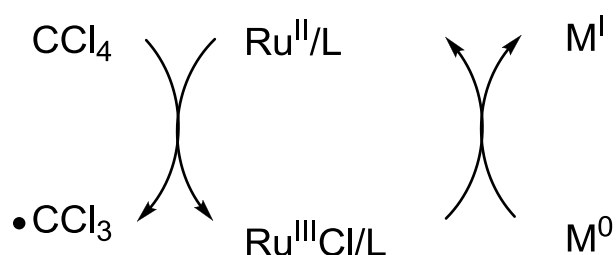


Figura 4.4.4.1. Mecanismo general de Ru/ CCl_4 en presencia de un metal como agente reductor

Tabla 4.4.4.1. Polimerización de VAc en masa a 70 °C con CH. Relación molar $[VAc]_0/[Ru^{II}]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0$; 200/1/1/1; $Mg^0/Ru^{II} = 1.5$.

	Tiempo (h)	Pérdida de CCl_4 %	Conversión (%)	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	0.5	31	8	10.0	1.7
2	4	42	19	9.5	2.0
3	8	90	25	9.7	2.1
4	10	100	30	9.8	2.1

Cuando se llevó a cabo la polimerización de VAc con relación molar $[VAc]_0/[Ru^{II}]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0$; 200/0.2/1/1 en DMSO 50/50 v/v en presencia de Mg^0 como agente reductor, la conversión aumentó hasta 70 %, en 8 h y los pesos moleculares fueron aumentando conforme incrementaba la conversión. Los

pesos moleculares obtenidos fueron hasta tres veces más grandes que los pesos moleculares teóricos y las dispersidades ~ 2.9. Se consumió el 100 % de iniciador en los primeros 15 min de la reacción (Tabla 4.4.4.2). Sin embargo, al probar éste sistema de polimerización en ausencia de catalizador de rutenio, con y sin CCl₄ como iniciador; también, se obtiene polímero, alcanzando conversiones del 56 y 50 % en presencia y ausencia de CCl₄ respectivamente (Tabla 4.4.4.3).

Tabla 4.4.4.2. Polimerización de VAc en DMSO 50/50 v/v con CH a 70 °C. [VAc]₀/[Ru^{II}]₀/[Al]₀/[CCl₄]₀; 200/0.2/1/1; [Mg⁰]₀/[Ru^{II}]₀ = 1.5

	Tiempo (h)	Conversión (%)	M _{n, GPC} X 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n
1	0.5	34	9.1	2.5
2	2	54	17.7	2.5
3	4	58	23.6	2.7
4	7	65	33.8	2.9
5	8	70	36.4	2.9

Como se observa en la Tabla 4.4.4.3., la velocidad de polimerización disminuye en los sistemas: sin catalizador de rutenio, en presencia y ausencia de CCl₄. El peso molecular es menor en presencia de CCl₄, lo que indica que posiblemente el iniciador actúa también como agente de transferencia de cadena.

Tabla 4.4.4.3. Polimerización de VAc en DMSO 50/50 v/v a 70 °C. [VAc]₀/[CCl₄]₀; 200/1; [Mg]₀/[CCl₄]₀ = 1.5. Sin complejo de Ru (II)

	Tiempo (h)	CCl ₄	Conversión (%)	M _{n, GPC} X 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n
1	14	1	56	24.4	2.2
2	14	0	50	45.1	2.7

Estos resultados se pueden explicar con la formación de una nueva especie más activa formada por el magnesio en presencia de DMSO [88], similar al sistema de polimerización con el complejo **4** previamente visto (sección 4.4.2). Por otro lado, la explicación que damos en la obtención de polímero en ausencia de CCl₄ pueda ser por mecanismo similar a OMRP [45-48].

Se probaron otros metales como Fe⁰, Zn⁰ y Cu⁰. El VAc polimeriza en ausencia de catalizador **4** con Fe⁰ y Zn⁰ en presencia de CCl₄, en ausencia de CCl₄ no se logra obtener polímero. De la misma manera que con Mg, posiblemente se forme una especie más activa en presencia de DMSO con Fe [89] y con Zn [90] y por ello se pueda obtener polímero en ausencia del complejo de rutenio; actuando como activadores de la polimerización.

Con Cu⁰ no se obtiene polímero ni en presencia del complejo **4** ni en presencia de CCl₄, en la literatura [91] se tiene que el DMSO se puede coordinar al Cu (II), (Tabla 4.4.4.4).

Tabla 4.4.4.4. Polimerización de VAc en DMSO 50/50 v/v con CH a 70 °C. [VAc]₀/[CCl₄]₀; 200:1. [M⁰]₀/[CCl₄]₀ = 1.5

	Tiempo (h)	CCl ₄	Metal	Observaciones
1	21	1	Mg	Polímero
2	18	0	Mg	Polímero
3	18	1	Fe	Polímero
4	18	0	Fe	No hay polímero
5	24	1	Cu	No hay polímero
6	18	1	Zn	Polímero
7	18	0	Zn	No hay polímero

En general el Magnesio muestra mayor actividad catalítica de los cuatro metales estudiados, esto se puede deber a que el magnesio tiene el potencial

redox más negativo (-2.7 V para Mg, -0.76 V para Zn, -0.45 V para Fe, 0.34 V para Cu).

4.5. Influencia de una molécula coordinante en la polimerización de VAc

En el presente trabajo todos los compuestos de Ru (II) están coordinados de forma saturada, por lo que una ruta de oxidación por la adición del cloro proveniente del CCl_4 necesariamente necesita la sustitución de al menos uno de los ligantes. Considerando que el catalizador **4** presenta dos ligantes potencialmente lábiles como MeCN y benceno, las polimerizaciones se llevaron en presencia de un exceso (10 equivalentes con respecto al complejo de Ru (II)) de estos dos ligantes y de uno con mayor poder de coordinación (piridina). Los principales datos de estas polimerizaciones se proporcionan en la Tabla 4.5.1.

La polimerización se inhibe en presencia de piridina y se retarda en presencia de benceno (Entradas 1 y 2, Tabla 4.5.1), lo cual indica la importancia de la generación de sitios vacantes. Sin embargo, el resultado obtenido al agregar MeCN libre es diferente. La adición de 10 equivalentes de MeCN con respecto al catalizador acelera la polimerización y da rendimientos más altos de pVAc (Entradas 3 – 5, Tabla 4.5.1). También se observa el efecto con 5 y 20 equivalentes de MeCN, más remarcable con 10 eq. (Entradas 3 – 7, Tabla 4.5.1) caso en que la conversión se incrementa al doble, comparado con el caso en ausencia de MeCN. La aceleración es acompañada con un incremento del peso molecular, sin agregar MeCN, $M_{n,\text{GPC}} \approx 7,000$ y al agregar 10 eq. de MeCN $M_{n,\text{GPC}} \approx 17,000$. Por otro lado la adición de MeCN permite polimerizar a 50 °C con una conversión del 50 % en vez del 36 % sin MeCN a 70 °C. Cabe señalar que en ausencia de MeCN no se lleva a cabo la polimerización a 50 °C. Las cinéticas de polimerización en presencia de 10 eq. de MeCN a 50 y 70 °C están dadas en la Gráfica 4.5.1. La gráfica a 70 °C muestra curvatura en la coordenada semilogarítmica y la gráfica a 50 °C es más lineal; no obstante, en ningún caso se tiene control en el peso molecular. La presencia de $\text{Al}(\text{O-}i\text{Pr})_3$

no causó algún efecto notable en la polimerización bajo estas condiciones (Entradas 4 y 5, Tabla 4.5.1). El efecto de MeCN va disminuyendo conforme se aumenta la concentración y la polimerización es inhibida con 80 eq. (Entradas 8 y 9, Tabla 4.5.1). La adición de 10 eq. de MeCN también afecta al proceso en DMSO (Entradas 11 y 12). La modificación de la conversión al final no es significativamente diferente, además se pierde la dependencia del M_n con la conversión. El consumo de CCl_4 es más lento en estas condiciones que en el sistema con DMSO sin MeCN libre. El CCl_4 desaparece completamente a las 8 h a 70 °C, indicando que la polimerización procede principalmente vía mecanismo de telomerización redox como en otros sistemas previamente vistos y no vía ATRP.

El efecto causado por la presencia de MeCN se puede asociar con la formación de un nuevo complejo el cual, por un lado puede ser fácilmente oxidado por la adición del halógeno, y por otro puede ser más robusto. Tal complejo puede ser $[Ru(C_6H_4-2-CH_2NMe_2)(MeCN)_4]PF_6$, **6** en Figura 4.1.1, el cual es obtenido en presencia de MeCN partiendo del complejo **4**. Sin embargo, la polimerización de VAc con **6** no confirma esta hipótesis. En ausencia de MeCN, **6** presenta una conducta similar a **7**, obteniendo el mismo nivel de conversión y pesos moleculares similares que los obtenidos con **7** en masa y anisol. Esto no es de sorprender ya que ambos complejos presentan una estructura similar, difiriendo solo por el ligante (dmmba en **6** y phpy en **7**). La adición de 10 eq. de MeCN no afecta la polimerización y 20 eq. la inhibe (Entradas 13 – 15, Tabla 4.5.1).

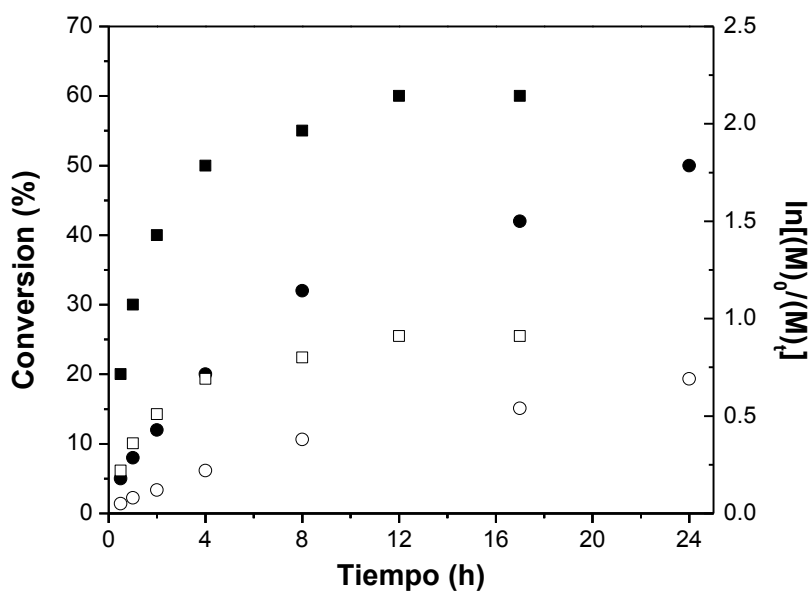
La aceleración en presencia de MeCN libre también se detecta en la polimerización mediada por **8**. Este complejo tiene también un ligante benceno como **4** (Entrada 17, Tabla 4.5.1), aunque con este complejo el efecto no es tan significativo. Este fenómeno está más asociado con el ligante benceno. La completa sustitución de benceno por MeCN (complejo **6**) no da un catalizador más activo; por lo tanto, la sustitución parcial de un rearreglo $\eta^6-C_6H_6$ a $\eta^4-C_6H_6$ (Figura 4.5.2) puede ser la responsable del aumento de la reactividad [92]. Tal complejo $[Ru(\eta^4-C_6H_6)(C_6H_4-2-CH_2NMe_2)(MeCN)_2]PF_6$ derivado de **4** puede ser más activo en reacciones de adición oxidativa y también puede ser

parcialmente estabilizado por la presencia de pequeñas cantidades de MeCN, desactivándose con cantidades mayores de MeCN. Es difícil sintetizar el compuesto $[\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ con el fin de verificar la hipótesis debido a que el compuesto **6** se obtiene con mayor facilidad, ya que es un compuesto mucho más estable.

Tabla 4.5.1. Efecto de una molécula coordinante (MC) en la polimerización de VAc con **4**, **6** y **8** con CH a 70 °C. ^a $[\text{VAc}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$, 50 °C; ^b con MW de 100 W, 70 °C, $[\text{VAc}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$

	Ru ^{II}	Disolvente	MC	Tiempo (h)	[Al] ₀ /[Ru] ₀	[MC] ₀ /[Ru] ₀	Conversión (%)	M _{n, GPC} × 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n
1	4	Masa	Py	1	1	10	---	---	---
				24			3	---	---
2		Masa	Bnz	4	1	10	10	7.0	1.8
				24			16	8.2	1.9
3		Anisol	MeCN	1	0	10	15	10.6	1.6
				16			40	9.7	1.9
4		Masa	MeCN	0.5	1	10	20	14.3	1.7
				16			55	15.8	1.8
5				0.5	0	10	20	17.0	1.8
				16			60	16.8	1.9
6				2	0	5	35	12.5	2.0
				16			50	12.0	2.1
7				2	0	20	40	12.6	2.0
				16			50	13.0	2.0
8				16	0	50	35	11.8	2.0
9				24			13	10.1	1.9
10		Masa ^a	MeCN	24	0	10	50	10.7	1.8
11		DMSO	MeCN	0.5	1	10	23	9.6	1.8
				16			60	9.3	2.1
12		DMSO ^b	MeCN	0.1	1	10	25	7.1	2.2
				0.5			46	10.0	2.0

13	6	Masa	MeCN	24	1	0	23	7.9	1.8
14				12	1	10	15		
				24			25	7.0	1.8
15				24	1	20	2	---	---
16	8	Anisol	MeCN	1	1	0	7	11.6	1.7
				14			33	11.1	1.8
17				1	1	10	10	12.8	2.0
				24			46	13.4	1.9



Gráfica 4.5.1. Cinética de la polimerización de VAc mediada por **4** en masa con relación molar $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ en presencia de 10 eq. MeCN a 70 °C (■ conversión, □ $\ln([M]_0/[M]_t)$) y 50 °C (● conversión, ○ $\ln([M]_0/[M]_t)$)

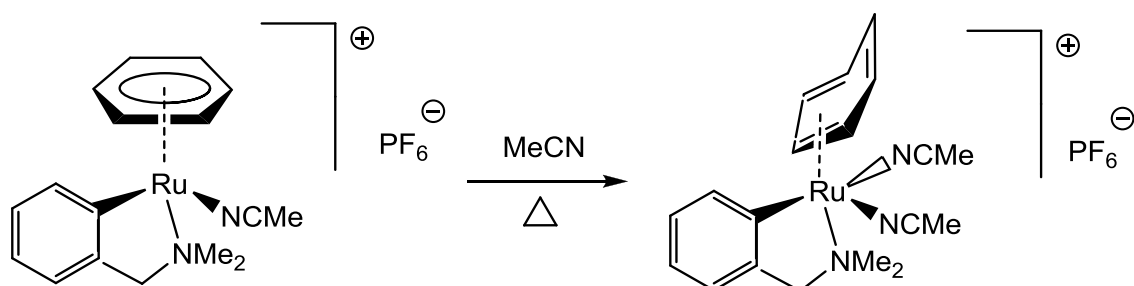


Figura 4.5.1. Sustitución parcial de un MeCN por un arreglo de η^6 -C₆H₆ a η^4 -C₆H₆ en el complejo **4**

Se probaron otros iniciadores en el sistema de polimerización de VAc con el catalizador **4** en presencia de 10 eq. de MeCN. No se logró obtener mayor rendimiento de pVAc utilizando otros iniciadores diferentes al CCl₄ por 19 h de reacción; sin embargo, al utilizar EBB como iniciador se logró obtener el 15 %, con $M_n = 8805$ (Entrada 2, Tabla 4.5.2).

Tabla 4.5.2. El efecto del iniciador sobre la conversión en presencia de 10 eq. de MeCN en la polimerización de VAc con **4** 70 °C; [VAc]₀/[**4**]₀/[Al]₀/[Iniciador]₀ = 200/1/1/1

	Iniciador	Conversión (%)
1	Triclorobromometano	6
2	2-etil-bromoisobutirato	15
3	1-bromoetilbenceno	3
4	2-bromoetilbenceno	2
5	2-cloroetilbenceno	3
6	Metil-2-cloropropionato	3
7	Etil-2-cloropropionato	3
8	Metil-2-bromopropionato	6

9	Etil-2-bromopropionato	6
10	Cloro acetona	3
11	Bromo acetato de etilo	4

4.6. Identificación de un sistema de polimerización radicalico

4.6.1. Metodología de un radical estable utilizando TEMPO

Se comprobó el carácter radicalico de todos los sistemas de polimerización utilizados en este trabajo con experimentos utilizando la metodología de un radical estable como el 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi (TEMPO). En este sistema el TEMPO actúa como una trampa de radicales (Figura 4.6.1.1). Un ejemplo de esta metodología se muestra con el sistema de polimerización $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ en masa a 70 °C. Se tomó muestra a los 40 minutos de reacción obteniendo conversión del 15 %, agregando enseguida una solución de TEMPO (4 mol respecto al iniciador) en tolueno (0.5 mL) a la mezcla de reacción. Se tomó muestra a los 80 y 240 minutos y no se observó aumento de la conversión ni del peso molecular del pVAc, lo que indica que el TEMPO atrapa los radicales formados, mostrando un mecanismo de polimerización por radicales libres.

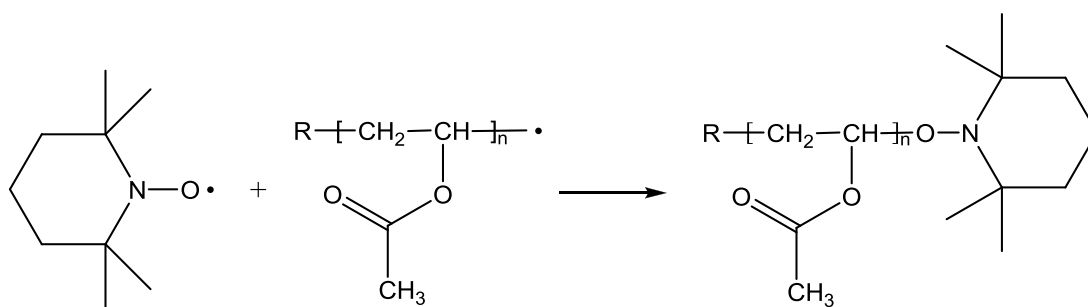


Figura 4.6.1.1. Reacción con TEMPO de la cadena polimérica radicalica

4.6.2. Metodología de radical estable utilizando DPPH

Otro método que se utilizó para la identificación del sistema radicalico fue utilizar 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH). Este compuesto organico es un radical estable (atrapador de radicales libres). Se utiliza como un indicador de la naturaleza radicalica en algunos sistemas organicos o polimericos. Este uso frecuente se debe a que se observa una fuerte banda de absorcion en 520 nm en UV-vis. El DPPH presenta un color fuerte en solucion (morado), que comienza a disminuir su intensidad cuando se neutraliza, hasta lograr un amarillo pálido.

Este experimento se probó en el sistema $[Ru^{II}]_0/[CCl_4]_0/[DPPH]_0 = 1/1/2$ en DMSO para comprobar el carácter radicalico del complejo organometálico en presencia de CCl_4 y DMSO a $70\text{ }^\circ\text{C}$, después de 3 h de reacción. En la Figura 4.6.2.1 se distingue claramente que el DPPH cambia de su forma radicalica (banda en 520 nm) a su forma neutra (desaparece banda en 520 nm).

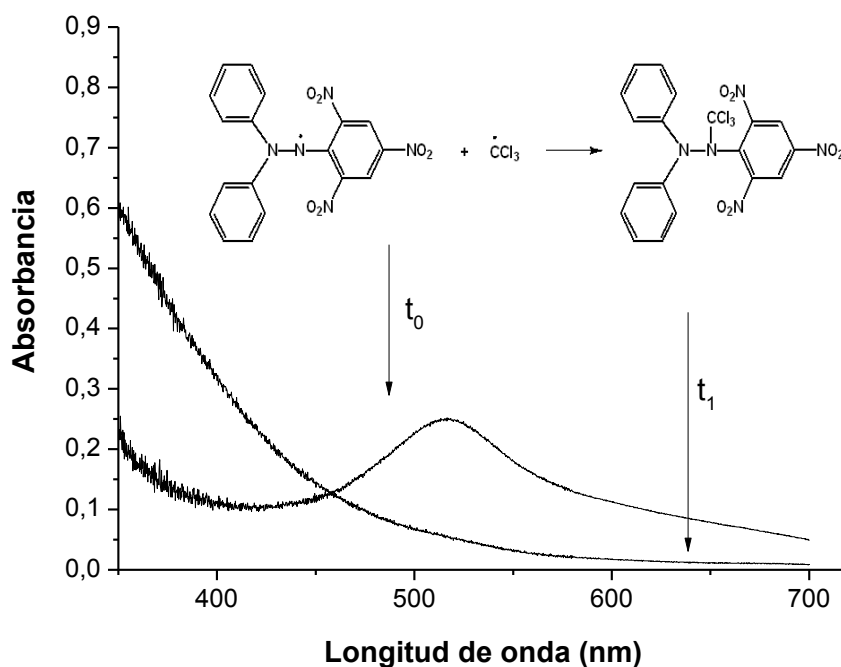


Figura 4.6.2.1. UV-vis del sistema $[Ru^{II}]_0/[CCl_4]_0/[DPPH]_0 = 1/1/2$ en DMSO; t_0 = espectro inicial, t_1 = espectro después de 3 h de reacción a $70\text{ }^\circ\text{C}$

4.7. ATRA a VAc catalizada por el complejo 4

Recientemente se ha documentado el uso exitoso de complejos ciclometalados como catalizadores en ATRA de CCl_3Br [54, 73, 93-95]. Este polihalogenuro es mucho más activo que CCl_4 en varios sustratos olefínicos. Por otro lado, ahora se conocen nuevos complejos de rutenio que son catalizadores altamente activos en reacciones de ATRA. Sin embargo, no hay gran cantidad de reportes utilizando VAc como alqueno. El único reporte de ATRA en CCl_4 y CBr_4 usando VAc es con el sistema extremadamente activo Cu(II) -valeronitrilo [96].

En este trabajo comparamos los halogenuros de alquilo CCl_3Br y CCl_4 en ATRA y en la polimerización de VAc con el catalizador **4** bajo las mismas condiciones térmicas, 70 °C. Ya se ha discutido con anterioridad la polimerización con CCl_4 . Cuando se utiliza CCl_3Br como iniciador en masa o anisol, se obtiene pVAc de bajo peso molecular ($M_{n,\text{GPC}} \approx 2,000$), con conversiones muy bajas (5-7 %). Ello se debe principalmente a que el CCl_3Br presenta una constante de transferencia mucho más grande que el CCl_4 . Sin embargo, bajo condiciones de ATRA la situación es diferente y el CCl_3Br resulta ser un reactivo muy efectivo obteniendo el aducto VAc - CCl_3Br , con una conversión del 60 % en 2 horas de reacción. No se obtiene aducto con CCl_4 pero desaparece 30 % del VAc detectado por GC, lo cual se puede deber a la formación de oligómeros (Tabla 4.7.1).

Tabla 4.7.1. ATRA a VAc con CCl_3Br y CCl_4 catalizada por **4**. Condiciones: 70 °C, $[\mathbf{4}]_0/[\text{VAc}]_0 = 1/200$, $\text{VAc}/\text{RX} = 50/50$

	RX	Conversión (%)	Rendimiento (%)
1	CCl_3Br	64	60
2	CCl_4	30	0

El espectro de NMR H^1 del aducto CCl_3 -VAc-Br presenta los siguientes desplazamientos (ver Figura 4.7.1): (400 MHz; $DMSO-d_6$), δ ppm: 7.03 (dd, $J = 8.9, 2.1$ Hz, -CH-), 3.71 (dd, $J = 15.4, 8.9$ Hz, 1H, - CH_2 -), 3.52 (dd, $J = 15.4, 2.1$ Hz, 1H, - CH_2 -), 2.11 (s, 3H. CH_3).

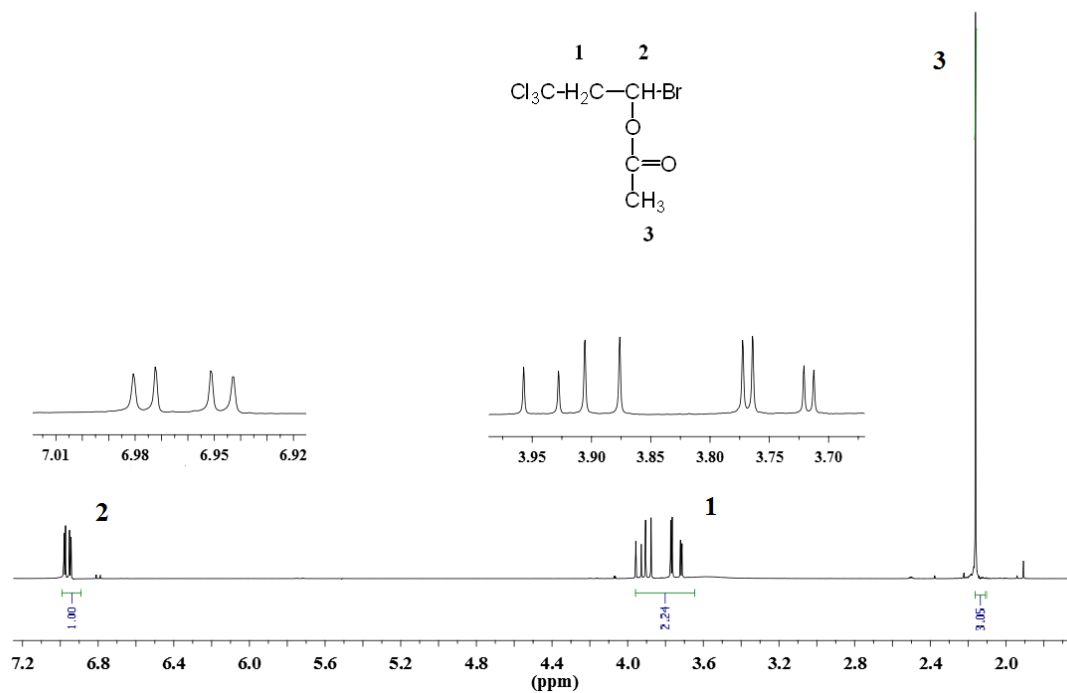


Figura 4.7.1. Espectro de NMR H^1 (en $DMSO-d_6$) del aducto CCl_3 -VAc-Br.

Condiciones: 70 °C, $[4]_0/[VAc]_0 = 1/200$, VAc/ CCl_3 Br = 50/50 v/v

Para cerciorarnos de la existencia de un solo producto también caracterizamos por NMR C^{13} (300 MHz, $CDCl_3$), observando lo siguiente: 167 (CO), 94 (CCl_3), 68 (CH), 61 (CH_2), 20 (CH_3). Las señales indican la presencia de un solo compuesto.

4.8. Polimerización de MMA mediada por el complejo 4 utilizando calentamiento convencional

Se probó el complejo 4 en la polimerización de MMA, con la siguiente relación molar : $[MMA]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$. Se llevó a cabo la polimerización a 60 °C bajo calentamiento convencional. La velocidad de polimerización resultó mayor que con el monómero VAc, como se esperaba. Se llevó a cabo la polimerización a tiempos cortos, ya que el objetivo era la obtención del copolímero p(VAc-co-MMA), por lo que no se necesitan pesos moleculares tan altos de pMMA, para lograr diferenciar con mejor claridad los dos homopolímeros. La Entrada 1 de la Tabla 4.8.1, muestra resultados de la polimerización a 60 °C. Se observa que se obtienen conversiones del 30 % en 4 h, los pesos moleculares aumentan con la conversión y son más grandes que los pesos moleculares calculados, las dispersidades son anchas (~ 2.0). También se probó la polimerización a 70 °C con las mismas condiciones de reacción. La polimerización se llevó en masa y en anisol, 50/50 v/v. Se observa en la Tabla 4.8.1, Entradas 2, 3 y 4, que los pesos moleculares aumentan con la conversión, los pesos moleculares obtenidos son más grandes que los teóricos y dispersidades anchas (~ 1.8). La presencia de aditivo permite tener control en el peso molecular ligeramente mejor que en ausencia de éste, pero a tiempos largos se obtienen resultados muy parecidos (Entradas 3 y 4, Tabla 4.8.1). Por otro lado, al usar el CCl_3Br como iniciador (Entradas 5, 6; Tabla 4.8.1) se logra tener polímero a diferencia que con VAc, con el que solo se obtienen oligómeros al usar este iniciador. En el caso de la polimerización en masa se alcanza 45 % de conversión en 30 min y 55 % a los 120 min en anisol; las dispersidades en ambos casos son altas (~ 1.9) y los pesos moleculares aumentan con la conversión, alcanzando el doble que los pesos moleculares teóricos (en masa y en disolución). Al utilizar dos temperaturas, 60 y 70 °C, en la polimerización de MMA se aprecia que el complejo 4 es más activo y eficaz a 70 °C que a temperaturas más bajas; comparando a 60 °C con estas mismas condiciones de reacción no se obtiene polímero con VAc.

Tabla 4.8.1. Polimerización de MMA. Relación molar $[MMA]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$, 70 °C bajo calentamiento convencional. Disolvente 50/50 v/v

* Polimerización a 60 °C

	Disolvente	Iniciador	$[Al]_0/[Ru]_0$	Tiempo (min)	Conversión (%)	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, TEO} \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n
1*	Anisol	CCl_4	1	60	15	16.2	2.7	2.1
				120	20	19.9	3.5	1.9
				180	25	20.5	4.4	1.8
				240	30	22.4	5.3	1.8
2	Masa	CCl_4	1	15	30	8.3	5.3	1.7
				60	45	17.7	7.9	1.7
3	Anisol	CCl_4	1	30	20	12.6	3.5	1.8
				60	36	17.8	6.3	1.8
				90	47	19.1	8.2	1.8
				120	55	22.4	9.6	1.8
4	Anisol	CCl_4	0	30	23	14.0	4.1	1.8
				60	44	16.0	7.7	1.9
				90	52	18.4	9.1	1.9
				120	54	19.1	9.4	1.9
5	Masa	$CClBr_3$	1	15	35	9.9	6.1	1.7
				30	45	13.8	7.9	1.9
6	Anisol	$CClBr_3$	1	30	25	10.2	5.0	1.9
				60	45	16.7	7.9	1.9
				120	55	19.6	9.6	1.9

4.8.1. Síntesis de p(VAc-co-MMA) utilizando CH e MW

La producción de p(VAc-co-MMA) se llevó a cabo en disolución 50/50 v/v. Se utilizó pVAc (Entrada 1, Tabla 4.8.1.1) con peso molecular de 3114 g/mol y dispersidad (~ 1.9), sintetizado con una relación molar de $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/2$ en disolución de anisol, obteniendo polímero con peso molecular de 70,900 y dispersidad de ~ 5.2 en 17 h; la dispersidad tan alta se puede deber a reacciones de terminación a lo largo del tiempo de reacción. Para la polimerización de la Entrada 2 de la Tabla 4.8.1.1 disminuimos el tiempo de reacción para lograr tener menor dispersidad que en el sistema de polimerización de la Entrada 1; se utilizó pVAc con peso molecular de 6550 ($M_w/M_n \sim 1.9$), sintetizado con una relación molar $[VAc]_0/[4]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/2$, obteniendo polímero con peso molecular de 24,300 y dispersidad ($M_w/M_n \sim 2.6$), en 2 h de reacción. También se llevó la polimerización utilizando irradiación con MW, con el mismo pVAc con $M_n = 6550$ en disolución de DMSO 50/50 v/v; se obtuvo polímero con peso molecular de 62300, dispersidad ($M_w/M_n \sim 2.0$) en solo 20 min. Claramente se observa que al utilizar MW se aumenta el M_n del polímero con menor dispersidad y además se disminuye el tiempo de reacción.

Estos resultados muestran que se logra obtener el copolímero de p(VAc-co-MMA) partiendo de pVAc. Las NMR H^1 de los copolímeros obtenidos muestran las señales del pVAc y pMMA presentes, como en la literatura [97].

Tabla 4.8.1.1. Síntesis de p(VAc-co-MMA), utilizando relación molar de $[MMA]_0/[4]_0/[Al]_0/[pVAc]_0 = 200/1/1/1.5$, a 70 °C bajo calentamiento convencional (CH) e irradiación con microondas (MW)

	Fuente de energía	Disolvente	Iniciador	Tiempo (min)	Conversión (%)	M_n GPC X 10^{-3} (g/mol)	M_w/M_n
1	CH	Anisol	pVAc	1020	50	70.9	5.2
2	CH	Anisol	pVAc	120	20	24.3	2.6
3	CH	Anisol	pVAc	240	30	36.9	1.4
4	MW	DMSO	pVAc	20	30	62.3	2.0

Capítulo 5

Conclusiones

Capítulo 5. Conclusiones

Se logró alcanzar los objetivos planteados para éste trabajo:

Los complejos catiónicos y neutros ciclometalados de rutenio (II), los cuales están coordinados de manera saturada. Fueron capaces de polimerizar VAc a 70 °C con CCl₄ como iniciador en diferentes disolventes. La polimerización procede sin control a conversiones limitadas, en masa y disolución de anisol, MEK y DMF probablemente vía mecanismo de telomerización redox, con CCl₄ actuando como iniciador y agente de transferencia de cadena.

De manera general, las polimerizaciones mediadas con los catalizadores que no presentan ligantes lábiles **1**, **2** y **3**, no fueron exitosas. El complejo **1** generó polímeros con bajas conversiones y el peso molecular no aumenta con la conversión y con los catalizadores **2** y **3** no se logró obtener polímero. Los catalizadores **4**, **5** y **8** con ligantes lábiles como benceno, resultaron con conversiones más altas que las polimerizaciones mediadas por complejos con ligantes MeCN, como **6** y **7**. Por último, los complejos **9** y **10** que tienen el anillo aromático sustituido presentan conversiones muy bajas.

Por otro lado, el complejo iónico **4** se encontró más activo en la polimerización de VAc y fue el menos afectado por el aditivo Al(O*i*-Pr)₃. El uso del catalizador **4** en DMSO bajo calentamiento convencional permitió el crecimiento del peso molecular con la conversión. Además, la polimerización es acelerada bajo irradiación con microondas manteniendo la tendencia del incremento del peso molecular con la conversión. El rápido consumo de CCl₄ y los experimentos de extensión de cadena utilizando calentamiento convencional e irradiación con microondas permiten sugerir que estas polimerizaciones proceden a través de la activación reversible de la especie controladora terminal C-Cl por el catalizador de Ru (II) (**4**).

La alta actividad del catalizador **4** en DMSO se puede explicar por la disociación del anillo bencénico y la formación de una nueva especie con tres

sitios vacantes estabilizados por tres moléculas de DMSO débilmente coordinadas al centro metálico. De manera importante, el uso de microondas aceleró la rapidez de polimerización mediada por el complejo **4**, lo cual probablemente se deba a que se forma más rápidamente la especie activa con las moléculas de DMSO, más que a la influencia de la irradiación con microondas en las constantes de polimerización. Entonces se propone que haya presencia de efecto no térmico.

Por otro lado, existe fuerte influencia de la presencia de MeCN libre en la reacción catalizada por los complejos **4** y **8**. El uso de pequeñas cantidades de MeCN resultó en aceleración significativa de la polimerización, aumento del rendimiento de reacción y obtención de polímero con peso molecular más alto. Una vez más el efecto fue más importante con el complejo iónico **4** que con el complejo neutro **8**. Este efecto puede ser racionalizado por la formación de un nuevo complejo vía el rearrreglo $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ a $\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6$. La presencia de otros compuestos coordinantes inhibe o retarda la polimerización indicando la importancia del intercambio del ligante para la activación de los catalizadores.

Además, el complejo **4** se encontró activo bajo condiciones ATRA con CCl_3Br permitiendo la formación del aducto VAc- CCl_3Br en alto rendimiento.

También se logró sintetizar el copolímero p(VAc-co-MMA), partiendo de pVAc. Se usaron las mismas condiciones de reacción (complejo **4**, 70 °C) para la síntesis de pVAc y del copolímero

En este trabajo, también se llevaron a cabo polimerizaciones en DMSO, en presencia de metales como agentes reductores, obteniendo polímero en ausencia de complejo de Ru (II) (con Mg^0 , Fe^0 y Zn^0) y también en ausencia de CCl_4 (con Mg^0). En presencia de Cu^0 no se obtiene polímero.

Para verificar que todas las reacciones se llevaran a cabo vía radicales libres, se utilizó la metodología de TEMPO y DPPH.

Contribución científica de este trabajo:

Los resultados reportados aquí representan el primer ejemplo de ATRP y ATRA de VAc catalizada por rutenio, a través de calentamiento convencional e irradiación con microondas.

Trabajo a futuro:

Se realizarán estudios sobre el empleo de los nuevos métodos descritos en éste trabajo en la obtención de pVAc para posterior síntesis de copolímeros, usando diferentes monómeros y pVAc como macroiniciador.

REFERENCIAS

1. Moad G., Solomon D.H. *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd Ed., Elsevier Science, Oxford, 2006.
2. Odian G., *Principles of polymerization*, 4th Ed., Wiley-Interscience, New York, 2004.
3. Szwarc M., *Nature* **1956**, 178, 1168-1169.
4. Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M., *Chemical Reviews* **2009**, 109, 4963-5050.
5. Werrington T. E., Tobolsky N. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4510.
6. Otsu T., Yoshida M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1982**, 38, 2121.
7. Sawamoto M., Kamigaito M., *Chemtech* **1999**, 29, 30.
8. (a) Nicolas J., Guillaneuf Y., Lefayb C., Bertinb D., Gimesb D., Charleuxc B. *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, 63– 235; (b) Grubbs R. B. *Polymer Reviews* **2011**, 51, 104-137.
9. (a) Keddie D. J., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. *Macromolecules* **2012**, 45, 5321–5342; (b) Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 1402-1472.
- 10.(a) Matyjaszewski K., *Macromolecules* **2012**, 45, 4015-4039; (b) Braunecker W. A., Matyjaszewski K., *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 93-146.
11. Pintauer T, Matyjaszewski K., *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 1087-1097.
12. Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Polymer Prepr. Jpn.* **1994**, 43, 1792-1793.
13. Wang J. S., Matyjaszewski K. *Journal of American Chemical Society* **1995**, 117, 5614-5615.
14. Matyjaszewski K., Xia J., *Chemical Review* **2001**, 101, 2921-2990.
15. Simal F., Demonceau A., Noels A. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 538.

16. Tang H., Arulsamy N., Radosz M., Shen Y., Tsarevsky N. V., Braunecker W. A., Tang W., Matyjaszewski K., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16277.
17. Teodorescu M., Gaynor S. G., Matyjaszewski K., *Macromolecules* **2000**, *33*, 2335.
18. Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules* **1998**, *31*, 6756.
19. Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
20. Lecomte P., Drapier I., Dubois P., Teyssie P., Jerome R., *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631.
21. Naota T., Takaya H., Murahashi S., *Chemical Review* **1998**, *98*, 2599.
22. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
23. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., *Macromolecules* **1996**, *29*, 1070-1072.
24. Takahashi H., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules* **1999**, *32*, 6461-6465.
25. Fuji Y., Ando T., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., *Polymer Prepr. Jpn.* **1999**, *48*, 1123-1124.
26. (a) Ryabov A. D., Le Lagadec R., Estevez H., Alexandrova L., Fisher A., Pfeffer M., *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1626-1634; (b) Ryabov A., Sukharev V. S., Alexandrova L., Le Lagadec R., Pfeffer M., *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6529; (c) Fernandez S., Pfeffer M., Ritleng V., Sirlin C., *Organometallics* **1999**, *18*, 2390-2394.
27. (a) Vargas-Alfredo N., Aguilar-Lugo C., Díaz-González O., R. Le Lagadec., Alexandrova L., *Macromolecules* **2013**, *325*, 10-20; (b) Aguilar-Lugo C., Le Lagadec R., Ryabov A. D., Cedillo-Valverde G., Lopez- Morales S., Alexandrova L., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 3814–3828; (c) Diaz-Camacho F., Le Lagadec R., Ryabov A. D., Alexandrova L., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 4193–4204.
28. González-Díaz O., López-Morales S., Le Lagadec R., Alexandrova L., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4562.

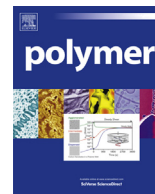
29. Quebatte L., Scopelliti R., Severin K., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 16, 3353.
30. (a) Hayashi S, University, Ueda, Japan, pp 167. (b) Yamamoto T., Sangen O., Osaka University, pp 6991.
31. M. W. Daly, In *Encyclopedia of Polymer Engineering and Science* 2nd Ed; H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges Eds.; Wiley: New York, 1987; Vol.17, pp 395-425.
32. Sharma S., Srivastava A. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 2689-2695.
33. Tudorachi N., Lipsa R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 122, 1109-1120.
34. (a) Ovenall D. W. *Macromolecules* **1984**, 17, 1458-1464; (b) Amiya S., Uetsuki M. *Macromolecules* **1982**, 15, 166-170.
35. (a) Koumura K., Satoh K., Kamigaito M., Okamoto Y., *Macromolecules* **2006**, 39, 4054-4061; (b) Iovu M. C., Matyjaszewski K., *Macromolecules* **2003**, 36, 9346-9354; (c) Ueda N. Kamigaito M., Sawamoto M. *IUPAC Int. Symp. Macromol.*, 37th, *Prepr.* **1998**, p. 237.
36. Yamago S., Ray B., Iida K., Yoshida J., Tada T., Yoshizawa K., Kwak Y., Goto A., Fukuda T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13908-13909.
37. Destarac M., Charmot D., Franck X., Zard S. Z., *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1035-1039.
38. Postma A., Davis T. O. Li G. X., Moad G., O'Shea M. S. *Macromolecules* **2006**, 39, 5307-5318.
39. Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S. Z., Biadatti T., Bouhadir G., *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 23-32.
40. Stenzel M. H., Cummins L., Roberts G. E., Davis T. P., Vana P., Barner-Kowollik C., *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1160-1168.
41. Favier A., Barner-Kowollik C., Davis T., Stenzel M. H., *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 592-596.
42. Coote M. L., Random L., *Macromolecules* **2004**, 37, 590-596.
43. Boschmann D., Vana P., *Polym. Bull.* **2005**, 53, 231-242.
44. Yan Y., Zhang W., Qiu Z., Zhang Z., Zhu J., Cheng Z., Zhang W., Zhu X., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 5206-5214.

45. (a) Morin A. N., Detrembleur C., Jérôme C., Tullio P., Poli R., Debuigne A. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4303–4312; (b) Detrembleur C., Debuigne A., Bryaskova R., Charleux B., Jérôme R., *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 37-41; (c) Debuigne A., Caille J. R., Jérôme R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1101-1104; (d) Debuigne A., Caille J. R., Jérôme R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3439-3442.
46. (a) Peng C. H., Scricco J., Li S., Fryd M., Wayland B. B., *Macromolecules* **2008**, *41*, 2368-2373; (b) Peng C. H., Fryd M., Wayland B. B., *Macromolecules* **2007**, *40*, 6814-6819.
47. Debuigne A., Champouret Y., Jérôme R., Poli R., Detrembleur C., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4046-4059.
48. (a) Allan L. E. N., Cross E. D., Francis-Pranger T. W., Hanhan M. E., Jones M. R., Pearson J. K., Perry M. R., Storr T., Shaver M. P., *Macromolecules* **2011**, *44*, 4072-4081, (b) Champouret Y., Macleod K. C., Baisch U., Patrick B. O., Smith K. M., Poli R., *Organometallics* **2010**, *29*, 167-176; (c) Koumura K., Satoh K., Kamigaito M., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 1343-1353.
49. Wakioka M., Baek K. Y., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules* **2002**, *35*, 330-333.
50. Koumura K., Satoh K., Kamigaito M., *Macromolecules* **2008**, *41*, 7359-7367.
51. Xia J., Paik H. J., Matyjaszewski K., *Macromolecules* **1999**, *32*, 8310-8314.
52. (a) De la Hoz A., Loupy A., *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Germany, 2012, pp 127-207; (b) Kappe C. O., Stadler A., *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, p 410; (c) Tierney J. P., Lidstrom P., *Microwave Assisted Organic Chemistry*, Taylor & France Group: Abington, 2004; (d) Hayes B. L., *Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing: Matthews, 2002.
53. (a) Abe T., Miyazawa A., Kawanishi Y., *Mini-Rev. Org. Chem.* **2011**, *8*, 315-333; (b) Adams D., *Nature* **2003**, *421*, 571-572.
54. Ritter S. K. *CEN. ACS. ORG.* 2014, 26-28.

55. López-Domínguez P., Vivaldo-Lima E., *Macromolecular Reaction Engineering* **2013**, 7, 463-476.
56. Mendoza Tellez Hugo. Tesis Ph. D. 2012.
57. Mendoza-Tellez H., Palacios-Alquisira J., Rius-Alonso C., López-Cortés J. G., Alvarez-Toledano C. *International Journal of Molecular Sciences* **2011**, 12, 6703-6721.
58. Borguet Y., Richel A., Delfosse S., Leclerc A., Delaude L., Demonceau A., *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6334-6338.
59. Albrecht C., Gauthier S., Wolf J., Scopelliti R., Severin K., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 8, 1003-1010.
60. Wiesbrock F., Hoogerboom R., Schubert U. S., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1739-1764.
61. Kwak Y., Mathers R. T., Matyjaszewski K., *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 80-86.
62. Kempe K., Becer C. R., Schubert U. S., *Macromolecules* **2011**, 44, 5825-5842.
63. Marcasuzaa P., Reynaud S., Grassl B., Preud'home H., Desbrières J., Trchová M., Donard O. F. X. *Polymer* **2011**, 52, 33-39.
64. Bardts M., Gonsior N., Ritter H., *Macromol Chem Phys.* **2008**, 209, 25-31.
65. Hoogenboom R., Schubert U. S. *Macromol Rapid Commun.* **2007**, 28, 368-386.
66. Sinnwell S., Ritter H., *Aust J Chem.* **2007**, 60, 729-743.
67. Cheng Z., Zhu X., Chen M., Chen J., Zhang L., *Polymer* **2003**, 44, 2243-2247.
68. Hou C., Guo Z., Liu J., Ying L., Geng D., *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104, 1382-1385.
69. Cheng Z., Zhu X., Chen G., Xu W., Lu J., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 3823-3834.
70. Xu Z., Hu X., Li X., Yi C., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 481-488.

71. Zhang H., Schubert U. S., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1225-1230.
72. Delfosse S., Borguet Y., Delaude L., Demonceau A., *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 492-503.
73. Parkhomenko K., Barloy L., Sortais J. B., Djukic J. P., Pfeffer M., *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 822-825.
74. Cheng Z., Zhu X., Zhou N., Zhu J., Zhang Z., *Radiat Phys Chem.* **2005**, *72*, 695-701.
75. Adlington K., Joe Jones G., El Harfi J., Dimitrakis G., Smith A., Kingman S. W., Robinson J. P., and Irvine D. J., *Macromolecules* **2013**, *46*, 3922-3930.
76. Djukic J-P., Berger A., Duquenne M., Pfeffer M., de Cian A., Kyritsakas-Gruber N., *Organometallics* **2004**, *23*, 5757-5767.
77. (a) Clark A. M., Rickard C. E. F., Roper W. R., Wright L. J., *Organometallics* **1999**, *18*, 2813-2820; (b) Abbenhuis H. C. L.; Pfeffer M.; Sutter J. P.; de Cian A.; Fischer J.; Li Ji H.; Nelson J. H., *Organometallics* **1993**, *12*, 4464.
78. (a) Saavedra-Díaz O., Cerón-Camacho R., Hernández S., Ryabov A. D., Le Lagadec R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4866-4869. (a) Bhattacharyya S., *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4928.
79. Vachon J., Lacour J. *Organometallics* **2004**, *23*, 5757-5767.
80. Destarac M, Pees B, Bessiere J. M., Boutevin B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1998**, *32*, 566-567.
81. Destarac M, Pees B, Boutevin B. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1189-1199.
82. (a) Grau E., Broyer J. P., Boisson C., Spitz R., Monteil V., *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2328-2333; (b) Kamachi M., *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *38*, 55-87.
83. Monge S., Darcos V., Haddleton D. M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6299-6308.
84. Seddon E. A., Seddon K. R., *The Chemistry of Ruthenium*; Elsevier: Amsterdam, **1984**, pp 353.

85. Ryabov A. D., Sukharev V. S., Alexandrova L., Le Lagadec R., Pfeffer M., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529-6532.
86. K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
87. (a) Zhang Y., Wang Y., Matyjaszewski K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 683-685. (b) Matyjaszewski K., Coca Simion., Gaynor S. G., Wei M., Woodworth B. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7348-7350.
88. (a) Boyarskaya I. A., Akopian S. *Russian Journal of General Chemistry* **2010**, *80*, 1296. (b) Jaenxchke A., Paap J., Behrens U. *Organometallics* **2003**, *22*, 1167-1169.
89. (a) Amani V., Safari N., Notash B., *J. Iran Chem. Soc.* **2013**, *10*, 751-761. (b) White A. P., Robertson K. N., Cameron T. S., Liengme B. V., Leznoff, D. B., Trudel S., Aquino M. A. S. *Canadian Journal of Chemistry* **2007**, *85*, 372-378.
90. (a) Yue Q., Sun Q., Cheng A-L., Gao E-Q. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 44-47. (b) Persson I., *Acta Chemica Scandinavica* **1982**, *36*, 7-13.
91. Blake A. J. Grumditch R. S., Parsons S., Schröder M. *Act. Cryst.* **1996**.
92. (a) Semmelhack M. F., Chlenov A., Ho D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7759-7773; (b) Traylor T. G., Stewart K. J., Goldberg M., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4445-4454.
93. Simal F., Wlodarczak L., Demonceau A., Noels A. F., *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *14*, 2689-2695.
94. Quebatte L., Solari E., Scopelliti R., Severin K., *Organometallics* **2006**, *24*, 1404-1406.
95. Iizuka Y., Li Z., Satoh K., Kamigaito M., Okamoto Y., Ito J., Nishiyama H., *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *5*, 782-791.
96. Pintauer T., Eckenhoff W. T., Ricardo C., Balili M. N. C., Biernesser A. B., Noonan S. J., Taylor M. J. W., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 38-41.
97. Abdollahi M., Semsarzadeh M. A., *European Polymer Journal* **2009**.



Thermal and microwave assisted polymerization of vinyl acetate catalyzed by cyclometalated ruthenium (II) complexes

Jessica Olvera-Mancilla^a, Salvador López-Morales^a, Joaquín Palacios-Alquisira^b, David Morales-Morales^c, Ronan Le Lagadec^{c,*}, Larissa Alexandrova^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

^b Laboratorio de Fisicoquímica Macromolecular, Posgrado Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

^c Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 October 2013

Received in revised form

29 January 2014

Accepted 3 February 2014

Available online 11 February 2014

Keywords:

ATRP

Microwave-assisted polymerization

Catalysis

ABSTRACT

Polymerization of vinyl acetate (VAc) was carried out with four different cyclometalated ruthenium(II) catalysts, using CCl_4 as initiator under conventional heating and microwave irradiation. The thermo-polymerizations were solvent-dependent and proceeded to limited conversions without control. Only the polymerization in DMSO mediated by $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ (**1**) showed dependence of the molecular weights on conversion. Besides, this complex was the only one active under microwave irradiation. The microwave assisted polymerization was much faster than that under conventional heating, maintaining an increase of the molecular weights with conversion. The chain extensions were quite successful under both conventional heating and microwave irradiation, confirming the participation of ATRP mechanism. The complex **1** was active in atom transfer radical addition of CCl_3Br to VAc substrate providing the adduct in high yield. Mechanistic studies demonstrated the importance of the presence of a labile benzene ligand to increase the catalytic activity of the ruthenium complexes.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Vinyl acetate (VAc) is an important industrial monomer used for the production of poly(vinyl alcohol)s, biodegradable and biocompatible hydrophilic polymers with the unique combination of high adhesion and oil resistance, low surface tension and high mechanical strength. These polymers have found broad applications in diverse areas such as fibers, adhesives and emulsifiers, as well as water soluble packaging and hydrogels [1–3]. VAc can be polymerized exclusively via a radical mechanism, so its “living” polymerization may only be considered using modern “living”/controlled radical polymerization (CRP) methodologies based on the reversible equilibrium between growing radicals and dormant species [4–14]. However, the CRP of VAc is not an ordinary task. The acetoxy group is an electron donating and poorly conjugating substituent, therefore a radical derived from this monomer is

highly reactive [4] and can form strong bonds with the trapping end groups, making difficult to reach the appropriate reversible balance between the growing radicals and dormant species, the base of any CRP methods. Additionally, it has a strong tendency to undergo side reactions, particularly chain-transfer. In spite of remarkable progress in CRP allowing the synthesis of a wide variety of well-defined polymeric structures, the number of reports on controlled polymerizations of VAc is yet rather limited and most of them involve degenerative chain transfer processes. Thus, “living”/controlled polymerization of VAc was accomplished by the reversible addition-fragmentation transfer (RAFT) technique using dithiocarbamate and xanthate agents, with a better control in the xanthate mediated polymerization (MADIX) [15–22]. VAc was also polymerized controllably through iodine transfer [23] and organostibine mediated [24] polymerizations. Recently, cobalt-mediated radical polymerization has been extended to VAc [25]. Depending on the reaction conditions, the cobalt system may operate predominantly through the degenerated chain transfer mechanism or through the reversible-termination of the growing poly(VAc) chains by the cobalt(II) complex (organometallic-mediated radical

* Corresponding authors.

E-mail addresses: ronan@unam.mx (R. Le Lagadec), laz@unam.mx (L. Alexandrova).

polymerization, OMRP) [26,27]. In both cases the polymerization proceeded in a controlled manner with the best control achieved under OMRP conditions. More recently, another example of controlled polymerization of VAc via OMRP mechanism using vanadium(III) complexes was reported [28].

Metal-catalyzed living radical polymerization or atom transfer radical polymerization (ATRP) remains one of the most versatile and effective methods of CRP [5,12–14]. The classical mechanism of ATRP consists in the reversible homolytic cleavage of the terminal carbon-halogen bond of the dormant species through the abstraction of the halogen atom by the organometallic catalyst, resulting in growing radical species and the complex in higher oxidation state (Scheme 1). As for ATRP of VAc, the carbon-halogen bond derived from the monomer is very strong and traditional catalytic systems which work effectively for more conjugated monomers turned out to be too “mild” for this activation [12,29]. However, the possibility of metal-catalyzed living radical polymerization of VAc was demonstrated by M. Sawamoto using dinuclear iron(I) complex, $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$, in conjunction with an iodo initiator [30]. The polymerization principally proceeded via the reversible activation of the relatively weak C–I bond terminals by the catalyst but degenerative iodine-transfer process also impacted the controllability. Later, a better controlled system based on dinuclear manganese complex, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, and iodo initiator was reported but the polymerization was mainly controlled by degenerative chain transfer rather than by the metal catalyzed reversible activation [31].

Interestingly, no reports on polymerization of VAc with the most widely used copper and ruthenium based catalysts have been found in the literature. On the other hand, despite that ruthenium(II) complexes being among the most active atom transfer radical addition (ATRA) catalysts, no example of the use of ruthenium in ATRA reactions for VAc substrate could be encountered.

In this work we would like to report on the polymerization of VAc promoted by a series of cyclometalated ruthenium(II) complexes under various reaction conditions using conventional heating and microwave irradiation. The most active catalyst, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ (**1**), was also able to promote the ATRA of VAc.

2. Experimental

2.1. Materials

Vinyl acetate (>99%, Aldrich) was passed through a neutral alumina column, distilled under reduced pressure, and stored under nitrogen. All other reagents were purchased from Aldrich and used as received: aluminum isopropoxide (99.9%), anhydrous

anisole (99%), dimethyl sulfoxide (99%), *N,N'*-dimethylformamide HPLC (99.9%), tetrahydrofuran HPLC (99.9%), carbon tetrachloride (99.9%), bromotrichloromethane (BrCCl_3 , 99%), ethyl α -bromoisobutyrate (EBiB, 98%), 1-phenylethyl bromide (PEB, 97%), ethyl bromoacetate (98%), ethyl iodoacetate (98%).

2.2. Synthesis

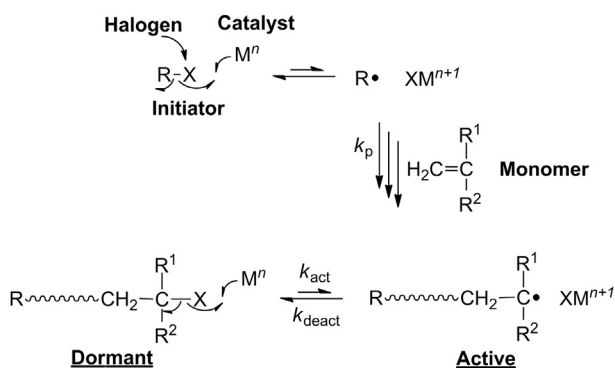
2.2.1. Synthesis of ruthenium complexes

The complexes, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ (**1**), $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (**2**), and $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (**3**) were prepared according to the literature [32]. New complex $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (**4**) was synthesized as follows. A suspension of **1** (200 mg, 0.4 mmol) in acetonitrile (20 mL) purged with nitrogen was refluxed for 19 h. The solvent was evaporated under vacuum, and the residue was dissolved in 10 mL of CH_2Cl_2 . The solution was passed through a short column of Al_2O_3 , using first CH_2Cl_2 , and then a 5:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ mixture as an eluent. A pale yellow fraction was collected and evaporated to dryness. Crystallization from $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeCN}(5:1)$ /diethyl ether (slow diffusion) gave white crystals, which were washed with diethyl ether and dried under vacuum (130 mg, 60% yield). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN), δ ppm: 7.57 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, C_6H_4), 6.95–6.89 (m, 2H, C_6H_4), 6.77 (td, $J = 7.4$, $J = 1.2$ Hz, 1H, C_6H_4), 3.65 (s, 2H, CH_2N), 2.47 (s, 6H, NMe_2), 2.43 (s, 3H, MeCN), 2.23 (s, 6H, MeCN), 2.15 (s, 3H, MeCN). IR, cm^{-1} : 828 (s, PF_6), 2265 (m, $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$). MS-FAB⁺: 359 (25%) $[\text{M} + \text{H-MeCN}]^+$, 318 (10%) $[\text{M} + \text{H-2MeCN}]^+$, 277 (27%) $[\text{M} + \text{H-3MeCN}]^+$, 236 (23%) $[\text{M} + \text{H-4MeCN}]^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_5\text{PRu} \cdot 0.3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 36.46; H, 4.35; N, 12.29. Found: C, 36.56; H, 4.54; N, 12.01.

2.2.2. Procedures for the polymerization of VAc under conventional heating and microwave irradiation

All reactions were carried out under nitrogen atmosphere in sealed glass tubes. A typical polymerization procedure was as follows: **1** (100 mg, 0.2 mmol), $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ (44 mg, 0.2 mmol), anisole (4 mL, 26.7 mmol), *n*-decane (200 μl) and VAc (4 mL, 43.2 mmol) were placed in a 25 mL Schlenk flask and degassed three times using pump–nitrogen cycle. Then, the initiator (CCl_4 , 21.2 μl , 0.2 mmol) was added and the mixture was stirred for 15 min at room temperature until obtaining a homogeneous solution. The total volume of the mixture was 8 mL. Then 5 aliquots (1.6 mL each) of the solution were injected into baked glass tubes and sealed under nitrogen. The tubes were immersed in a thermostatically controlled oil bath held at 70 °C. The polymerizations were stopped at the desired time by cooling the tubes in ice-cold water. When the polymerizations were carried out in DMSO, anisole was used as an internal standard instead of *n*-decane. Conversions were determined by gas chromatography (GC) and the polymer samples were injected into GPC without any purification. Some samples, for example for $^1\text{H NMR}$ analysis, were purified by passing the reaction mixture through an Al_2O_3 column (diameter = 13 mm, $h = 40$ mm) using THF as eluent. GPC curves of the purified pVAc and of the samples without purification obtained in the same experiments were very similar.

The same procedure was used for the microwave-assisted polymerizations, except that all the components were added into a 10 mL pressure-rated reaction tubes specially designed for the monomode microwave CEM Discover instrument. The vial was capped under N_2 using Schlenk techniques, and the reaction mixture was magnetically stirred and heated in the microwave reactor at 70 °C for a given time and subsequently quenched by cooling in ice-cold water.



Scheme 1. Mechanism of ATRP.

2.2.3. Chain extension experiments

The procedures were carried out using Schlenk techniques. A pVAc macroinitiator was first obtained in DMSO (50/50 v/v) at 70 °C using the initial molar compositions of $[VAc]_0/[1]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ under microwave irradiation or 100/1/1/1 under conventional heating. The reaction was stopped after the appropriate time by cooling. The conversion was determined by GC and the polymer was characterized by GPC and 1H NMR. After purification as described above, the synthesized pVAc was used as initiator in the subsequent polymerization of VAc. A typical example of such procedures is given below. Previously degassed DMSO (0.5 mL, 7 mmol), VAc (0.5 mL, 5.4 mmol) and anisole (25 μ l) were added to pVAc (96 mg, ~ 0.04 mmol), **1** (13.5 mg, 0.03 mmol) and $Al(Oi-Pr)_3$ (5.5 mg, 0.03 mmol). The mixture was again degassed and immersed in an oil bath at 70 °C. Conversion of $\sim 20\%$ was achieved after 12 h.

2.3. Characterization and instruments

Conversion was determined from the concentration of residual monomer measured by GC using a Shimadzu GC-2010 gas chromatograph equipped with one capillary column RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm ID, and 0.5 μ mdf) with *n*-decane (anisole in the case of DMSO) as an internal standards in every polymerization. Analysis conditions were as follows: injector temperature, 220 °C; temperature program, 4 min 40 °C, 15 °C/min until 220 °C, 2 min 220 °C. Molecular weight (M_n) and molecular weight distributions (M_w/M_n) of the polymers were determined using a gel permeation chromatographer Waters 2695 ALLIANCE Separation Module, equipped with two HSP gel columns in series (HR MBL molecular weight range from 5×10^2 to 7×10^5 and MB-B from 10^3 to 4×10^6) and a RI Waters 2414 detector. THF was used as an eluent at 35 °C with a flow rate of 0.5 mL/min. Linear polystyrene standards were used for the calibration. Theoretical molecular weights were calculated without taking into account the end groups according to the following equation: $M_{n,th} = ([Monomer]_0/[Initiator]_0) \times Conversion \times MW_{monomer}$, where $0 \leq conversion \leq 1$. 1H NMR spectra were obtained on a Bruker Avance 400 MHz and Varian 300 MHz spectrometers. The IR spectra were recorded on a Nicolet-Magna 750 FT-IR instrument in KBr pellets. Mass spectrum (FAB $^+$) was obtained using a JEOL JMS-SX102A instrument. All the reactions carried out under microwave irradiation were performed in a CEM Discover reactor connected to a robotic system CEM Explorer.

3. Results and discussion

3.1. General observations, comparison of the complexes and influence of solvent

Three cyclometalated ruthenium(II) complexes (structures **1–3** in Fig. 1) were used for the polymerization of VAc at 70 °C in various solvents. All the complexes are 18 electron coordinatively saturated compounds incorporating both a strongly σ -bound *N,N*-dimethylbenzylamine (dmba) (**1**), or 2-phenylpyridine (phpy) moiety (**2** and **3**) and more labile benzene or/and acetonitrile ligands. The compounds are easily prepared in high yield in a two-step synthetic procedure [32]. Complexes **1** and **2** are cationic while **3** is a neutral compound bearing a chloride ligand, sharing structural features from **1** ($\eta^6-C_6H_6$) and **2** (phpy). The complexes have previously been used in radical polymerization of conjugated styrene (St) and methyl methacrylate (MMA), revealing different levels of activity and controllability [33,34]. Catalyst **1** was the most active and polymerized MMA at 50 °C with moderate level of control. The

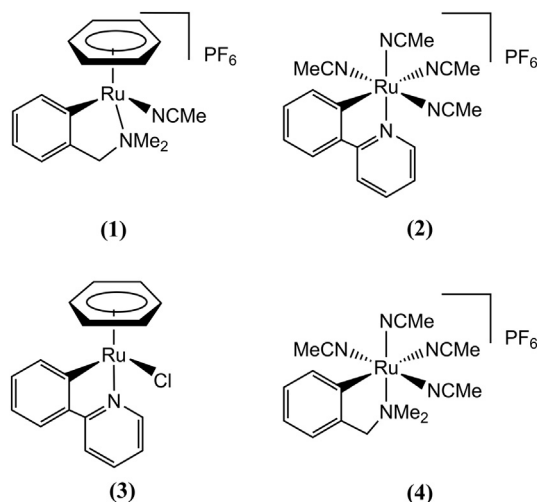


Fig. 1. Structures of the complexes.

polymerizations mediated by other complexes proceeded at higher temperatures.

The polymerization of VAc catalyzed by these three complexes using initial molar ratio of $[VAc]_0/[Ru^{II}]_0/[Initiator]_0 = 200/1/1$ was observed only when CCl_4 was used as initiator. Conversions were limited with all the complexes and did not exceed 40–45% in the best cases. Notwithstanding, the polymerizations stopped after approx. 10 h and further heating did not result in increase in the polymer yield. The use of other alkyl halide initiators such as EBiB, PEB, ethyl bromoacetate and ethyl iodoacetate resulted in very low conversions ($\leq 7\%$) or no polymerization at all. No polymerization took place without the ruthenium complexes or CCl_4 .

Polymerizations data for catalysts **1–3** in different solvents at 70 °C are given in Table S1 (Supporting Information). Conversions were quite modest in bulk, as well as in anisole, DMF or MEK (from $\sim 20\%$ to 35%), and were slightly higher in DMSO (45%, 30% and 38% for **1–3** respectively). The molecular weights varied from 5000 to 15,000 depending on the solvent and catalysts and were independent of the conversion, except for the reaction mediated by **1** in DMSO. The addition of $Al(Oi-Pr)_3$, an additive frequently used in ATRP mediated by ruthenium catalysts [5,14], allowed to increase the polymerization rates and final conversions to some extent for all the catalysts, particularly for neutral compound **3**. The reactions in DMSO will be thoroughly discussed below.

In general, the results are similar to those previously reported by Matyjaszewski's group for $Fe(OAc)_2$ complexed by *N,N,N,N',N'*-pentaethyldiethylenetriamine (PMDETA), when the VAc polymerization was also initiated only by CCl_4 [35]. The polymerization was fast and efficient but did not proceed by the ATRP mechanism since no dependence of molecular weights with conversion was found. Instead, the authors proposed a redox-initiated radical telomerization mechanism, where the process is initiated by a chloride abstraction from CCl_4 by the catalyst with the major chain transfer pathway to the initiator. As a result, pVAc with terminals of CCl_3CH_2- and $-CH(OCOCH_3)Cl$ was formed. These groups were not active for the subsequent re-initiation and the polymerization stopped when all the initiator was consumed and no more radical could be generated. Such mechanism suggests a gradual consumption of CCl_4 during the polymerization and, indeed, in the majority of our polymerizations CCl_4 was consumed slowly. According to GC analysis, about 60% of CCl_4 disappeared after 4–5 h of the reaction and its complete consumption was detected after 10–12 h, in agreement with the time when the polymerization stops,

and thus CCl_4 may act as both the initiator and the main chain transfer agent. Lower conversions obtained with the ruthenacycles in comparison to those reported for the iron(II) complex are probably due to less efficient interaction of the ruthenium(II) complexes with CCl_4 , resulting in slower polymerization rate.

3.2. Polymerizations mediated by complex **1** under conventional heating

Since the highest yields were obtained with catalyst **1**, and that the tendency for the molecular weights growing with conversion was exclusively observed with this complex, we decided to study the polymerization mediated by **1** in details.

Fig. 2 shows the kinetic plots of the polymerizations in anisole with different initial composition of the reaction mixtures, and evolution of the molecular weights with the conversion is given in Fig. 3. The polymerization with the initial molar ratio of $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$ (a, Fig. 2) was fast from the beginning but then slowed down and ceased at approx. 35% conversion after 10 h. A two-fold decrease in the catalyst concentration led to insignificant decrease in the initial polymerization rate and pVAc of slightly higher molecular weight was obtained in lower yield (b, Figs. 2 and 3). On the other hand, increase in the content of CCl_4 resulted in a higher final conversion of 45%, but the molecular weight dropped in approx. 2 times (c, Figs. 2 and 3). *Vice versa*, when the concentration of CCl_4 was divided by two, a conversion of only 20% was achieved and pVAc of higher molecular weight ($M_{n,\text{GPC}} = 9600$ – 9700) was obtained (the last data are not shown in Figs. 2 and 3 in order to avoid overcrowding). The semilogarithmic plots are not linear, meaning that the propagating species were consumed in the termination reactions, and no dependence of the M_n on conversion could be detected. The GPC traces were unimodal symmetrical curves in all cases (the representative chromatograms are available in the Supporting Information, Figure S1) They were relatively narrow ($M_w/M_n = 1.5$ – 1.6) for the 200/1/1/1 initial molar ratio, but increase of CCl_4 content or decrease in the concentration of **1** resulted in more disperse polymers. Very similar results were obtained in bulk.

The structure of the polymers was analyzed by ^1H NMR, and Fig. 4A shows the spectrum of pVAc with $M_{n,\text{GPC}} = 6500$ prepared in bulk. The signals previously assigned in the literature [35–37] to the protons adjacent to the trichloromethyl group at the α -

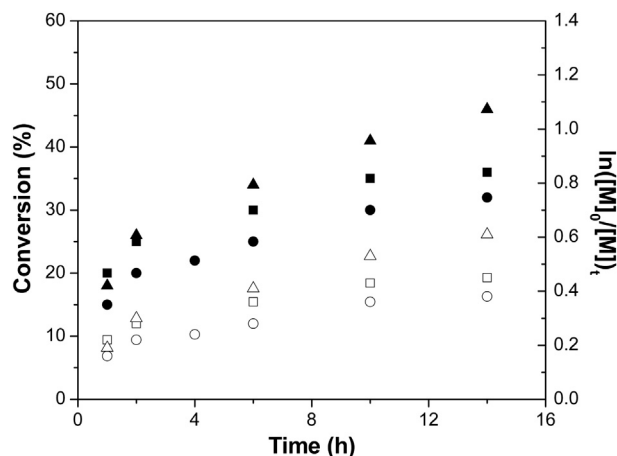


Fig. 2. Kinetic plots for polymerization of VAc mediated by **1** at 70 °C in anisole (50/50 v/v) with the initial molar ratios of (a) $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$ (■ conversion, □ $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$); (b) $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/0.5/1/1$ (●, ○); and (c) $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/2$ (▲, △).

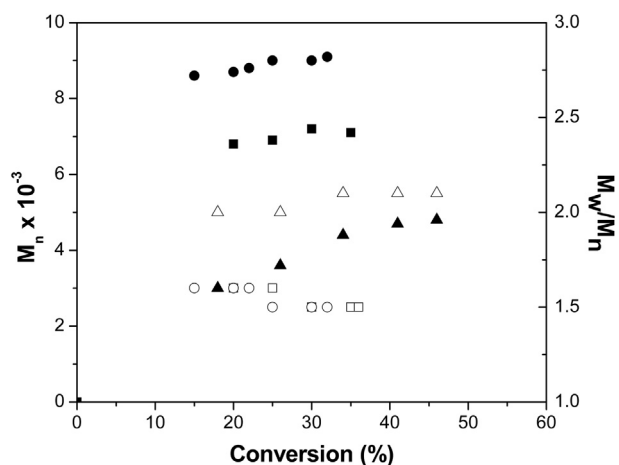


Fig. 3. M_n , M_w/M_n of pVAc obtained with **1** at 70 °C in anisole (50/50 v/v) with initial molar ratios of (a) $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$ (■ $M_{n,\text{GPC}}$, □ M_w/M_n), (b) $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/0.5/1/1$ (●, ○); and (c) $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/2$ (▲, △).

end, methylenes at 3.00 ppm and methines at 5.35, are seen in the spectrum (c and b in Fig. 4A). The c/b integration ratio is 2 as expected. However, the intensity of the signal at 6.30 ppm from the methine proton adjusted to the terminal chlorine at the ω -end, $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{Cl}$, (a in Fig. 4A), is very low relatively to the signals from the α -end protons giving the integration ratio of $a/b = 0.3$. The very low concentration of the expected $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{Cl}$ at ω -terminal may be due to high percentage of side reactions such as termination, transfer, head-to-head addition or any kind of decomposition [30]. The integration ratio between the peaks from the main chain methine protons at 4.80 ppm and from the α -ended methines was found to be approx. 78–80, giving $M_n = 6700$ – 6900 which is close to the M_n determined by GPC.

In contrast, the polymerization catalyzed by **1** in DMSO displays several important features which make it unique among the other processes studied. First, it resulted in the highest conversion, second, and more importantly, only in this case the dependence of the molecular weights with conversion was detected and, finally, according to GC results, CCl_4 was consumed completely during the first 15 min of the reaction while the polymerization proceeded for much longer. The main data on the polymerization in DMSO at 70 °C using different compositions of the initial reaction mixture in the presence of 1 eq. of $\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ are given in Table 1. Although the polymerization took place without the additive, its presence accelerated the reaction and led to less disperse polymers.

Kinetic plot and evolution of the molecular weights with conversion for the initial molar ratio of $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$ are depicted in Figs. 5 and 6 correspondingly. Even if the plot is not linear in semilogarithmic coordinates, the molecular weights clearly showed growth with the conversion. The dispersity indexes were quite high, around 2, but the GPC traces were unimodal and symmetrical, and gradually shifted to the high molecular weights with the reaction time as shown in Fig. 6. Since the initiation was fast in comparison with the polymerization rate, the broad dispersities of pVAc can be explained by a relatively high ratio between propagating and deactivating constants (k_p/k_{deact}) (see Scheme 1) due to “long-lived” active species [12]. The expected reaction between the active radicals and the oxidized ruthenium catalyst is probably not fast enough for the polymerization of VAc, which is characterized one of the highest values of k_p [4]. Additionally, the chain transfer process may also impact the M_w/M_n values. Increasing the CCl_4 content while maintaining the same

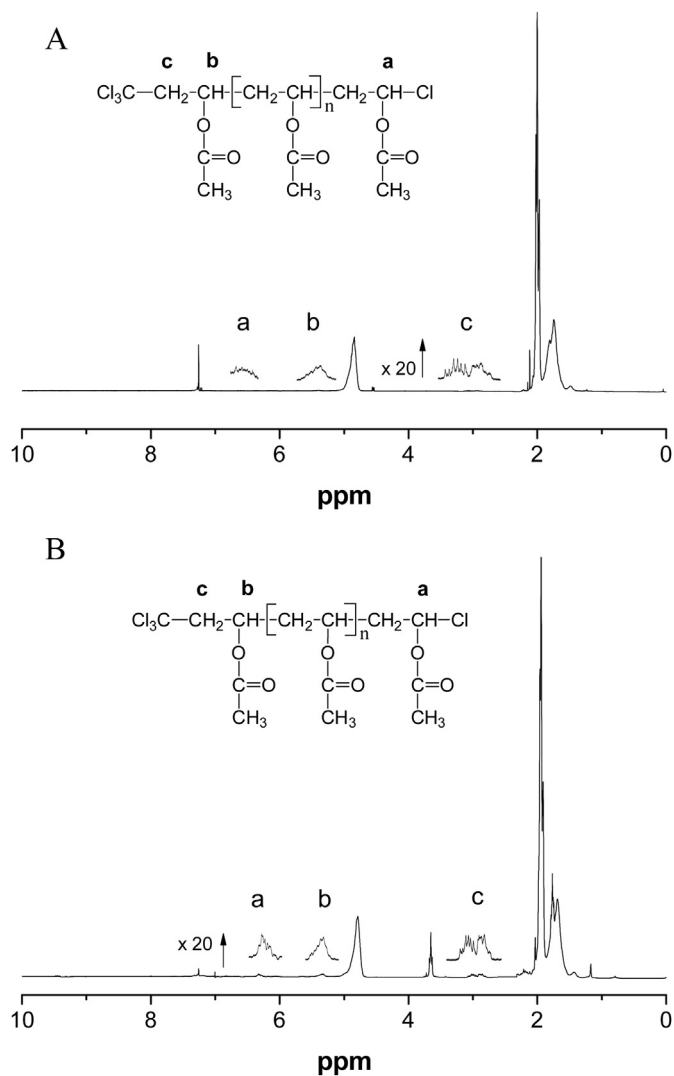


Fig. 4. ^1H NMR spectra of pVAc (in CDCl_3) obtained with **1** at 70°C . (A) Bulk, $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 200/1/1/1$. Conversion 23%, $M_{n,\text{GPC}} = 6500$, $M_w/M_n = 1.6$. (B) DMSO (50/50 v/v), $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 100/1/1/1$. Conversion 25%, $M_{n,\text{GPC}} = 2400$, $M_w/M_n = 2.5$.

catalyst/initiator ratio = 1 resulted in lower molecular weights, conserving the tendency of growing with conversion (Table 1, entry 3). When the concentration of CCl_4 increased relatively to the catalyst ($[\text{CCl}_4]_0/[\mathbf{1}]_0 > 1$), the dependence of the molecular weights with the conversion was not observed anymore (entries 2 and 4 in Table 1), and the CCl_4 consumption was slower, indicating that the role of transfer reactions to CCl_4 may be predominant.

The pVAc with $M_{n,\text{GPC}} = 2400$ and $M_w/M_n = 2.5$ obtained after 0.5 h in DMSO (25% conversion, $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{CCl}_4]_0 = 100/1/1/1$) was analyzed by ^1H NMR spectroscopy (Fig. 4B). As in the case of pVAc obtained in bulk or anisole, the signals from the α -end methylene and methine protons were found at 3.00 and 5.35 ppm with an integration ratio of 2/1, together with the resonance at 6.30 ppm from the methine proton at the ω -end. However, the peak integration ratio of methine protons from the ω - and α -ends (a/b) was 0.7/1, i.e. more than the double than for the pVAc obtained in bulk or anisole. Thus, the efficiency of capturing the growing radical by chloride was much higher in DMSO, at least at the initial stage of the polymerization. The molecular weight evaluated from the NMR data gave a value of $M_n = 2500$ which is very close to the GPC result.

Additionally, the pVAc with these characteristics was employed as macroinitiator in the chain extension experiments in bulk and DMSO at 70°C and $[\text{VAc}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{Al}]_0/[\text{pVAc}]_0 = 200/1/1/\sim 1.5$. No polymerization was observed in bulk after 20 h, in agreement with the redox initiated mechanism previously discussed. On the other hand, the polymerization in DMSO did proceed, achieving ca. 20% conversion in 12 h. The GPC traces of the pVAc macroinitiator and the chain extended polymer are depicted in Fig. 7A, revealing the extension process. The broad dispersity of the extended polymer masks some residues of the unreacted initial pVAc and therefore the percentage of the extended chains could not be evaluated properly. Thus, these experiments further stressed the difference between the polymerization mechanism operating in DMSO and in other solvents.

It is worth noting that our attempts to reactivate the polymerization after its termination were not successful. Therefore, incomplete consumption of the monomer and low conversions in the chain extension may result from the termination or accumulation of the less active primary alkyl chloride terminals, $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$, formed via head-to-head addition during such prolonged heating as it has been noted in other living/controlled polymerizations of VAc [23,30] and during the free radical process as chains grew [1].

3.3. Microwave-assisted polymerization

In recent years, microwave-assisted synthesis has attracted the attention as a technique that permits to enhance the effectiveness of many organic and organometallic reactions [38–41]. The use of microwave irradiation (MW) instead of conventional heating (CH) usually allows to obtain the product in higher yield in significantly shorter reaction time. In comparison to the impressive development of this technique in organic and organometallic chemistry, the number of examples of microwave-assisted radical polymerizations is quite limited [42–44]. In the case of ATRP, only a few reports on the use of MW have been published. The data are rather controversial and do not clearly demonstrate the existence of the “microwave effect” [45–50]. In general, the results vary depending on the polarity of the polymerization system, the type of catalyst and the MW reactor. Recently, a significant time reduction in the ruthenium(II) catalyzed ATRA, a reaction mechanistically similar to ATRP, using the microwave protocol has been reported [40,51].

It looked attractive to us to use the microwave technique to increase the activity of the catalysts and the polymer yield. Thus, several polymerizations were carried out using MW instead of CH. Conditions of the reactions were the same as described above for the thermal polymerizations: the molar ratio of $[\text{VAc}]_0/[\text{Cat}]_0/[\text{Initiator}]_0 = 200/1/1$ and the temperature was fixed at 70°C .

Data of the microwave-assisted polymerizations mediated by the three **1–3** catalysts are presented in Table 2. The polymerization did not proceed in solvents of low dielectric constants such as anisole ($\epsilon = 4.3$) and MEK ($\epsilon = 18.5$) but proceeded in highly polar DMSO ($\epsilon = 46.7$) and DMF ($\epsilon = 38$). Surprisingly, no polymerization was observed with catalysts **2** and **3**. The polymerizations catalyzed by **1** were very fast in both DMSO and DMF, reaching similar or higher conversions in only 45 min (entries 1 and 4, Table 2), when compared to the 8–10 h required under CH. However, the molecular weights obtained in DMF were very low and an increase of the M_n with conversion was observed only in DMSO, which is comparable with the data obtained under CH. Thus, only polymerization in DMSO was further investigated. When we increased the irradiation power from 100 to 500 W, the reaction accelerated but the polymer yield remained the same (entry 3, Table 2). Kinetics data and evolution of the molecular weights with conversion for the two MW regimes are given in Figs. 8 and 9. The semilogarithmic plot

Table 1

Polymerization of VAc mediated by **1** in DMSO (50/50 v/v) at 70 °C with CCl₄ using different initial molar ratios of the reaction mixtures.

	[VAc] ₀ /[1] ₀ / [Al] ₀ /[CCl ₄] ₀	Time (h)	Conversion (%)	M _{n, GPC} × 10 ⁻³ (g/mol)	M _{n, th} × 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n
1	200/1/1/1	0.5	18	5.0	3.2	2.4
		10	46	12.0	8.0	2.2
2	200/1/1/2	0.5	26	2.8	4.6	2.7
		10	44	3.1	7.7	3.0
3	100/1/1/1	0.5	25	2.4	4.4	2.5
		10	40	5.1	7.0	2.2
4	200/0.2/1/1	0.5	14	8.3	2.5	2.3
		10	41	8.6	7.2	2.5

clearly showed curvature for the 500 W regime but was quite linear for the 100 W regime (Fig. 8). In both cases, an increase of the molecular weights with conversion was observed, but the difference between the values measured by GPC and calculated was higher for the polymer obtained under 500 W irradiation, where M_{n, GPC} were more than the double of the calculated ones, whereas the molecular weights of pVAc synthesized using the lower power lied very close to the calculated values as it can be seen from Fig. 9. The GPC traces for this polymerization gradually shifted to higher molecular weights with conversion and the dispersities were slightly narrower than those obtained using conventional heating. As in the thermal process, the consumption of CCl₄ under microwave irradiation was very fast in comparison with the polymerization time. According to GC data, all CCl₄ disappeared after the first 3 min of the reaction. The first-order plot for the polymerization under the 100 W regime suggests that the polymerization may proceed to higher conversions unlike the polymerization under CH. Indeed, when prolonging the reaction time to 60 min, the conversion increased to ~52% but the strong odor characteristic of sulfur compounds was detected, indicating the decomposition of DMSO. The same odor was detected under the 500 W regime at a much earlier reaction time, and therefore the kinetic and the molecular weight characteristics obtained under those conditions could be affected by undesirable side reactions.

Chain extension experiments were also carried out in the microwave reactor. Thus, using the procedure described in the Experimental Section (2.2.3), the pVAc of M_n = 5100 and M_w/M_n = 2.2 was extended to M_n = 11,500 (M_w/M_n = 1.8) after 30 min

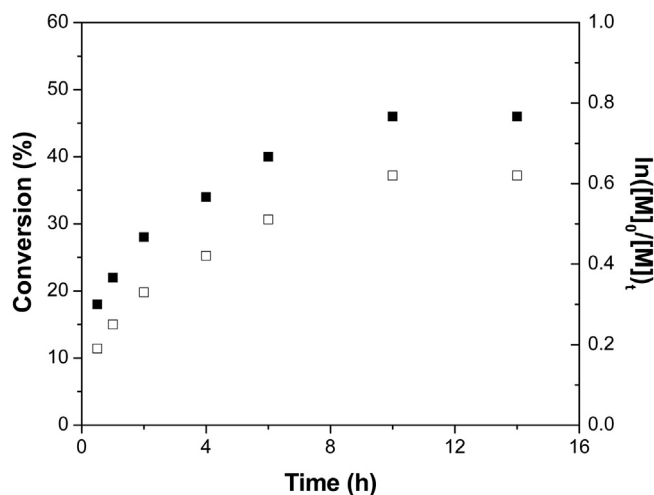


Fig. 5. Kinetic plots for polymerization of VAc mediated by **1** at 70 °C in DMSO (50/50 v/v) with the initial molar ratios of [VAc]₀/[**1**]₀/[Al]₀/[CCl₄]₀ = 200/1/1/1 (■ conversion, □ ln([M]₀/[M]_t)).

(~20% conversion). The GPC curves of the macroinitiator and the chain extended polymers are shown in Fig. 7B. The end-group analysis by ¹H NMR spectroscopy of pVAc (M_{n, GPC} = 2100 and M_w/M_n = 2.0) prepared using the MW protocol (100 W, 5 min of irradiation) by ¹H NMR spectroscopy also revealed the existence of the signals from the characteristic α- and ω-end protons at 3.00, 5.35 and 6.30 ppm correspondingly, as observed for the polymer synthesized under CH (¹H NMR spectrum of pVAc prepared under MW is given in Supporting Information). However, the correlation between methine protons at ω-end (6.30 ppm) and α-end (5.35 ppm) was 0.9/1 which is higher than that in pVAc of similar molecular weight but prepared under CH. Therefore, capturing of the growing radicals was more efficient under the MW protocol and it is reflected in a quite efficient chain extension process.

3.4. Mechanistic considerations for the polymerizations in DMSO

From the results discussed above, it is clear that the mechanism for the polymerization in DMSO (CH or MW) is different than in other solvents. Due to its fast consumption, CCl₄ could not act as a chain transfer agent and be the source of radicals through all the process. Therefore, a participation of the ATRP mechanism via the

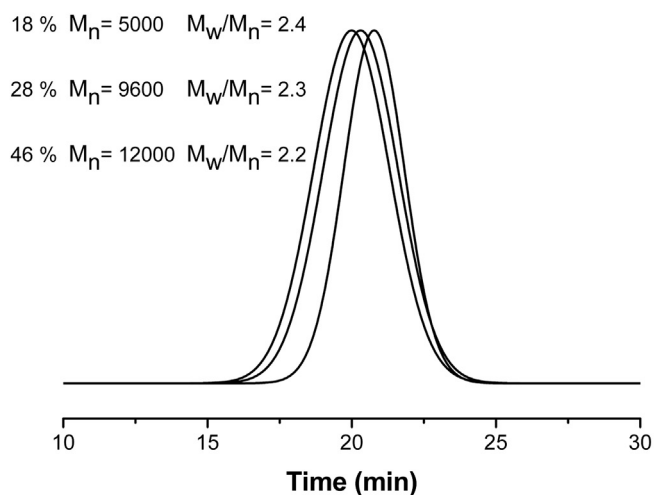
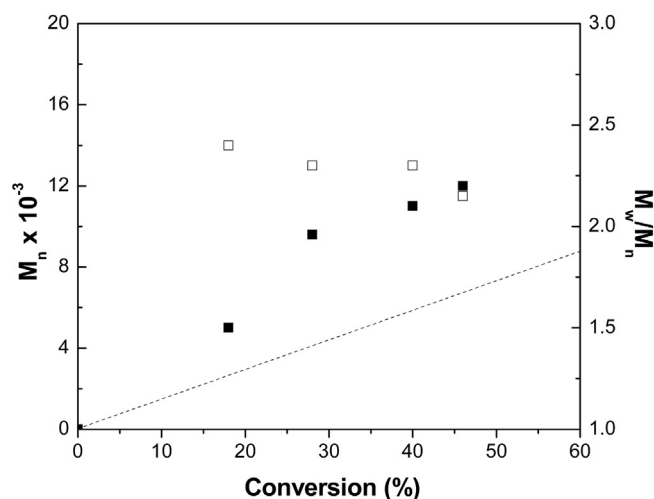


Fig. 6. M_n, M_w/M_n and GPC traces of pVAc obtained with **1** at 70 °C in DMSO (50/50 v/v) with initial molar ratios of [VAc]₀/[**1**]₀/[Al]₀/[CCl₄]₀ = 200/1/1/1 (■ M_{n, GPC}, □ M_w/M_n). The dashed line indicates the calculated M_n.

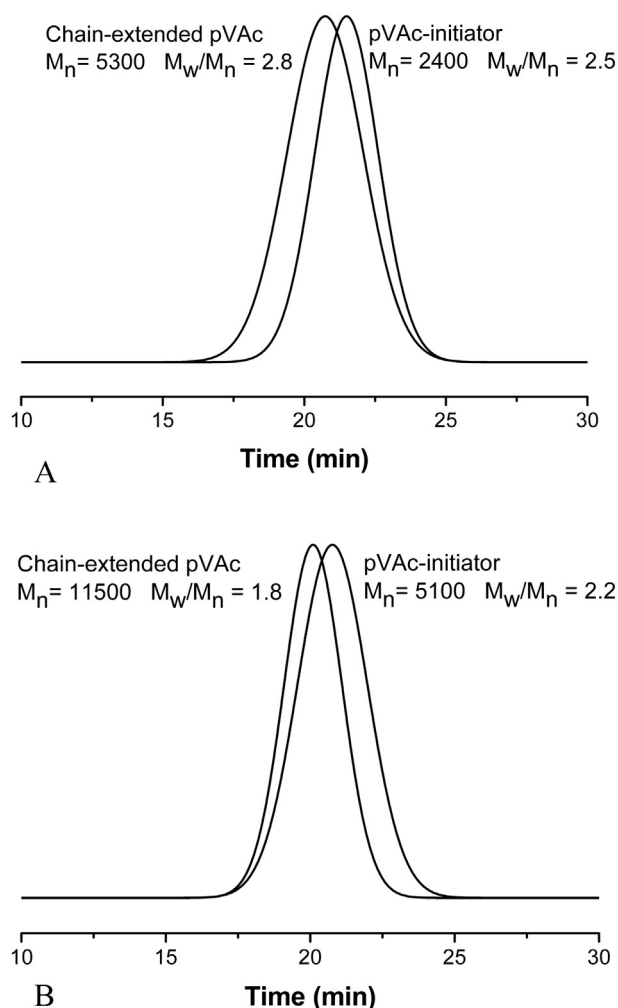


Fig. 7. GPC traces of the pVAc macroinitiator and chain extended polymer obtained at 70 °C (A) under conventional heating and (B) under microwave irradiation.

reversible activation of the C–Cl terminal bonds is possible under those conditions, which was confirmed by chain extension experiments. However, the process under MW is much faster and better controlled since the molecular weights coincided quite well with the calculated values. In order to understand the nature of the observed acceleration, the free radical polymerization of VAc (AIBN, 0.2 wt. %) was studied in anisole and DMSO (50/50 v/v) at 70 °C using MW and CH. In both cases, the free radical polymerization was faster in DMSO than in anisole, affording in 30 min 36% conversion in DMSO ($M_{n,GPC} = 104,300$; $M_w/M_n = 3.12$) vs 15% conversion in anisole ($M_{n,GPC} = 68,900$; $M_w/M_n = 2.29$) using CH, and 53% ($M_{n,GPC} = 60,600$; $M_w/M_n = 2.72$) vs 21% ($M_{n,GPC} = 41,400$; $M_w/M_n = 2.12$) respectively under MW. In general, the solvent has a very insignificant effect on the rate of free radical polymerization for the vast majority of monomers. There are very few exceptions, and VAc is one of them [1,4,52], nevertheless the discussion on the solvent effect on the free radical polymerization of VAc is beyond the scope of this work. This experiment was used exclusively to compare the effects of MW and CH on the free radical polymerization of VAc in polar and nonpolar solvents. It is important to note that the polymerization accelerated under MW in both solvents and lower molecular weight pVAc was obtained as expected, with a lesser effect in anisole than in highly absorbing DMSO. However, even in DMSO, the increase in the polymerization rate was insignificant in comparison to that observed for the polymerization

Table 2
Microwave-assisted polymerization of VAc with different catalysts.

	Complex	Solvent	Time (min)	Conversion (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	1	DMSO	15	18	4.4	3.2	2.0
			30	28	6.7	4.8	2.1
			45	42	8.9	7.3	2.1
2	DMSO ^a	30	20	4.7	3.5	2.4	
		45	31	6.4	5.4	2.3	
3	DMSO ^b	5	20	7.5	3.5	1.6	
		35	36	14.3	6.3	2.0	
4	DMF	15	21	4.5	3.7	2.2	
		45	35	4.5	6.1	2.4	
5		MEK	45	2	–	–	–
6		Anisole	45	–	–	–	–
7	2	DMSO	45	8	13.1	1.5	1.8
8			45	0	–	–	–
9		MEK	45	0	–	–	–
10		Anisole	45	0	–	–	–
11	3	DMSO	45	0	–	–	–
12			45	0	–	–	–
13		MEK	45	0	–	–	–
14		Anisole	45	0	–	–	–

Conditions: 100 W, 70 °C; VAc/solvent = 50/50 v/v; $[VAc]_0/[Ru^{II}]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$.

^a In the absence of Al(Oi-Pr)₃.

^b At 500 W power.

mediated by **1**, which can be explained by the particularities of heating under MW (the so-called “superheating effect”) [53]. Thus, our data coincide well with those from the literature [43] where it has been shown that under precise temperature control, MW irradiation has practically no influence on k_p in free radical processes. However, those results cannot explain the acceleration phenomenon observed with **1**.

The next step was the evaluation of the catalyst behavior under CH and MW. ¹H NMR studies of **1** in d₆-dmsO showed that decoordination of 90% of the benzene has occurred after 30 min at 70 °C (disappearance of the signal from coordinated benzene at 6.25 ppm and appearance of a new signal at 7.2 ppm corresponding to free benzene). The same spectral changes were observed only in 2 min under MW. Thus, under the polymerization conditions, the coordinated benzene is probably displaced by DMSO molecules, generating a new complex bearing three potential non-coordinated sites. Such complex stabilized by DMSO molecules may act as a much active catalyst and be able to abstract chloride from the polymer terminals. The strong influence of DMSO as a ligand on ATRP mediated by copper(I) derivatives has already been documented [54]. Moreover, it is known that DMSO may coordinate ruthenium(II) [55] and benzene is a relatively labile ligand in ruthenacycles [56]. The substitution of benzene is much faster under MW because of the strong interaction between MW irradiation and DMSO molecules. Thus, we believe that the principal reason of the acceleration is due to the influence of MW on the catalyst rather than on the propagation and termination reactions. Additionally, MW may also affect the equilibrium between the Ru(II) activator and the Ru(III) deactivator, displacing the ATRP equilibrium to the active species, promoting important effects on the polymerization rate [12].

3.5. Influence of coordinating substrates

A route to the oxidation of coordinatively saturated complex by addition of chlorine from CCl₄ necessarily involves the substitution of at least one ligand. Taking into account that the most active catalyst **1** contains two potentially labile ligands, MeCN and benzene, the polymerizations were carried out in the presence of a 10-fold excess of these two compounds and of the more strongly coordinating pyridine. The main data for these polymerizations are given in Table 3.

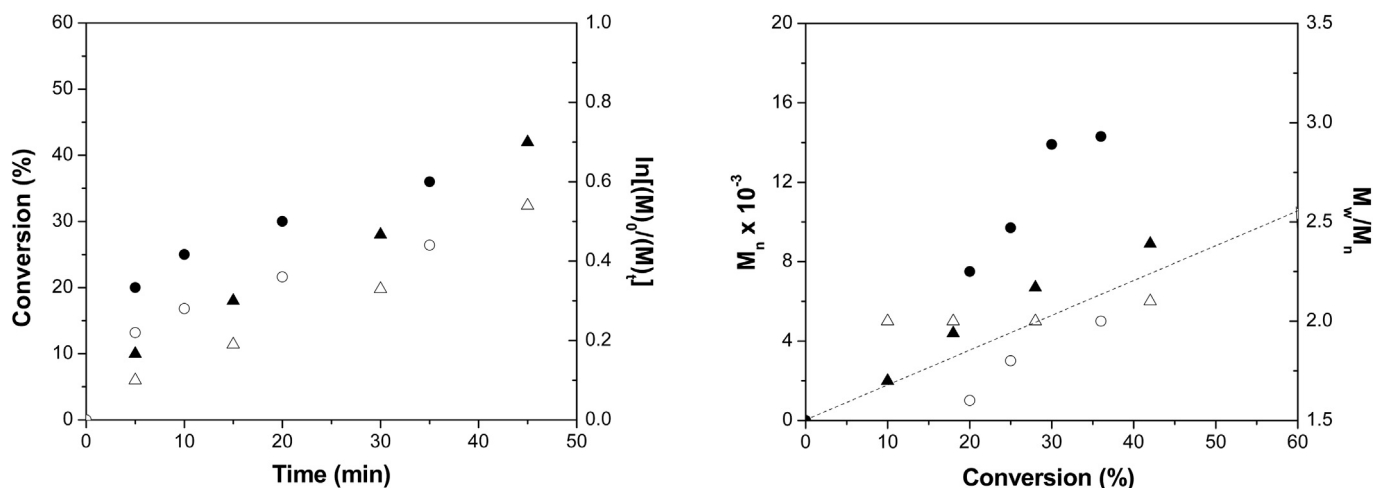


Fig. 8. Kinetic plots for polymerizations of VAc in DMSO (50/50 v/v) catalyzed by **1** at 70 °C under microwave irradiation with initial molar ratio of $[VAc]_0/[1]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$; (A) 100 W (\blacktriangle conversion, $\Delta \ln([M]_0/[M]_t)$) and (B) 500 W (\bullet , \circ).

As one can see, the polymerization was inhibited by pyridine and retarded in the presence of benzene (entries 1 and 2), indicating the importance of the generation of free coordination sites, but the results obtained with free MeCN were quite amazing. The addition of MeCN accelerated the polymerization and afforded higher polymer yield (entries 3–5). The effect was observed with 5 and 20 eq. of MeCN but was particularly remarkable with 10 eq. (entries 3–6), when almost a two-fold increase in conversion was achieved. The acceleration was accompanied by an increment in the molecular weights, from $M_{n,GPC} = 7000$ without MeCN to $M_{n,GPC} = 17,000$ with a 10-fold excess of MeCN. Moreover, the addition of MeCN allowed the polymerization at 50 °C with a higher final conversion of 50% instead of 36% at 70 °C without MeCN. It should be noted that the polymerization does not take place at 50 °C in the absence of MeCN. Kinetic plots of the polymerizations in the presence of 10 eq. of MeCN at 70 and 50 °C are given in Fig. S3 in Supporting Information. The plot at 50 °C was quite linear in semilogarithmic coordinates but unfortunately the control was not improved. Interestingly, in this case $Al(O-iPr)_3$ did not show any notable influence on the polymerization rate (entries 3 and 4, Table 3). The effect gradually lessened when higher concentrations of MeCN were added and the polymerization was inhibited at a 80-fold excess (entries 7 and 8, Table 3). Addition of 10 eq. of MeCN also affected the process in DMSO (entry 9, Table 3). Although the final conversion was not significantly modified, the dependence of the molecular weights on conversion faded away. Moreover, the consumption of CCl_4 was much slower. Its complete disappearance was detected after 8 h, indicating that the polymerization proceeds principally via a redox telomerization mechanism as in all other systems studied, and not via ATRP.

The effect caused by the addition of MeCN could be explained by the formation of a new active organometallic species. Logically, such complex could have been $[Ru(C_6H_4-2-CH_2NMe_2)(MeCN)_4]PF_6$, **4** in Fig. 1, which was readily prepared by heating complex **1** in MeCN. However, the polymerization of VAc with **4** did not confirm this hypothesis. In the absence of MeCN, **4** displayed a similar behavior as **2**, the same level of conversions and molecular weights were obtained in bulk and anisole. This is no surprise since the structures of both complexes are similar and differ only by the cyclometalated ligand (phpy in **2** and dmha in **4**). The addition of 10 eq. of MeCN did not affect the polymerization and 20 eq. led to inhibition (entries 12–14 in Table 3).

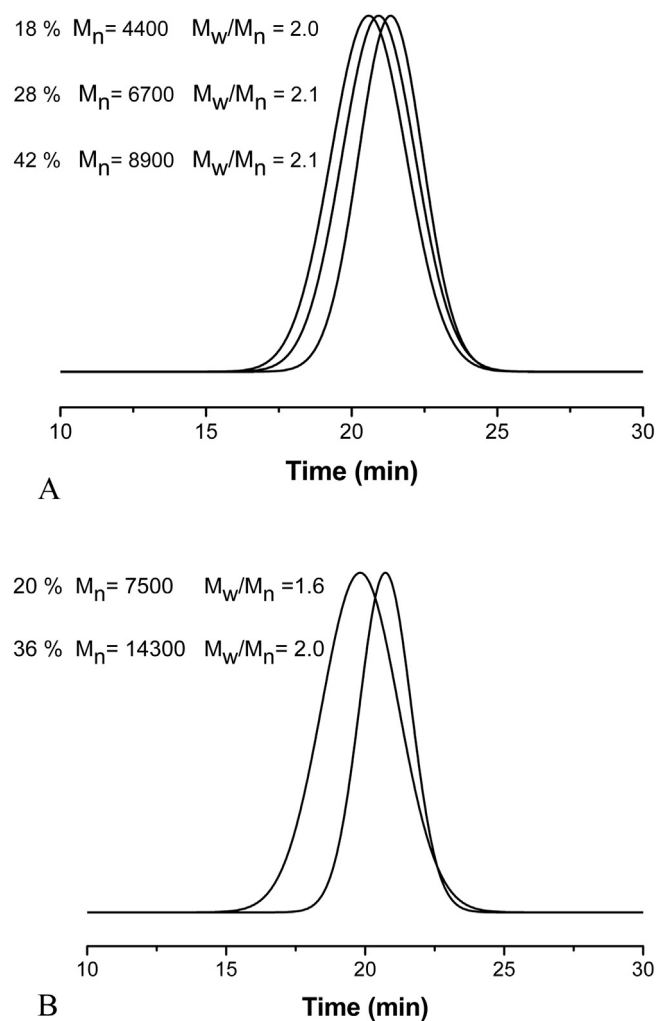


Fig. 9. M_n , M_w/M_n and GPC traces of pVAc obtained with **1** in DMSO (50/50 v/v) at 70 °C under microwave irradiation; $[VAc]_0/[1]_0/[Al]_0/[CCl_4]_0 = 200/1/1/1$ (A) 100 W (\blacktriangle M_n , $\Delta M_w/M_n$) and (B) 500 W (\bullet , \circ). The dashed line indicates the calculated M_n .

The acceleration in the presence of free MeCN was also detected in the polymerization mediated by **3**, bearing a benzene ligand like **1** (entry 11 in Table 3), though the effect was not as significant, and no acceleration was noted for the previously reported ruthenium

Table 3
Effect of the coordinating substrate (CS) on the polymerization of VAc with **1**, **3** and **4** under conventional heating at 70 °C.

	Complex	Solvent	CS	Time (h)	[Al] ₀ /[Ru] ₀	[CS] ₀ /[Ru] ₀	Conversion (%)	M _{n,GPC} × 10 ⁻³ (g/mol)	M _w /M _n
1	1	Bulk	Py	24	1	10	<3	–	–
2				1	10	13	8.2	1.8	
3				0.5	1	10	20	14.3	1.7
				14			55	15.8	1.8
				0.5	0	10	20	17.0	1.8
				14			60	16.8	1.9
5				2	0	5	35	12.5	2.0
				14			50	12.0	2.1
6				2	0	20	40	12.6	2.0
				14			50	13.0	2.0
7				14	0	50	35	11.8	2.0
8				24	0	80	11	10.1	1.9
9		DMSO	MeCN	0.5	1	10	23	9.6	1.8
				14			54	9.3	2.1
10	3	Anisole	None	1	1	0	7	11.6	1.7
				14			33	11.1	1.8
11				1	1	10	10	12.8	2.0
				14			46	13.4	1.9
12	4	Bulk	None	24	1	0	23	7.9	1.8
13				1	10	25	7.3	1.8	
14				1	20	2	–	–	

complexes without coordinated benzene ligand [34,57]. Thus, the phenomenon is rather associated with the benzene ligand. Since the complete substitution of benzene by MeCN (complex **4**) did not provide a more active catalyst, therefore its partial substitution by a η^6 -C₆H₆ to η^4 -C₆H₆ rearrangement may be responsible for the enhanced reactivity [58]. Such complex [Ru(η^4 -C₆H₆)(C₆H₄-2-CH₂NMe₂)(MeCN)₂]PF₆ derived from **1** may be more active in oxidative addition reactions and also partially stabilized by the presence of small amount of free MeCN, while higher amounts resulted in deactivation of the catalyst. The synthesis of the proposed [Ru(η^4 -C₆H₆)(C₆H₄-2-CH₂NMe₂)(MeCN)₂]PF₆ derivative in order to verify this hypothesis is a very difficult task because **4** will preferably be obtained as a more stable compound.

3.6. ATRA to VAc catalyzed by complex 1

Despite that ruthenium complexes, including cyclometalated derivatives, are known to be very active catalysts in ATRA reactions, no information on the use of VAc as the substrate could be found in the literature [40,51,59–61]. The only report on ATRA of CCl₄ and CBr₄ to VAc substrate was with the extremely active copper(II)-valeronitrile system [62].

We thus decided to compare CCl₃Br and CCl₄ in ATRA and polymerization of VAc with catalyst **1** at 70 °C (CH). The polymerization with CCl₄ has already been discussed but when CCl₃Br was used as initiator in bulk or anisole, pVAc of low molecular weight, M_{n,GPC} = 2,000, with conversion of only 5–7% was obtained. This is due to the much higher chain transfer constant of CCl₃Br. However, under ATRA conditions the situation was different and CCl₃Br turned out to be a very effective reagent and the VAc-CCl₃Br adduct was isolated in approx. 60% yield after 2 h. No such product was obtained with CCl₄ though the disappearance of 30% of VAc was detected by GC, probably because of oligomerization. Experimental details and characterizations of the adduct are given in the [Supporting Information](#).

4. Conclusions

Cationic and neutral coordinatively saturated cyclometalated ruthenium(II) complexes were able to polymerize VAc at 70 °C with CCl₄ as initiator. The polymerization proceeded without control to limited conversions via a redox telomerization mechanism with

CCl₄ acting as initiator and chain transfer agent. Generally, the polymerizations mediated by complexes bearing labile benzene ligand, **1** and **3**, resulted in higher conversions than those catalyzed by complexes with MeCN ligands, **2** and **4**. Cationic derivative **1** was more active in comparison with neutral **3**, but more importantly, only the use of **1** in DMSO allowed the growth of the molecular weights with the conversion. Moreover, the polymerization in DMSO catalyzed by **1** dramatically accelerated under microwave irradiation maintaining the tendency of increase of the molecular weights with the conversion. The fast consumption of CCl₄ and chain extension experiments allowed us to suggest that these polymerizations, in contrast to other reactions, proceeded through the reversible activation of the C–Cl dormant terminals by the ruthenium(II) catalyst. Such high activity of **1** in DMSO may be explained by the dissociation of the benzene ring and the formation of new species with three vacant sites stabilized by weakly coordinated DMSO molecules. The much faster microwave assisted polymerization is probably caused by the rapid formation of this active catalytic species rather than by the influence of microwave irradiation on the polymerization constants. Complex **1** was also found to be active under ATRA conditions with CCl₃Br leading to the formation of the VAc-CCl₃Br adduct in high yield. Thus, the results reported here represent the first examples of ATRP and ATRA of VAc catalyzed by ruthenium. Extensive studies on the use of the new methods described here are currently underway for the preparation of copolymers.

Acknowledgments

Financial support from CONACYT (projects 129801 and 153151 and a grant to J. Olvera Mancilla) and PAPIIT (IN102810 and IN204812) is gratefully acknowledged. The authors thank I.Q. G. Cedillo Valverde (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM) and Q. M.A. Peña González (Instituto de Química, UNAM) for their support in NMR measurements.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.007>.

References

- [1] Daly WH. In: Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, editors. *Encyclopedia of polymer engineering and science*. 2nd ed., vol. 17. New York: Wiley; 1987. pp. 395–425.
- [2] Sharma S, Srivastava AK. *J Appl Polym Sci* 2007;106:2689–95.
- [3] Tudorachi N, Lipsa R. *J Appl Polym Sci* 2011;122:1109–20.
- [4] Moad G, Solomon DH. *The chemistry of radical polymerization*. 2nd ed. Oxford: Elsevier Science; 2006. p. 639.
- [5] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. *Chem Rev* 2001;101:3689–745.
- [6] Hawker CJ, Bosman AW, Harth E. *Chem Rev* 2001;101:3661–88.
- [7] Sciannamea V, Jérôme R, Detrembleur C. *Chem Rev* 2008;108:1104–26.
- [8] Moad G, Rizzardo E, Thang SH. *Aust J Chem* 2005;58:379–410.
- [9] Moad G, Rizzardo E, Thang SH. *Polymer* 2008;49:1079–131.
- [10] David G, Boyer C, Ameduri B, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. *Chem Rev* 2006;106:3936–62.
- [11] Zetterlund PB, Kagawa Y, Ohkubo M. *Chem Rev* 2008;108:3747–94.
- [12] Matyjaszewski K. *Macromolecules* 2012;45:4015–39.
- [13] Braunecker WA, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci* 2007;32:93–146.
- [14] Ouchi M, Terashima T, Sawamoto M. *Chem Rev* 2009;109:4963–5050.
- [15] Destarac M, Charlot D, Franck X, Zard SZ. *Macromol Rapid Commun* 2000;21:1035–9.
- [16] Rizzardo E, Chiefari J, Maydunne RTA, Moad G, Thang SH. *ACS Symp Ser* 2000;768:278–96.
- [17] Charlot D, Corpant P, Adam H, Zard SZ, Biadatti T, Bouhadir G. *Macromol Symp* 2000;150:23–32.
- [18] Stenzel MH, Cummins L, Roberts GE, Davis TP, Vana P, Barner-Kowollik C. *Macromol Chem Phys* 2003;204:1160–8.
- [19] Favier A, Barner-Kowollik C, Davis T, Stenzel MH. *Macromol Chem Phys* 2004;205:592–6.
- [20] Coote ML, Random L. *Macromolecules* 2004;37:590–6.
- [21] Boschmann D, Vana P. *Polym Bull* 2005;53:231–42.
- [22] Yan Y, Zhang W, Qiu Z, Zhang Z, Zhu J, Cheng Z, et al. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2010;48:5206–14.
- [23] (a) Ueda N, Kamigaito M, Sawamoto M. 37th, Prepr IUPAC Int Symp Macromol; 1998:237;
(b) Iovu MC, Matyjaszewski K. *Macromolecules* 2003;36:9346–54;
(c) Koumura K, Satoh K, Kamigaito M, Okamoto Y. *Macromolecules* 2006;39:4054–61.
- [24] Yamago S, Ray B, Iida K, Yoshida J, Tada T, Yoshizawa K, et al. *J Am Chem Soc* 2004;126:13908–9.
- [25] (a) Debuigne A, Caille JR, Jérôme R. *Angew Chem Int Ed* 2005;44:1101–4;
(b) Debuigne A, Caille JR, Jérôme R. *Angew Chem Int Ed* 2005;44:3439–42;
(c) Detrembleur C, Debuigne A, Bryaskova R, Charleux B, Jérôme R. *Macromol Rapid Commun* 2006;27:37–41.
- [26] Peng CH, Fryd M, Wayland BB. *Macromolecules* 2007;40:6814–9.
- [27] Debuigne A, Champouret Y, Jérôme R, Poli R, Detrembleur C. *Chem Eur J* 2008;14:4046–59.
- [28] Allan LEN, Cross ED, Francis-Pranger TW, Hanhan ME, Jones MR, Pearson JK, et al. *Macromolecules* 2011;44:4072–81.
- [29] Gillies MB, Matyjaszewski K, Norrby PO, Pintauer T, Poli R, Richard P. *Macromolecules* 2003;36:8551–9.
- [30] Wakioka M, Baek KY, Ando T, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules* 2002;35:330–3.
- [31] Koumura K, Satoh K, Kamigaito M. *Macromolecules* 2008;41:7359–67.
- [32] (a) Fernandez S, Pfeffer M, Rittleng V, Sirlin C. *Organometallics* 1999;18:2390–4;
(b) Ryabov AD, Le Lagadec R, Estevez H, Alexandrova L, Fisher A, Pfeffer M. *Inorg Chem* 2005;44:1626–34.
- [33] Vázquez-López G. *Polimerización Radicálica Viviente/Controlada de MMA, Utilizando un Complejo de Rutenio(II)*. Master's thesis. Universidad Nacional Autónoma de México; May 2006.
- [34] Diaz-Camacho F, Le Lagadec R, Ryabov AD, Alexandrova L. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2008;46:4193–204.
- [35] Xia J, Paik HJ, Matyjaszewski K. *Macromolecules* 1999;32:8310–4.
- [36] Destarac M, Pees B, Bessiere JM, Boutevin B. *Polym Prepr Am Chem Soc Div Polym Chem* 1998;32:566–7.
- [37] Destarac M, Pees B, Boutevin B. *Macromol Chem Phys* 2000;201:1189–99.
- [38] (a) Kappe CO, Stadler A. *Microwaves in organic and medicinal chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH; 2005;
(b) Tierney JP, Lidström P. *Microwave assisted organic chemistry*. Blackwell Publishing Ltd., CRC Press; 2005;
(c) Hayes BL. *Microwave synthesis: Chemistry at the speed of light*. CEM Publishing; 2002.
- [39] (a) Adams D. *Nature* 2003;421:571–2;
(b) Abe T, Miyazawa A, Kawanishi Y. *Mini-Rev Org Chem* 2011;8:315–33.
- [40] Borguet Y, Richel A, Delfosse S, Leclerc A, Delaude L, Demonceau A. *Tetrahedron Lett* 2007;48:6334–8.
- [41] Albrecht C, Gauthier S, Wolf J, Scopelliti R, Severin K. *Eur J Inorg Chem* 2009;8:1003–10.
- [42] Wiesbrock F, Hoogerboom R, Schubert US. *Macromol Rapid Commun* 2004;25:1739–64.
- [43] Kwak Y, Mathers RT, Matyjaszewski K. *Macromol Rapid Commun* 2012;33:80–6.
- [44] Kempe K, Becer CR, Schubert US. *Macromolecules* 2011;44:5825–42.
- [45] Hou C, Guo Z, Liu J, Ying L, Geng D. *J Appl Polym Sci* 2007;104:1382–5.
- [46] Cheng Z, Zhu X, Chen M, Chen J, Zhang L. *Polymer* 2003;44:2243–7.
- [47] Cheng Z, Zhu X, Chen G, Xu W, Lu J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2002;40:3823–34.
- [48] Xu Z, Hu X, Li X, Yi C. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2008;46:481–8.
- [49] Zhang H, Schubert US. *Macromol Rapid Commun* 2004;25:1225–30.
- [50] Delfosse S, Borguet Y, Delaude L, Demonceau A. *Macromol Rapid Commun* 2007;28:492–503.
- [51] Parkhomenko K, Barloy L, Sortais JB, Djukic JP, Pfeffer M. *Tetrahedron Lett* 2010;51:822–5.
- [52] (a) Grau E, Broyer JP, Boisson C, Spitz R, Monteil V. *Polym Chem* 2011;2:2328–33;
(b) Kamachi M. *Adv Polym Sci* 1981;38:55–87.
- [53] Perreux L, Loupy A, Petit A. In: de la Hoz A, Loupy A, editors. *Microwaves in organic synthesis*, vol. 1. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA; 2012. pp. 127–207.
- [54] Monge S, Darcos V, Haddleton DM. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2004;42:6299–308.
- [55] Seddon EA, Seddon KR. *The chemistry of ruthenium*. Amsterdam: Elsevier; 1984. p. 353.
- [56] Ryabov AD, Sukharev VS, Alexandrova L, Le Lagadec R, Pfeffer M. *Inorg Chem* 2001;40:6529–32.
- [57] Aguilar-Lugo C, Le Lagadec R, Ryabov AD, Cedillo-Valverde G, López-Morales S, Alexandrova L. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2009;47:3814–28.
- [58] (a) Semmelhack MF, Chlenov A, Ho DM. *J Am Chem Soc* 2005;127:7759–73;
(b) Traylor TG, Stewart KJ, Goldberg M. *J Am Chem Soc* 1984;106:4445–54.
- [59] Simal F, Włodarczyk L, Demonceau A, Noels AF. *Eur J Org Chem* 2001;14:2689–95.
- [60] Quebatte L, Solari E, Scopelliti R, Severin K. *Organometallics* 2006;24:1404–6.
- [61] Iizuka Y, Li Z, Satoh K, Kamigaito M, Okamoto Y, Ito J, et al. *Eur J Org Chem* 2007;5:782–91.
- [62] Pintauer T, Eckenhoff WT, Ricardo C, Balili MNC, Biernesser AB, Noonan SJ, et al. *Chem Eur J* 2009;15:38–41.

POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE CATALYZED BY CYCLOMETALATED Ru(II) COMPOUNDS

Olvera-Mancilla J. ¹, Le Lagadec R. ² and Alexandrova L. ¹

¹Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito exterior S/N, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510.

²Instituto de Química
Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito exterior S/N, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510.

Introduction

Vinyl Acetate (VAc) is generally polymerized through free radical; nevertheless, VAc is highly reactive and undergoes easily chain transfer and termination reactions. Thus, the control of VAc polymerization has been considered highly difficult. By this moment there have been only few searches about controlled polymerization, by Sawamoto and Matyjaszewski using iron and copper complexes, respectively ^{1,2}. This work is to develop the application of cationic and no-cationic cyclometalated Ru(II) complex incorporating *N-N'*-dimethylbenzylamine or 2-phenylpyridine (phpy) ligands [Ru(η^5 -C₅H₅)(dmba)(NCMe)]⁺PF₆⁻ and [Ru(η^5 -C₅H₅)(phpy)Cl] (Fig. 1) for radical polymerization of VAc. Meanwhile cyclometalated complexes have certain advantages as catalysts. Stabilized by chelation, the metal-carbon σ -bond makes these complexes robust and, most importantly, reduces notably their reduction potential ³.

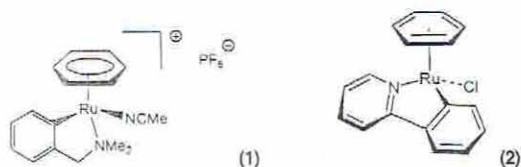


Figure 1. Structures of the complexes.

Experimental

Materials. All reagents were purchased from Aldrich Chem. Co. Vinyl Acetate (VAc) (99%) was washed three times with 1 wt % NaOH solution and passed through a column filled with neutral alumina. All other chemicals were used as received: methylethylketone (MEK) HPLC, aluminum isopropoxide 99.99% and CCl₄.

Instrumentation. Conversion was determined from the concentration of residual monomer measured by gas chromatography (GC) using a Shimadzu GC-2010 gas chromatography equipped with one capillary column RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm ID, and 0.5 lmdf). n-Decane (13.0 mM) as an internal standard was added in every polymerization. The molecular weights and molecular weight distributions of the polymers were analyzed by GPC (Waters 2695 ALLIANCE Separation Module) equipped with two HSP gel columns (HR MBL molecular weight range from 5x10² to 7x10⁵ and MB-B from 10³ to 4x10⁶) in series and a RI Waters 2414 detector. THF was used as an eluent at 35 °C with a flow rate of 0.5 mL/min. Linear polystyrene standards were utilized for the GPC calibrations.

Synthesis of Ru complexes. The complexes, [Ru(η^5 -C₅H₅)(dmba)(NCMe)]⁺PF₆⁻ (1) and [Ru(η^5 -C₅H₅)(phpy)Cl] (2) were prepared according to the literature⁴.

Polymerization Procedures. Polymerizations were carried out solution (MEK 50/50 v/v) under nitrogen atmosphere at 70 °C. In a typical polymerization, the ruthenium complexes and the aluminum isopropoxide, Al(O*i*-Pr)₃, were added to a round-bottom flask with a constant flow of nitrogen, then the monomer and solvent were introduced via a syringe into the flask. The resulting solution was

immersed in an oil bath previously heated to 70 °C and stirred for 10 min until its complete homogenization. Next, the initiator was added to the heated homogeneous mixture. The experiments were conducted under conditions where the molar ratio of [Monomer]₀/[Initiator]₀/ [Complex]₀/ [Al(O*i*-Pr)₃]₀ was held at 200/1/1/1. CCl₄ was used as initiator. The samples were removed from the flask after certain time intervals using a degassed syringe. Samples for the GPC measurements were dissolved in THF, and the solution was passed through a column filled with neutral alumina to remove the catalyst.

Results and Discussion

All the catalysts 1 and 2, used in this work have similar octahedral structures, where the only difference between the ruthenium complex 1 with the complex 2 is the ionic characteristic (see figure 1). These complexes have different behavior on VAc, the results from this work are described. Polymerizations conducted in solution, using CCl₄ as initiator and Al(O*i*-Pr)₃ as additive at 70 °C, with both complexes molecular weights (M_n) were high from the beginning. Polymerization complex 1 M_n depend on conversions slightly higher than predicted by theory, the highest conversion is 30% in 24 h. However PDI's are broad (see Figure 2).

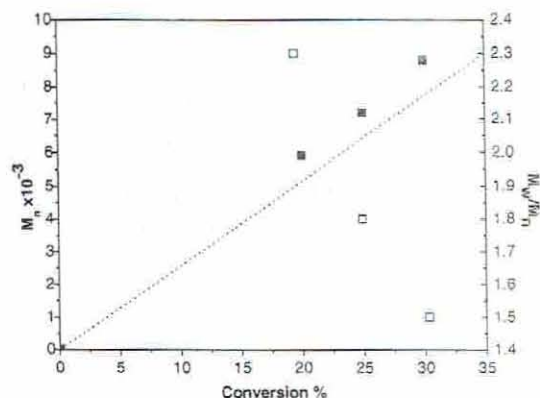


Figure 2. Evolution of M_n and PDI's with conversion for the polymerization of VAc mediated by 1 with CCl₄ as initiator at 70 °C. [M]₀/ [I]₀/[1]₀/[Al]₀ 200/1/1/1; ■ M_n × 10⁻³ □ M_w/M_n.

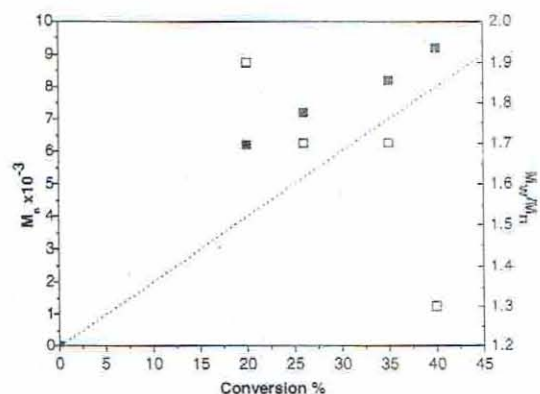


Figure 3. Evolution of M_n and PDI's with conversion for the polymerization of VAc mediated by 2 with CCl₄ as initiator at 70 °C. [M]₀/ [I]₀/[1]₀/[Al]₀ 200/1/1/1; ■ M_n × 10⁻³ □ M_w/M_n.

In contrast, the complex 2 demonstrated better control in polymerization of VAc with living radical behavior, M_n depended linearly on conversions (40% in 24 h) and PDI's were also getting lower with conversions. PDI obtained was 1.3 (see figure 3).

Conclusion

Polymerization of VAc was carried out with cyclometalated Ru(II) complexes. The results obtained using the no-ionic complex were better than using the cationic complex. We are going to continue working with these catalysts in order to obtain better results.

Acknowledgements. We are thankful to CONACyT (Grand D 40135 Q), for financial support.

References

- (1) Wakioka, M.; Baek, K-Y; Ando, T; Kamigaito, M; Sawamoto, M. *Macromolecules*. **2002**, 35, 330.
- (2) Xia, J; Paik, H-J; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*. **1999**, 32, 8310.
- (3) Le Lagadec, R.; Alexandrova, L.; Estevez, H.; Pfeffer, M; Laurinavicius, V.; Razumiene, J.; Ryabov, A. D. *Eur J Inorg Chem*. **2006**, 242, 25-33.
- (4) Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R.; Estevez, H.; Alexandrova, L.; Fisher, A.; Pfeffer, M. *Inorg Chem*. **2005**, 44, 1626.