



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO DEL MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN ATRP POR COMPLEJOS  
CICLOMETALADOS DE RUTENIO**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JOHN EDUARD TORRES GONZALEZ

Dr. RONAN LE LAGADEC  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2018



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO DEL MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN ATRP POR  
COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE RUTENIO**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**Q. JOHN EDUARD TORRES GONZALEZ**



Ciudad de México, septiembre de 2018

*Este trabajo es dedicado a esa fuerza que todos los días motiva para seguir luchando a pesar de existir el sentimiento de que todo está perdido y por hacer que todas las circunstancias confluyeran para que este trabajo se haya podido materializar.*

*A mi Madre **Aceneth González Hernández** que me ayudó de todas las maneras posibles, con su abnegado espíritu de servicio y desinteresado amor logró la motivación, el bienestar físico y mental para que el autor del presente tuviera todas las condiciones necesarias que este reto ameritaba. A ella infinitas gracias por ser la persona más importante e influyente de mi vida.*

El trabajo plasmado en este documento se realizó en las instalaciones del Instituto de Química y en colaboración del Instituto de Materiales de la Universidad Autónoma de México.

*"En realidad no me preocupa que quieran robar mis ideas, me preocupa que ellos no las tengan"- **Nikola Tesla***

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ronan Le Lagadec por haberme dado el honor de trabajar en su laboratorio, por permitirme aprender tantas cosas y por haberme dado un reto que sacó a flote todo mi talento y puso a límite mis capacidades.

A la Dra. Larissa Alexandrova por haberme aportado ideas y proveerme de reactivos indispensables para llevar a cabo del desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros del laboratorio el M. en C. Andrés Solís, M. en C. Nicolás Sánchez, el Q. Manuel Roque, el M. en C. Bertín Ansaldo, la Q. Claudia Villamizar, la M. en C. Carolina Torres por las vivencias y discusiones, por todo el conocimiento compartido, por ser mi familia. Los llevaré siempre en el corazón como mis hermanos.

A la M. en C. Miriam García por su apoyo incondicional, su amistad y por todo el apoyo logístico y académico que me brindó.

M. en C. Simón Hernández Ortega y el Dr. Rubén Alfredo Toscano por la difracción de rayos X monocristal y por enseñarme tanto de esta técnica.

A la M. en C. Lucía del Carmen Marquéz Alonso por enseñarme la técnica de cromatografía de gases y a usar el equipo.

Al M. en C. Salvador López Morales por todo el apoyo en la medición de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel.

Ing. María Magdalena Aguilar Araiza, Mat. José David Vázquez Cuevas, Mtra. Gladys Edith Cortés Romero de la Unidad de cómputo y tecnologías de la información y la comunicación UCTIC por los recursos informáticos solicitados.

Al Instituto de Química y los técnicos que me colaboraron con las espectroscópicas.

Al Posgrado en Ciencias Químicas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado el orgullo de decir que pasé por sus aulas, porque aprendí más del amor de mi vida (la química) y porque me llevo la gran satisfacción de tener un pensamiento diferente acerca de esta disciplina y de la vida misma.

Al proyecto PAPIIT 207316 por el apoyo financiero.

Al Conacyt por otorgarme la beca 620730 y por el apoyo invaluable para cumplir esta meta.

## INDICE DE CONTENIDO

INDICE DE ESQUEMAS.....	7
INDICE DE TABLAS.....	9
INDICE DE GRÁFICAS.....	9
GLOSARIO, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS .....	10
ABSTRACT .....	11
RESUMEN.....	12
1. ANTECEDENTES.....	15
1.1. POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN .....	15
1.2. POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN.....	16
1.3. POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA VIVIENTE .....	20
1.3.1. Características de la polimerización radicalica viviente.....	21
1.3.2. Técnicas de polimerización radicalica viviente.....	23
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN .....	33
3. HIPÓTESIS.....	34
4. OBJETIVOS.....	35
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
5.1. REACTIVOS Y DISOLVENTES.....	36
5.2. PURIFICACIÓN DE REACTIVOS Y DISOLVENTES.....	36
5.3. CARACTERIZACIÓN E INSTRUMENTACIÓN.....	36
5.3.1. Caracterización de los catalizadores y de los polímeros .....	36
5.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RUTENIO(II) .....	37
5.4.1. Síntesis del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ .....	37
5.4.2. Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ .....	38
5.4.3. Síntesis del complejo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ , (1) .....	39

5.4.4.	Síntesis del complejo <i>cis</i> -[Ru(phpy)(bipy)(MeCN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> , (2).....	40
5.4.5.	Síntesis del complejo <i>trans</i> -[Ru(phen)(phpy)(MeCN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> , (3) .....	40
5.4.6.	Síntesis y caracterización del complejo [RuBr(phen)(MeCN) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> , (RuPPM3)	41
5.4.7.	Síntesis y caracterización del complejo [RuBr(bipy)(MeCN) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> (RBPM3)	42
5.5.	SÍNTESIS DE INTERMEDIARIOS DE LA REACCIÓN ATRP .....	44
5.5.1.	Influencia del disolvente en la formación de intermediarios reactivos .....	44
5.5.2.	Influencia del monómero en la formación de intermediarios reactivos de la reacción ATRP .....	44
5.6.	POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO EMPLEANDO 1, 3 Y RPPM3 COMO CATALIZADORES .....	44
6.	ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN ATRP: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
6.1.	SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO(II) .....	46
6.1.1.	Efecto del disolvente en la formación de intermediarios reactivos .....	46
6.1.2.	Efecto del monómero en la formación de intermediarios reactivos .....	50
6.1.3.	Reacción de los complejos ciclometalados de rutenio con el EBiB.....	58
6.2.	EVALUACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO EN LA ATRP DE ESTIRENO.....	65
7.	CONCLUSIONES .....	71
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	73

## INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ecuación general de la polimerización por condensación .....	15
Esquema 2. Esquema general de la polimerización catiónica a) y aniónica b) .....	17
Esquema 3. Equilibrio entre especies durmientes y activas de la LRP. ....	21
Esquema 4. Mecanismo de RAFT.....	24
Esquema 5. Mecanismo de la NMP.....	25
Esquema 6. Mecanismo general de ATRA. ....	26
Esquema 7. Diagrama general de la ATRP .....	27
Esquema 8. Influencia del disolvente en la tacticidad del polímero . ....	31
Esquema 9. Influencia del ácido de Lewis en la tacticidad del polímero .....	31
Esquema 10. Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ .....	38
Esquema 11. Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ .....	39
Esquema 12. Síntesis del complejo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ , (1). ....	39
Esquema 13. Síntesis del complejo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ , (2). ....	40
Esquema 14. Síntesis del complejo 3. ....	41
Esquema 15. Síntesis del complejo RPPM3.....	42
Esquema 16. Síntesis del complejo RBPM3. ....	43
Esquema 17. Mecanismo general de isomerización de los complejos ciclometalados de rutenio del <i>cis</i> al <i>trans</i> (N-N= bipy o phen).....	49
Esquema 18. Síntesis de IB .....	52
Esquema 19. Mecanismo de formación de IA e IB. ....	56
Esquema 20. Influencia y posible coordinación del estireno en su polimerización con los complejos ciclometalados de rutenio.....	58
Esquema 21. Mecanismo de reacción para la obtención de RPPM3 y RBPM3. ....	65
Esquema 22. Síntesis del complejo (RBPM3) a partir del complejo ).....	65
Esquema 23. Mecanismo de la ATRP catalizada por complejos ciclometalados de rutenio(II) S: disolvente o monómero .....	70

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectros de $^1\text{H}$ RMN del complejo <b>1</b> a 0, 30 y 60 minutos de irradiación con luz blanca por en acetona deuterada como disolvente.....	46
Figura 2. Espectros $^1\text{H}$ NMR de los complejos <b>1</b> , <b>3</b> y del complejo <b>1</b> después de ser irradiado por 60 minutos en acetona deuterada como disolvente. ....	47
Figura 3. Estudio cinético de la isomerización de <i>cis</i> -[Ru(phpy)(bipy)(MeCN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> al <i>trans</i> -[Ru(phpy)(bipy)(MeCN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> en acetona deuterada como disolvente. ....	49
Figura 4. $^1\text{H}$ RMN de estireno, complejo <b>1</b> , reacción entre el complejo <b>1</b> y estireno a 60 y 120 minutos de irradiación en acetona deuterada.....	50
Figura 5. $^1\text{H}$ RMN del intermediario IA en acetona deuterada como disolvente.....	51
Figura 6. $^1\text{H}$ RMN del intermediario IB en acetona deuterada como disolvente .....	52
Figura 7. Espectros de $^1\text{H}$ RMN de IB y 4- <i>tert</i> -butilestireno en acetona deuterada como disolvente.....	53
Figura 8. Ampliación entre 4.75 ppm y 4.0 ppm del espectro anterior .....	53
Figura 9. Espectro $^{13}\text{C}$ RMN de IB y 4- <i>tert</i> -butilestireno en acetona deuterada como disolvente.....	54
Figura 10. DEPT-135 del intermediario IB en acetona deuterada como disolvente .....	54
Figura 11. HSQC del intermediario IB en acetona deuterada como disolvente.....	55
Figura 12. FT-IR del intermediario IB .....	55
Figura 13. $^1\text{H}$ RMN de la reacción entre el complejo <b>1</b> y metacrilato de metilo en acetona deuterada como disolvente .....	57
Figura 14. $^1\text{H}$ RMN del compuesto RPPM3.....	59
Figura 15. Ampliación del espectro anterior entre 7.8 ppm y 9.8 ppm .....	59
Figura 16. Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN complejo RPPM3 en acetona deuterada como disolvente .....	60
Figura 17. Espectro IR del complejo RPPM3 .....	60
Figura 18. Diagrama ORTEP del complejo RPPM3 con los elipsoides al 50% de probabilidad .....	61
Figura 19. Diagrama ORTEP del compuesto RBPM3 con los elipsoides al 50% de probabilidad.....	62

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Algunos ángulos y distancias de enlace del complejo RPPM3.....	61
Tabla 2. Algunos ángulos y distancias de enlace del complejo RBPM3. ....	63
Tabla 3. Datos cristalográficos de los complejos RPPM3 y RBPM3 .....	63
Tabla 4. Polimerización de estireno con los complejos CIS, TRANS y RPPM3.....	66

## INDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Porcentaje de conversión vs tiempo de la polimerización de estireno con los complejos (1), (3) y RPPM3 $[\text{Estireno}]_0/[\text{Ru(II)}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ; temperatura 100 °C.....	67
Gráfica 2. $\ln(M_0/M_t)$ vs tiempo de la polimerización de estireno con los complejos 1, 3 y RPPM3 $[\text{Estireno}]_0/[\text{Ru(II)}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ; temperatura 100°C.....	67
Gráfica 3. Gráfica de GPC complejo 1 $[\text{Estireno}]_0/[\text{Ru(II)}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ; temperatura 100°C, a 1, 3, 5, 7 y 24 horas de reacción .....	68
Gráfica 4. GPC complejo (3) $[\text{Estireno}]_0/[\text{Ru(II)}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ; temperatura 100°C, a 1, 3, 5, 7 y 24 horas de reacción .....	68
Gráfica 5. GPC RPPM3 $[\text{Estireno}]_0/[\text{Ru(II)}]_0 / [\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ; temperatura 100°C. ....	69

## GLOSARIO, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

**$M_w$** : peso molecular promedio en masa

**$M_n$** : peso molecular promedio en número

**MWD**: Distribución de pesos moleculares

**LRP**: Polimerización radicalica viviente

**RP**: Polimerización radicalica

**CRP**: Polimerización radicalica controlada

**RAFT**: Transferencia de cadena por fragmentación-adición reversible

**ATRP**: Polimerización radicalica por transferencia de átomo

**NMP**: Polimerización mediada por nitróxido

**RDRP**: Polimerización radicalica por desactivación reversible

## ABSTRACT

Our research group has been working for several years on the synthesis and characterization of cyclometalated ruthenium complexes as well as in the study of their applications as catalysts in living polymerization. It has been demonstrated that the presence of the cyclometalated fragment is crucial for the optimal catalytic activity.

Modifications of the structure of the ligands allow to finely modulate steric and electronic parameters, which are important for catalytic applications. For example, the addition of different electro-donor or electro-acceptor substituents on the cyclometalated fragment allows precise control of the redox potential. On the other hand, we have shown the photolability of the ligands of the ruthenium complexes in different solvents, and this property has been used for the polymerization of vinyl monomers in very mild conditions (room temperature) under white light irradiation. Mechanistic studies pointed out to the need to generate a vacant site in the coordination sphere, so the lability or hemilability of the auxiliary ligands is an important factor for the design of new catalysts. On the other hand, the thermal and photochemical activation of the complex *cis*-[Ru(phpy)(phen)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (one acetonitrile ligand in *cis* position relative to the phenylpyridinate carbon atom) has recently been highlighted, which has allowed the selective substitution of one or both acetonitrile molecules by different donor ligands, allowing access to new structures with control of the stereochemistry thanks to a very strong *trans* effect. This *trans* effect could explain the high catalytic activity of our cyclometalated ruthenium complexes in the polymerization of different vinyl monomers by the ATRP technique (atom transfer radical polymerization).

In this work, several aspects of the mechanism of the ATRP reaction mediated by cyclometalated ruthenium complexes have been solved. The effect of the solvent, the isomerization of the ruthenium compounds, the interaction of the monomer with the catalyst and the reaction of the initiator with our complexes have been studied in order to gather important information for the development of new catalysts with an increased activity and control on the polymer properties.

## RESUMEN

Nuestro grupo de investigación ha trabajado desde hace varios años en la síntesis y caracterización de complejos ciclometalados de rutenio, así como en el estudio de sus aplicaciones como catalizadores en polimerización radicalica viviente. Se ha demostrado que la presencia del fragmento ciclometalado es crucial para una óptima actividad catalítica.

Modificaciones en la estructura de los complejos permiten modular de manera muy fina los parámetros estéricos y electrónicos, importantes para las aplicaciones catalíticas. Por ejemplo, la adición de diferentes sustituyentes electrodonadores o electroattractores sobre el fragmento ciclometalado permite un control preciso del potencial redox. Por otra parte, hemos puesto en evidencia la fotolabilidad de los ligantes de nuestros complejos de rutenio en diferentes disolventes, y se ha aprovechado esta propiedad para la polimerización de monómeros vinílicos en condiciones muy suaves (temperatura ambiente) bajo irradiación de luz blanca. Estudios mecanísticos sugieren la necesidad de generar un sitio vacante en la esfera de coordinación del centro metálico, por lo que la labilidad o la hemilabilidad de los ligantes auxiliares es un factor importante para el diseño de nuevos catalizadores. Nuestro grupo de investigación ha puesto en evidencia la activación térmica y fotoquímica del complejo *cis*-[Ru(phpy)(phen)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (un ligante acetonitrilo se encuentra en posición *cis* al carbono del fenilpiridinato), lo que ha permitido la sustitución selectiva de una o ambas moléculas de acetonitrilo por diferentes ligantes donadores y el acceso a nuevas estructuras con control de la estereoquímica gracias a un efecto *trans* muy fuerte. Dicho efecto podría explicar la alta actividad catalítica de nuestros complejos ciclometalados de rutenio en la polimerización de distintos monómeros vinílicos con la técnica ATRP (polimerización radicalica por transferencia de átomo).

En este trabajo, varios aspectos mecanísticos de esta reacción catalítica fueron resueltos. El efecto del disolvente, la isomerización de los complejos ciclometalados de rutenio, la interacción del estireno con el catalizador y la reacción del iniciador con nuestros complejos, darán a entender de manera más detallada los mecanismos de reacción involucrados, aportando información valiosa para el desarrollo de nuevos catalizadores con una actividad y control de la polidispersidad de los polímeros incrementados.

## INTRODUCCIÓN

La polimerización radicalica (RP) convencional se emplea para producir anualmente aproximadamente 100 millones de toneladas de polímeros [1]. Sin embargo, el diseño de la arquitectura de estos polímeros por esta técnica es muy limitado debido a que no es posible ejercer un control sobre la etapa de propagación [1].

La polimerización radicalica controlada (CRP) o según la IUPAC polimerización radicalica de desactivación reversible controlada (RDRP), ha permitido generar rutas de síntesis para diversos materiales avanzados con peso molecular controlado y arquitectura precisa [2]. Durante mucho tiempo, el control de la arquitectura molecular en una polimerización por radicales se consideró imposible, en comparación con los sistemas iónicos vivientes, porque dos radicales siempre llegan a la etapa terminación a una velocidad muy rápida [3]. Aunque la polimerización radicalica viviente no puede llevarse a cabo en un sentido estricto, el concepto de equilibrio dinámico se introdujo a la polimerización por radicales [4], lo cual revolucionó este campo y dio acceso a polímeros con pesos moleculares controlados de manera precisa, baja dispersión relativa ( $M_w/M_n < 1.1$ ) y arquitectura molecular controlada en términos de la topología (estrellas, ciclos, peines, cepillos, redes regulares, por ejemplo) y composición (bloque, injerto, alternancia, copolímeros) de la cadena.

Por otra parte, los compuestos de rutenio tienen una amplia versatilidad en el campo de la catálisis [5], la actividad biológica [6] y la fotoquímica [7]. Por otro lado, los complejos de rutenio(II) son ampliamente usados como catalizadores en reacciones de polimerización tales como metátesis [8] y ATRP [9]. Se han reportado polimerizaciones por metátesis fotoactivadas [10, 11, 12] con complejos basados en rutenio(II) que se utilizan, en la mayoría de los casos, como precatalizadores.

En los últimos años, la ATRP de diferentes monómeros vinílicos catalizado por complejos ciclotmetalados de rutenio(II) ha sido estudiada por nuestro grupo [13-15]. Dichos compuestos mostraron una actividad catalítica sorprendentemente alta en las polimerizaciones a pesar de que poseen estructuras coordinativamente saturadas. La actividad del catalizador está directamente relacionada con la capacidad de incorporar el átomo de halógeno del iniciador (normalmente un

halogenuro orgánico) a su esfera interna y de oxidarse en un electrón. Un sitio vacante dentro de la esfera de coordinación hace a los complejos insaturados catalíticamente más activos porque no se necesita la descoordinación de un ligante. Sin embargo, complejos insaturados son a menudo menos estables y, por lo tanto, más difíciles de manipular. Una estrategia exitosa puede ser la combinación de ligantes fuertemente coordinados y ligantes hemilábiles que facilitan la formación del catalizador apropiado altamente activo *in situ* a partir de un precursor estable [16].

Nuestro grupo de investigación también ha realizado ATRP fotoactivadas [7], evidenciando la fotolabilidad de los ligantes coordinados involucrados. Una de las ventajas de este tipo de reacciones es que son energéticamente eficientes, pues ocurren a temperatura ambiente y son más selectivas que los procesos iniciados térmicamente, aportando datos satisfactorios con respecto a su actividad y el control de la polidispersidad [17-18]. El papel de la reacción fotoquímica es la formación de especies activas, esto se puede observar por la disminución significativa o cese de la polimerización cuando la fuente de luz es apagada y con un rápido reinicio una vez que la reacción es irradiada de nuevo [7,19].

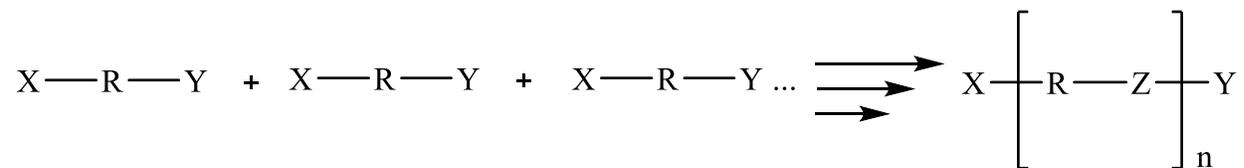
## 1. ANTECEDENTES

La palabra **polímero** fue introducida por Berzelius [20] hace casi dos siglos para reconocer el hecho de que dos compuestos pueden tener la misma composición, pero diferentes pesos moleculares, y clasificó el polimerismo como un tipo especial de isomería. Sin embargo, las definiciones de libros de texto siempre establecen que un monómero y su polímero tienen la misma composición y por lo general indica o implica que el proceso de polimerización es particular de compuestos insaturados pues consiste en la autoadición. Sin embargo, algunos ejemplos muestran que estas condiciones realmente no están satisfechas en muchos casos, a los que se refiere en términos de polímero y polimerización. Por ejemplo, la fórmula química de polioximetileno, no es  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , sino  $(\text{CH}_2\text{O})_n \text{H}_2\text{O}$  [21].

Existen muchos mecanismos para las reacciones de polimerización. Las categorías principales son: polimerización por condensación y polimerización por adición.

### 1.1. POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN

El término polimerización por condensación fue aplicado por Staudinger [22] a polimerizaciones que se llevan a cabo a través de la migración o el desplazamiento de un grupo o un átomo, pero su uso en este sentido nunca se ha generalizado. Una manera general de representar a las polimerizaciones de condensación está dada por la siguiente ecuación:



**Esquema 1.** Ecuación general de la polimerización por condensación

En la fórmula X-R-Y, X e Y son grupos funcionales capaces de reaccionar entre sí para formar un nuevo grupo funcional Z. Por lo tanto, si X es HO e Y es COOH, Z será CO-O. Los compuestos

X-R-Y se llaman compuestos bifuncionales y sus reacciones bifuncionales. Las reacciones que incluyan compuestos del tipo X-R-X y Y-R'-Y se pueden incluir en esta clase.

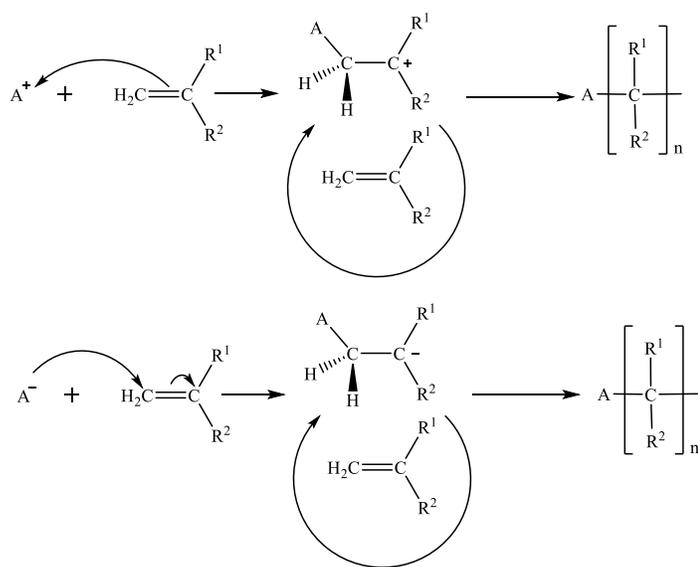
Un ejemplo reciente de este tipo de polimerización es la polimerización por acoplamiento tipo Suzuki–Miyaura, la cual se emplea para obtener polímeros  $\pi$  conjugados, usados en el desarrollo de transistores orgánicos de efecto de campo (OFET), diodos emisores de luz orgánicos (OLED) y en celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV) [23].

## **1.2. POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN**

Este es el único tipo de polimerización que tiene una definición usual reconocida. Por lo tanto, Cohen afirma [24] que " la polimerización es peculiar en los compuestos insaturados, debido a que tienden a saturarse a sí mismos de manera natural ". Tales reacciones son menos controladas que las condensaciones bifuncionales, ya que estas últimas se basan en reacciones conocidas entre grupos funcionales típicos, y la estructura general del producto se puede deducir directamente de la estructura de los materiales de partida.

### **1.2.1. Iónica**

La reacción de polimerización en cadena puede proceder con iones para efectuar la propagación de la cadena polimérica. Los iniciadores pueden ser cationes o aniones (ver esquema 2). Las polimerizaciones iónicas son muy sensibles a la presencia de agua e impurezas en el medio de reacción. Requieren reactivos muy puros y se llevan a cabo en masa o en presencia de un disolvente.



**Esquema 2.** Esquema general de la polimerización cationica a) y anionica b)

### 1.2.2. Radicales

La polimerización por radicales libres procede a través de un mecanismo de cadena, que básicamente consiste en cuatro reacciones que involucran radicales libres: generación del radical (iniciación), adición del radical al monómero-alqueno sustituido (propagación), reacciones de transferencia de átomos y abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporción), y reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación) [25].

#### 1.2.2.1. Iniciación

La iniciación es el primer paso del proceso de polimerización. Durante la iniciación, se genera una especie reactiva que se va a adicionar a la olefina. Los diferentes monómeros no son susceptibles a todos los tipos de iniciadores. La iniciación por radicales funciona mejor en el enlace doble carbono-carbono de monómeros de vinilo y el enlace carbono-oxígeno doble en aldehídos y cetonas [26]. La iniciación tiene dos pasos. El primero (1-1a) consiste en la producción de radicales. El caso habitual es la disociación homolítica de una especie iniciadora R-R para producir

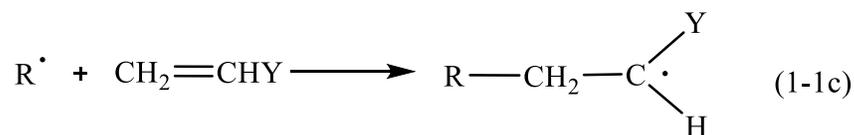
un par de radicales  $R\cdot$ , donde  $K_d$  es la constante de velocidad para la disociación del precursor que dará origen a la especie activa.



La segunda (1-1b) parte de la iniciación implica la adición de este radical a la primera molécula de monómero (M) para producir la cadena de iniciación radicalica  $M_1\cdot$



donde M representa una molécula de monómero y  $K_i$  es la constante de velocidad para el paso de iniciación. Para la polimerización de  $CH_2=CHY$  (1-1c), toma la forma



El radical  $R\cdot$  a menudo se denomina *radical iniciador* o radical primario para distinguirlo de la especie iniciadora de la cadena ( $M_1\cdot$ )

### 1.2.2.2. Propagación

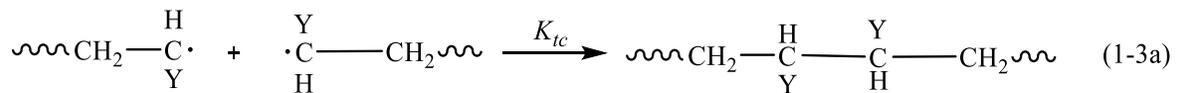
Consiste en el crecimiento de  $M_1$  por adiciones sucesivas de grandes números de moléculas de monómero (1-2a). Cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma identidad que el anterior, excepto que es más grande en una unidad monomérica.



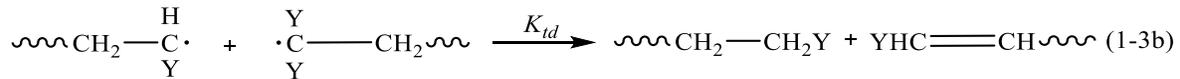
donde  $K_p$  es la constante de velocidad de la propagación. El crecimiento de la cadena polimérica ocurre muy rápidamente.

### 1.2.2.3. Terminación por desproporción y combinación

En algún punto de la reacción, la cadena del polímero que se propaga deja de crecer y sufre el proceso de terminación. La terminación se lleva a cabo por la aniquilación de las especies activas debido a la reacción bimolecular entre radicales. Dos radicales reaccionan entre sí por combinación (1-3a) (acoplamiento)



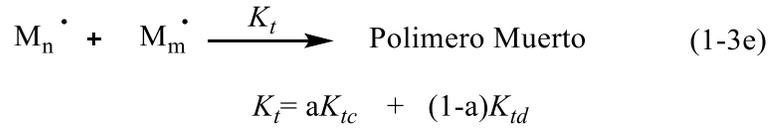
o, más raramente, por *desproporción* (1-3b), en la cual un hidrógeno *beta* a un centro radical se transfiere a otro centro radical. Esto resulta en la formación de dos moléculas de polímero, una saturada y la otra insaturada.



La terminación también puede ocurrir por una combinación de acoplamiento y desproporción. Los dos diferentes modos de terminación pueden ser representados en términos generales por



donde  $K_{tc}$  y  $K_{td}$  son las constantes de velocidad para la terminación por acoplamiento y desproporción, respectivamente. También se puede expresar el paso de terminación por



donde el modo particular de terminación no se especifica y donde **a** y **(1-a)** son las fracciones de terminación por acoplamiento y desproporción, respectivamente.

El término *polímero muerto* significa el cese del crecimiento del radical de propagación. La reacción de propagación continuaría indefinidamente hasta que todo el monómero en un sistema de reacción se agote y si no existiera una tendencia hacia la terminación [27].

Sin embargo, la principal limitación de la RP es el mal control sobre algunos de los elementos clave de estructuras macromoleculares tales como peso molecular promedio en masa ( $M_w$ ), el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) (indica el grado de variación, o amplitud de una campana gaussiana que representa los pesos moleculares de un polímero), la arquitectura de cadena y la composición. Los polímeros bien definidos con parámetros estructurales precisos y controlados son accesibles con la polimerización iónica viviente. Sin embargo, este tipo de polimerización requiere condiciones estrictas y se limitan a un número relativamente pequeño de monómeros [28, 29]. Por lo tanto, es deseable preparar, en términos de radicales libres, nuevos copolímeros de bloque e injerto bien definidos, estrellas, peines y redes y muchos otros materiales en condiciones suaves y de una gama de monómeros más amplia que la disponible para polimerizaciones iónicas vivientes [30].

### 1.3. POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA VIVIENTE

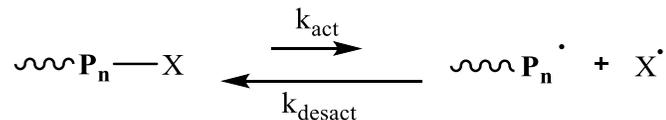
La **polimerización viviente** fue definida por Szwarc [31], como un proceso de crecimiento de cadena sin reacciones de ruptura de esta (transferencia y terminación). Las características de este tipo de polimerizaciones son: polidispersidades relativamente bajas, crecimiento lineal del peso molecular con conversión de monómeros, acompañado de cinéticas cuyas curvas son esencialmente semilogarítmicas [32].

El término de **polimerización radicalica viviente** o controlada cumple las características anteriormente mencionadas. Este término fue propuesto para los sistemas que ejercen control sobre la  $M_w$  y la polidispersidad, pero las reacciones de ruptura de cadena continúan ocurriendo como en RP. Para lograr estos objetivos, el iniciador debe ser consumido en las primeras etapas de la polimerización y el intercambio entre especies (por ejemplo, desactivación de la polimerización por reducción del metal e inserción del halógeno en la cadena para la ATRP) debe ser al menos tan rápido como la propagación [33]. Otra opción sería usar el término de polimerización "aparentemente viviente", debido a que este tipo de sistema no evita que se lleve a cabo las reacciones de terminación de las cadenas en crecimiento, sino que reduce el número de estas reacciones. Con esta técnica es posible llevar a cabo la síntesis de polímeros bien definidos con condiciones en las cuales las reacciones de ruptura de cadena indudablemente ocurran, como en la polimerización por radicales [34].

La polimerización radicalica viviente (LRP) en contraste con la polimerización radicalica (RP) convencional difiere en varios aspectos. La principal diferencia es el aumento lineal del peso molecular con la conversión y la baja polidispersidad, inaccesible por RP, específicamente,  $M_w/M_n < 1.5$ .

### 1.3.1. Características de la polimerización radicalica viviente

El establecimiento de un equilibrio dinámico entre los radicales que se propagan y especies latentes es fundamental para todos los sistemas de LRP [35]. Los radicales pueden quedar retenidos de forma reversible en un proceso de desactivación / activación o pueden estar involucrados en una "transferencia reversible" (ver esquema 3).



**Esquema 3.** Equilibrio entre especies durmientes y activas de la LRP.

Esta transformación reversible significa que los radicales en crecimiento y las especies durmientes están en equilibrio, favoreciendo la concentración de las especies durmientes. La reversibilidad es

el punto crítico para el control preciso del peso molecular o grado de polimerización del polímero; el equilibrio debe ser más rápido que la propagación para obtener bajas polidispersidades. Algunas de las características típicas de la polimerización radicalica controlada son las siguientes [36]:

- 1) El intercambio rápido entre especies activas y durmientes permite el crecimiento de todas las cadenas de una manera uniforme, mientras mantiene la concentración muy baja de radicales, minimizando la etapa de terminación. Este intercambio también permite la iniciación cuantitativa necesaria para construir polímeros con arquitectura y funcionalidades especiales. El dinamismo y la rapidez del equilibrio permite llevar a cabo la propagación por igual para todas las especies de radicales, tanto durmientes como activas. Esto tiene como consecuencia la formación de cadenas con una longitud casi uniforme.
- 2) La baja concentración de especies activas y/o el desplazamiento del equilibrio al estado durmiente, disminuye significativamente la concentración de radicales libres y las reacciones de terminación bimolecular en el sistema, provocando que la polimerización radicalica se comporte como un sistema viviente.

Un sistema con las características anteriormente mencionadas debe tener estas dos condiciones principales:

- 1) Que las especies durmientes posean sitios activos potenciales a partir de los cuales puedan ser formados los radicales (un sistema  $-C-X$  por ejemplo).
- 2) Se requiere que se generen especies activas que estén en equilibrio con las especies durmientes, es decir, grupos salientes adecuados (X), en la cadena creciente para establecer un equilibrio rápido entre las especies:  $-C-X$  y  $-C\cdot + X\cdot$ .

En general, los compuestos que pueden ser utilizados como especies durmientes son aquellos que presentan enlaces covalentes tipo C-C, C-S, C-O, C-X (halógeno) y C-M (metal). De esta manera, una gran variedad de familias de monómeros vinílicos se puede polimerizar de forma controlada como estireno o derivados de metacrilatos, acrilatos, y dienos.

Otra característica por considerar es que el iniciador determina el número de cadenas de polímero en crecimiento. Si la iniciación es rápida, y la transferencia y la terminación insignificantes, el número de cadenas en crecimiento es constante e igual a la concentración inicial del iniciador.

### **1.3.2. Técnicas de polimerización radicalica viviente**

Los tres métodos de LRP más comúnmente usados son: transferencia de cadena por fragmentación/adición reversible (RAFT), polimerización mediada por nitróxido (NMP) y polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP). Actualmente, estos procesos proporcionan acceso a polímeros bien controlados con arquitecturas complejas [37]. Esto permite polímeros complejos que son tradicionalmente preparados mediante polimerizaciones iónicas, ser sintetizados con tolerancia a grupos funcionales, similar a los procesos con radicales convencionales.

#### **1.3.2.1. RAFT (Transferencia de cadena por fragmentación/adición reversible):**

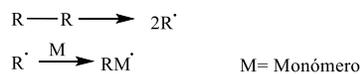
Es una polimerización radicalica de desactivación reversible (RDRP) y uno de los métodos más versátiles para proporcionar las características de polimerización radicalica viviente [38]. Las ventajas de la polimerización RAFT incluyen:

- La capacidad de controlar la polimerización de la mayoría de los monómeros polimerizables por RP. Estos incluyen acrilatos, acrilamidas, acrilonitrilos, estirenos y dienos.
- Tolerancia a la funcionalidad desprotegida en monómeros y disolventes (por ejemplo, OH, NR<sub>2</sub>, COOH, CONR<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H). Las polimerizaciones pueden llevarse a cabo en medios acuosos o próticos.
- Compatibilidad con las condiciones de reacción, por ejemplo, en masa, disolución orgánica o acuosa y emulsión)

El mecanismo general de la polimerización RAFT se muestra en el esquema 4. En un proceso RAFT ideal, el agente RAFT debe comportarse como un agente de transferencia. La terminación no está suprimida para el proceso RAFT. La retención de los grupos ditiocarbamato en el producto polimérico es el responsable del carácter viviente de la polimerización RAFT y hace que el proceso

sea adecuado para la síntesis de polímeros y copolímeros con grupos funcionales terminales específicos.

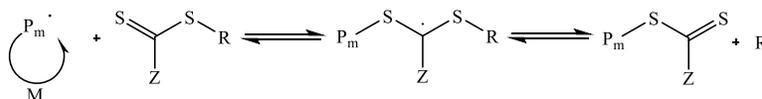
I) Iniciación



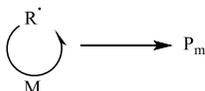
II) Propagación



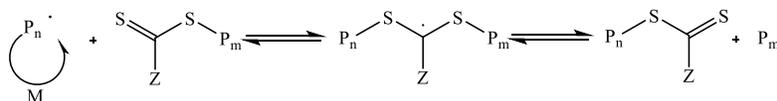
III) Transferencia de Cadena



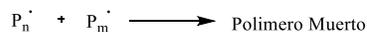
IV) Reiniciación y Propagación



V) Equilibrio de Cadena



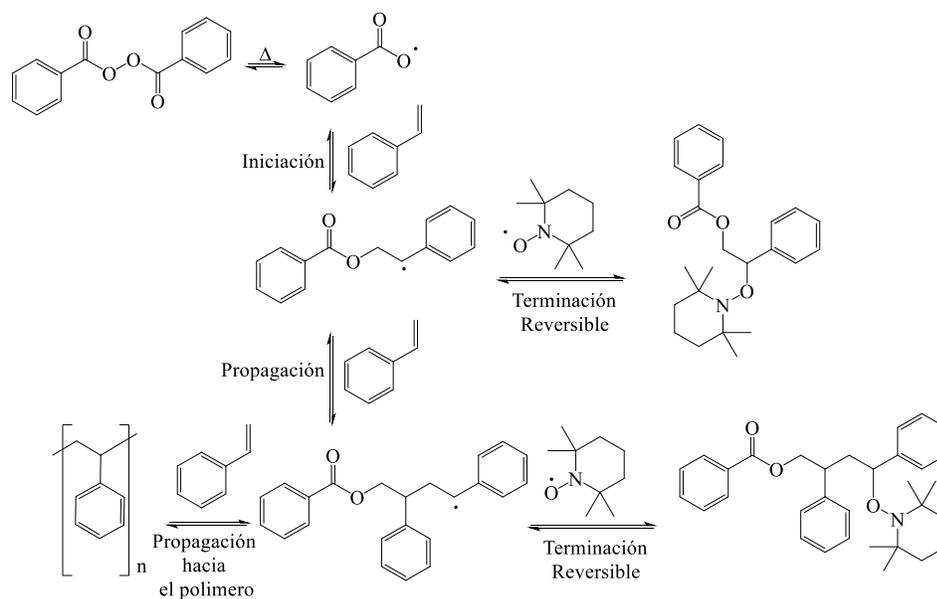
VI) Terminación



Esquema 4. Mecanismo de RAFT.

### 1.3.2.2. NMP (Polimerización mediada por nitróxido)

El carácter viviente de este tipo de polimerización proporciona la capacidad de producir polímeros con peso molecular controlado y una distribución de peso molecular estrecha. Además, funciona para extender la cadena con diferentes monómeros y obtener copolímeros multi-bloque. La NMP implica una combinación del radical iniciador, monómero y radical nitróxido, como atrapante de especies radicales intermedias (ver esquema 5). Por ejemplo, la producción de radicales promovida térmicamente por la homólisis del peróxido de benzoilo, es capaz de iniciar la polimerización de estireno.



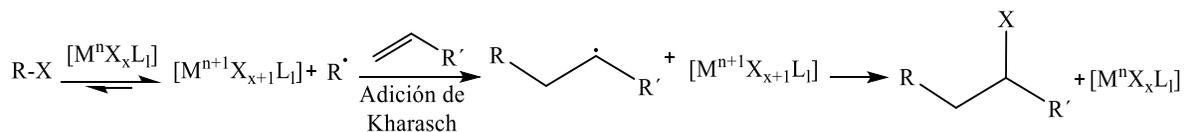
Esquema 5. Mecanismo de la NMP.

La propagación produce cadenas poliméricas, mientras que se llevan a cabo reacciones de terminación reversible que implican reacciones con radicales nitróxido, proporcionan alcoxiaminas térmicamente lábiles, moderan la disponibilidad de las especies radicales reactivas y, por lo tanto, proporcionan control sobre la polimerización. Es importante que los radicales de nitróxido estables sean capaces de llevar a cabo reacciones de terminación reversibles, pero no de iniciar polimerizaciones [39].

### 1.3.2.3. ATRP (Polimerización radicalica por transferencia de átomo).

Profundizaremos en este tipo de polimerización radicalica viviente debido a que es nuestro tema de interés y la reacción central de nuestro trabajo. La ATRP surgió en 1995 por dos grupos de investigación que informaron de forma independiente una técnica de polimerización de radicales controlada similar. Se basaban en sistemas catalíticos utilizados para la reacción de adición de radicales de transferencia atómica (ATRA), o la reacción de Kharasch (ver esquema 6), un método eficiente de formación de enlaces carbono-carbono entre haluros orgánicos y alquenos [40].

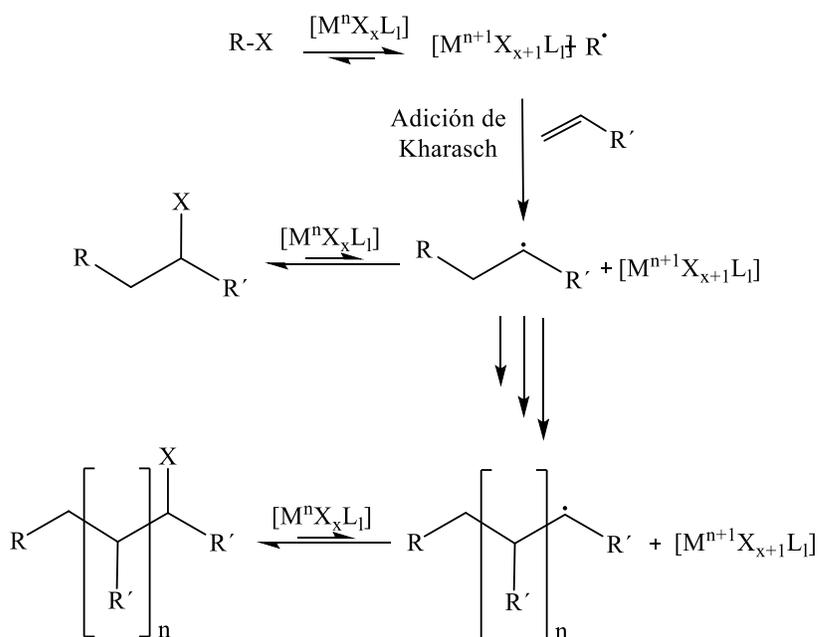
En su primer informe, Sawamoto empleó  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3] / \text{Al}(\text{OiPr})_3$  como sistema catalítico en la polimerización de metacrilato de metilo (MMA) iniciado por  $\text{CCl}_4$  [41].



**Esquema 6.** Mecanismo general de ATRA.

El segundo sistema reportado por Matyjaszewski, *et. al.*, es la polimerización de estireno catalizado por  $[\text{CuCl}(\text{bpy})]$  en presencia de cloruro de 1-feniletilo como iniciador [42]. Desde estos primeros reportes, ha habido muchas publicaciones sobre la ATRP de estireno, acrilatos, metacrilatos y acrilonitrilo mediante el uso de diversos compuestos de coordinación, que incluyen níquel [43], hierro [44] y paladio [45]. Sin embargo, el rutenio y el cobre son los metales que presentan la mayor versatilidad para este tipo de reacciones. Comparado con otros métodos de polimerizaciones radicálicas controladas, la ATRP es muy versátil debido a que es tolerante con muchos grupos funcionales como los grupos alilo, amino, epoxi, hidroxilo y vinilos presentes en el monómero o en el iniciador.

La ATRP se basa en la transferencia reversible de átomos de halógeno entre una especie inactiva ( $\text{Pn-X}$ ) y un compuesto con un metal de transición como catalizador ( $\text{M}^n\text{X}_x\text{L}_l$ ) mediante una reacción redox. Los haluros de alquilo se reducen a radicales activos y los metales de transición se oxidan a través de un proceso de transferencia electrónica de esfera interna (ver esquema 7). En el sistema más estudiado, el rol del activador es desempeñado por una especie de cobre(I) complejada por dos ligantes de bipyridina y el papel del desactivador por las especies correspondientes de cobre(II). Los coeficientes de tasa de terminación disminuyen significativamente en el progreso de la reacción de polimerización debido al aumento en la longitud de la cadena y aumento de la viscosidad del sistema. La reducción progresiva de  $K_t$  es una de las características más importantes de muchas polimerizaciones radicálicas controladas [46].



Esquema 7. Diagrama general de la ATRP

El papel de los diferentes componentes como monómeros, los iniciadores de haluro alquilo, el metal de transición, el tipo de ligante y los disolventes empleados durante ATRP son de suma importancia en las características de la polimerización:

- **Monómero**

Se ha polimerizado una variedad de monómeros con éxito usando ATRP. Los monómeros polares utilizados, constituyen predominantemente acrilatos y metacrilatos, que contienen sustituyentes que pueden estabilizar la propagación de los radicales. Se intentó la homopolimerización de  $\alpha$ -olefinas y alil-butyl-éter, pero sin éxito [46]. La razón consiste en que no hay sustituyentes presentes para estabilizar los radicales formados, los radicales de propagación son demasiado reactivos, lo que conduce a un exceso de terminación como resultado de reacciones secundarias. Para cada monómero específico, la concentración de propagación de radicales y la tasa de desactivación de radicales deben ajustarse para mantener control de polimerización.

Los monómeros a menudo tienen un efecto importante en la reacción de ATRP, varias variables pueden tener en cuenta la influencia del monómero usado, que incluye:

- ✓ La  $K_p$  (constante de propagación) de la especie iniciadora de la cadena ( $M_1^{\cdot}$ ) (ver inciso 1.2.1.) que depende de los grupos funcionales que posea el monómero, afectará la velocidad de polimerización. Cuando un monómero tiene una alta tasa de polimerización, se dan adiciones múltiples de monómeros de manera descontrolada, lo que causa un ensanchamiento de la distribución del peso molecular, especialmente cuando se produce una baja conversión y la iniciación no es eficiente ni homogénea.
- ✓ Cada monómero utilizado en una polimerización dará como resultado un haluro de alquilo con un potencial redox específico. Esto influirá en la constante de equilibrio de la transferencia atómica ( $K_{eq}$ ) y por lo tanto cambiará la concentración de radicales presentes en el sistema [47].

Cada monómero tiene su propia constante de equilibrio ( $K_{eq} = K_{act}/K_{deact}$ ) donde  $K_{act}$  es la constante de activación y  $K_{deact}$  la constante de desactivación para especies activas y especies inactivas en ATRP, incluso con el mismo catalizador y condiciones. El producto de  $K_p$  y  $K_{eq}$  determina la velocidad de polimerización. Por lo tanto, la polimerización ocurrirá muy lentamente si  $K_{eq}$  es demasiado pequeña. Este podría ser la razón por la cual la polimerización de monómeros menos reactivos como olefinas alifáticas, alquenos halogenados y acetato de vinilo aún no es exitosa. Por esta razón, las condiciones óptimas para la ATRP tales como el tipo de catalizador, ligantes, disolventes, temperatura y aditivos deben elegirse cuidadosamente para cada monómero.

- **Iniciadores**

en ATRP, los haluros de alquilo (RX) se usan típicamente como iniciadores. La iniciación debe ser rápida y cuantitativa. La estructura del grupo R y el halogenuro X deben seleccionarse cuidadosamente dependiendo del monómero, el catalizador y los ligantes empleados.

En ATRP, los iniciadores pueden elegirse entre una amplia gama de compuestos orgánicos halogenados como: haluros de alquilo, cloruros de arenosulfonilo [48] y compuestos polihalogenados. Los macroiniciadores, que son cadenas poliméricas que portan un grupo reactivo al final, pueden también ser empleados; incluyendo polímeros preparados usando ATRP;

polímeros que contengan halógenos o polímeros funcionalizados con halógeno en la cabeza de la cadena [49]. Un control efectivo sobre el peso molecular y el índice de polidispersidad en ATRP se logra si la contribución de las reacciones secundarias es baja, la velocidad de la iniciación excede, o al menos, es igual a la velocidad de propagación y si la iniciación es cuantitativa.

- ***Metal de transición***

El catalizador metálico en la polimerización radicalica viviente, contribuye en la reacción en dos procesos opuestos, es decir, activando las especies latentes y desactivando las especies radicalicas, a través del intercambio de un electrón a través de un proceso redox. Un complejo metálico con un estado de oxidación más bajo activa primero el enlace carbono-halógeno en un iniciador, o el grupo terminal inactivo correspondiente del polímero para generar una especie radical activa para continuar la propagación. En el proceso de activación, el catalizador se oxida en un electrón y sube en una unidad su número de coordinación al abstraer el halógeno, para formar un nuevo enlace metal-halógeno. Dependiendo del tiempo en el cual el catalizador continúe oxidado, las especies activas van a adicionarse sucesivamente a los monómeros. Después de ocurrir la propagación en un periodo de tiempo, el catalizador oxidado devuelve el halógeno a la cadena radicalica en crecimiento para dar una especie inactiva, el metal se reduce en un electrón y se regenera el complejo original.

El complejo metálico repite el proceso redox de un electrón en el ciclo catalítico para mediar la polimerización controlada y debido al equilibrio reversible y dinámico entre especies latentes (carbono-halógeno) y especies activas (carbono radical), la concentración de las especies activas en crecimiento es consecuentemente mantenida más baja que en una polimerización radicalica convencional, lo que conlleva a reducir significativamente reacciones de terminación (acoplamiento y desproporción). Es importante destacar que este ciclo catalítico consiste en la transferencia de un electrón, distinguida de otra catálisis de oxidación / reducción a través de transferencia de dos electrones, típicamente como se ve en algunas reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio que implican una adición oxidativa y posteriormente la eliminación reductiva [50]. Por lo tanto, el centro metálico necesita poseer al menos dos estados de oxidación con diferencia de un electrón, para llevar a cabo la ATRP. La afinidad del metal por el halógeno

debe ser moderada para aceptarlo y liberarlo. A partir de estos requisitos, muy probablemente, los metales de transición de los grupos 8-11 han sido los más empleados para la ATRP.

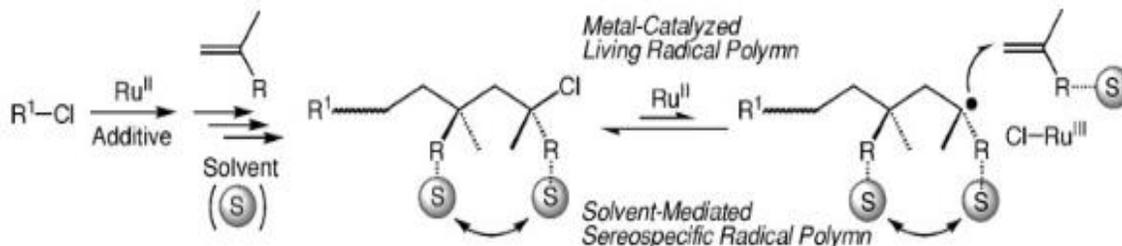
- **Ligante**

El papel principal en la ATRP es ajustar el potencial redox del centro metálico para proporcionar la reactividad y la dinámica apropiadas para la transferencia de átomos, es decir, si un ligante es buen donador de densidad de electrónica hacia el metal, el potencial de media onda ( $E_{1/2}$ , en un experimento de voltamperometría cíclica) se verá desplazado hacia potenciales menores, indicando que requiere menor energía para oxidarse y por consiguiente se verá favorecida la activación de las especies durmientes en la reacción [51].

Se han realizado estudios para determinar si el ligante (ya sea voluminoso o quiral) puede mejorar la polispersidad y/o la tacticidad del polímero resultante [52, 53], arrojando resultados negativos debido a que, a pesar de ser una polimerización controlada, todavía conserva el carácter radicalico. Por lo tanto, la inducción quiral durante la reacción de adición del radical por transferencia de halógeno podría no originarse a partir de los radicales confinados en la esfera de coordinación del complejo. Esto sugiere que la adición sucesiva de monómeros ocurre antes de que el radical este nuevamente desactivado con el halógeno. Bajo tales condiciones, la especie del metal que está en un estado de oxidación superior tampoco permanece cerca del crecimiento de la cadena en su forma activada y no puede controlar la dirección de adición del monómero para la especie radical en crecimiento.

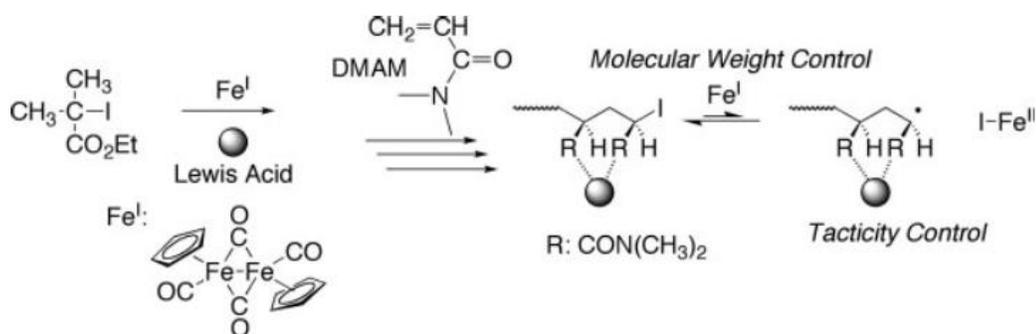
- **Disolventes y aditivos**

La elección del disolvente influye en la polimerización, debido a la posibilidad de que la estructura del catalizador puede cambiar en diferentes disolventes, que a su vez influye directamente en el equilibrio de transferencia de átomos y la velocidad de la polimerización. Diferentes disolventes (benceno, tolueno, xileno, difeniléter, acetato de etilo, DMF, carbonato de etileno, alcohol y agua) han sido utilizados para varios monómeros, dependiendo de su solubilidad y la constante de polimerización [51].



**Esquema 8.** Influencia del disolvente en la tacticidad del polímero [51].

Desde el punto de vista de la versatilidad y el costo de producción, los sistemas mediados por aditivos y/o disolventes podrían ser la mejor solución para obtener polímeros estereoespecíficos (ver esquema 8). Diferentes disolventes [54] y aditivos han permitido lograr polimerizaciones radicálicas estereoespecíficas a través de diversas interacciones con monómeros para cambiar sus estructuras inherentes (ver esquema 9). Especialmente, los ácidos de Lewis metálicos han jugado papeles importantes en el estereocontrol de las polimerizaciones radicálicas [55]. Diversas interacciones de los disolventes o aditivos tales como enlaces de hidrógeno, enlaces coordinación y enlaces iónicos tienen la capacidad de crear entornos estereoespecíficos con el monómero entrante y la cadena creciente en el paso de propagación.



**Esquema 9.** Influencia del ácido de Lewis en la tacticidad del polímero [51].

#### 1.3.2.4. Polimerización radicálica viviente controlada fotoactivada (foto-CRP)

En los últimos años, se ha originado un gran interés por la foto-CRP. Ahora existen métodos de foto-CRP que son similares a los métodos de CRP térmicos más conocidos (ATRP, NMP y RAFT)

[56,57]. El papel de las reacciones fotoquímicas es regenerar el complejo activador. Esto puede ser observado cuando la polimerización disminuye significativamente o cesa una vez que la fuente de luz es apagada, y reinicia rápidamente una vez que la reacción es irradiada de nuevo [58-64].

En un artículo publicado por Zhang *et al.* [65] se describieron polimerizaciones de metacrilatos en presencia de una bombilla fluorescente ( $\lambda = 400-750$  nm). Dos lámparas fluorescentes a una distancia de 10 cm del reactor generaron la especie activadora de Cu(I) a partir de una especie desactivadora de Cu(II). Al monitorear la reacción por espectroscopia UV-vis-NIR, se observó una reducción lenta, pero notable, de la especie Cu(II). Esta generación fotoquímica de especies activadoras dio como resultado la polimerización controlada de metacrilato de metilo (MMA).

Los compuestos organometálicos de rutenio reportados por nuestro grupo de investigación poseen un comportamiento fotoquímico diferente en la ATRP, es decir, la luz promueve la descoordinación de un ligante acetonitrilo para generar un complejo coordinativamente insaturado, formando la especie activadora que reaccionará con el iniciador [7]. Esto pudo observarse en la polimerización de (MMA) con un sistema de iluminador óptico con una bombilla de alta intensidad de 150 W con un rango de longitud de onda  $\lambda$  de 400-750 nm, a una distancia de 2.5 cm.

Sin embargo, hasta ahora no se tiene claridad de los mecanismos involucrados en la reacción, ni en las transformaciones que podrían sufrir los compuestos ciclometalados de rutenio en la ATRP. Entender lo anterior puede arrojar información acerca de las características óptimas que deben tener nuestros catalizadores (o precatalizadores) de rutenio, tanto estéricas como electrónicas, para hacer más eficientes las polimerizaciones con menor gasto de energía, alta conversión y baja polidispersidad del polímero resultante.

## **2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN**

La aplicación de complejos ciclometalados de rutenio en reacciones ATRP de diferentes monómeros vinílicos ha sido desarrollada por nuestro grupo de investigación desde hace varios años. Dichos compuestos han mostrado una alta actividad catalítica en las polimerizaciones de varios monómeros vinílicos controlando la polidispersidad.

Varios estudios han sido realizados para entender el mecanismo de la catálisis y la influencia de la estructura del complejo en su actividad catalítica. Ejemplo de ello es la adición de diferentes sustituyentes electrodonadores o electroattractores sobre el fragmento ciclometalado para controlar el potencial redox. También se ha evidenciado la activación fotoquímica de los complejos ciclometalados de rutenio en la ATRP. Sin embargo, el mecanismo no está entendido completamente debido a que los catalizadores o precatalizadores de la reacción son complejos coordinativamente saturados. Finalmente, no se tiene evidencia de cuál podría ser el catalizador de la reacción y no se ha caracterizado ningún compuesto halogenado que pudiese explicar el mecanismo de activación y desactivación de la polimerización.

Por todo lo anterior, en este trabajo se tratará de aislar los posibles intermediarios formados en la ATRP de monómeros vinílicos catalizada por complejos ciclometalados de rutenio(II). Esto con el fin de entender los mecanismos involucrados en esta reacción y poder diseñar nuevos compuestos metálicos que posean una mayor actividad catalítica y que ejerzan un mayor control sobre la polidispersidad de los polímeros.

### **3. HIPÓTESIS**

Dilucidar el mecanismo de la reacción ATRP de monómeros vinílicos catalizada por complejos ciclometalados de rutenio(II), a través de la caracterización de intermediarios involucrados, permitirá arrojar información valiosa para el diseño de catalizadores más eficientes.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el mecanismo de la reacción ATRP de los complejos ciclometalados de rutenio  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{N-N})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ , N-N: 1.10 fenantrolina (phen) o 2,2' bipyridina: (bipy)

### 4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estudiar el comportamiento de los complejos de rutenio en diferentes disolventes, la formación de intermediarios reactivos y la posible isomerización de los complejos *cis*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{N-N})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  a *trans*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{N-N})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ .
- ✓ Probar reacciones estequiométricas entre los monómeros vinílicos estireno y metacrilato de metilo y los complejos ciclometalados de rutenio para identificar la formación de intermediarios, su posible aislamiento y purificación.
- ✓ Estudiar la reacción entre los complejos ciclometalados de rutenio *cis*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  y *cis*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ , y el iniciador bromoisobutirato de etilo (EBiB) para obtener los correspondientes complejos oxidados de rutenio(III).
- ✓ Hacer el estudio de la ATRP de estireno con los compuestos *cis*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{N-N})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  y *trans*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{N-N})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  para comparar la actividad catalítica de los complejos.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1. REACTIVOS Y DISOLVENTES

Los reactivos usados fueron comprados a Aldrich Chem. Co.

Para la síntesis de los complejos, los reactivos utilizados fueron: tricloruro de rutenio (99%), 1,4-ciclohexadieno (97%), 2-fenilpiridina (98%), hexafluorofosfato de potasio (98%), 1, 10-fenantrolina (99%), 2,2'-bipiridina (99%), hidróxido de sodio (99%) y 4 *tert*-butilestireno (93%). En los ensayos catalíticos se empleó estireno (99%). Como agente iniciador de la polimerización se empleó bromoisobutirato de etilo (EBiB, 98%).

Para llevar a cabo las reacciones químicas, se emplearon diferentes disolventes orgánicos: acetonitrilo anhidro (99%), 1,2-dicloroetano anhidro (99.8%), etanol, diclorometano, acetona, hexano y metanol grado reactivo.

### 5.2. PURIFICACIÓN DE REACTIVOS Y DISOLVENTES

Solamente fueron purificados los disolventes utilizando la técnica de destilación simple con su agente desecante correspondiente, a excepción del acetonitrilo y el 1,2-dicloroetano que fueron adquiridos anhidros. No hubo almacenamiento de estos porque una vez destilados se usaban de manera inmediata en las reacciones.

### 5.3. CARACTERIZACIÓN E INSTRUMENTACIÓN

#### 5.3.1. Caracterización de los catalizadores y de los polímeros

Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y comparados con los datos espectroscópicos reportados en la literatura. Los intermediarios obtenidos fueron caracterizados por  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, espectroscopia de infrarrojo, análisis elemental, difracción de rayos X monocristal (DRX). Los polímeros fueron caracterizados por cromatografía de permeación en gel (GPC).

##### 5.3.1.1. Infrarrojo

Esta técnica espectroscópica se empleó para determinar los grupos funcionales de los complejos sintetizados en un espectrómetro Bruker Alpha-p ATR.

### 5.3.1.2. Resonancia Magnética Nuclear

Para medir los desplazamientos químicos de los protones y los carbonos de los complejos se empleó un equipo Bruker Avance 300 (300 MHz para  $^1\text{H}$  y 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ ), se usó acetona deuterada como disolvente. La asignación de las señales de los protones y los carbonos de los complejos **RPPM3** y **RBPM3** se realizaron por las técnicas bidimensionales COSY, HSQC y HMBC utilizando la señal de acetona deuterada con referencia.

### 5.3.1.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La medición de la distribución del peso molecular (MWD) de los polímeros sintetizados se llevó a cabo en un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separation Module. El equipo cuenta con un detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, con un desgasificador en línea y equipado con un banco de dos columnas Waters HPLC: HSPgel HR MB-L con intervalo de  $M_w$  de  $5 \times 10^2$  a  $7 \times 10^5$  y HSPgel HR MB-M, con  $M_w$  de  $1 \times 10^3$  a  $4 \times 10^6$ . Se usó THF como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min y una temperatura de 35°C. Se realizaron dos curvas de calibración por separado, de las condiciones anteriormente descritas, utilizando estándar de poliestireno.

### 5.3.1.4. Cromatografía de Gases

La medida de la conversión de los monómeros con respecto al tiempo fue medida a partir de las concentraciones del monómero residual por cromatografía de gases (GC), usando un cromatógrafo Agilent 7890A con una columna HP-5 (30 m, 0.32 mm, 0.35  $\mu\text{m}$ ), detector FID, con n-decano como estándar interno. Las condiciones de análisis para estireno fueron: temperatura del inyector 180 °C, temperatura del horno 110°C por 2.1 minutos, temperatura del detector 180 °C.

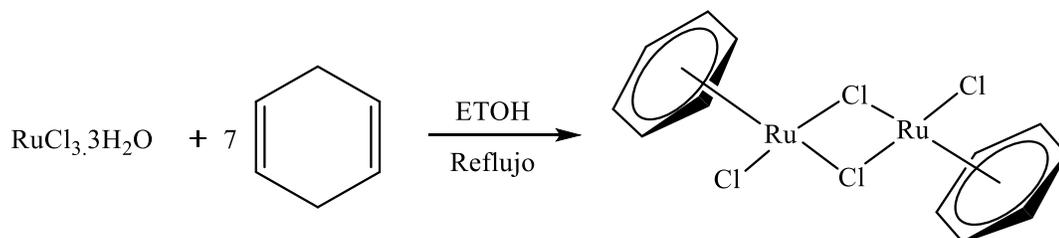
## 5.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RUTENIO(II)

Los datos espectroscópicos obtenidos de los complejos  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ , *cis*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  (CIS), *cis*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ , y *trans*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$  coinciden con los reportados en los artículos [66], [67], [68] y [69] respectivamente.

### 5.4.1. Síntesis del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado en la literatura [66]. En un matraz bola con barra magnética de agitación se añadió 3.0 g (11.47 mmoles) de

tricloruro de rutenio  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, se adicionó 100 mL de etanol y se dejó agitando por 10 minutos a temperatura ambiente. Luego se adicionó a la mezcla 5.0 mL (53.55 mmoles) de 1,4-ciclohexadieno. Se calentó por 4 horas a la temperatura del reflujo. El precipitado formado fue filtrado al vacío, lavado tres veces con etanol y una con dietiléter y secado al vacío. Se obtuvo un sólido rojo ladrillo que pesó 2.7 g con un rendimiento del 88 % (ver esquema 10).

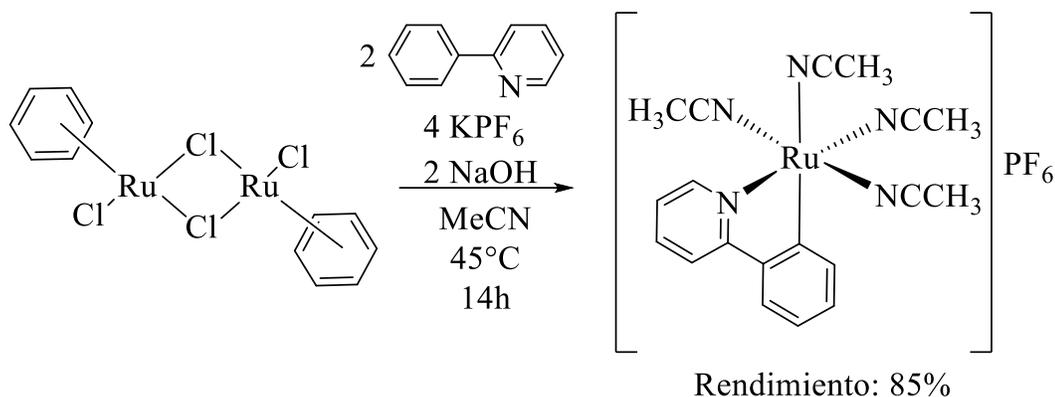


**Esquema 10.** Síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ .

#### 5.4.2. Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$

La síntesis de este complejo se realizó de acuerdo con lo reportado [67]. En un tubo de Schlenk con barra de agitación después de realizar dos ciclos de vacío y nitrógeno, se adicionó con flujo de nitrógeno los siguientes reactivos en este orden: 1.0 g (2.0 mmoles) de  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ , 1.47 g (8.0 mmoles) de hexafluorofosfato de potasio ( $\text{KPF}_6$ ), 30 mL de acetonitrilo seco, 0.6 mL (4.0 mmoles) de fenilpiridina (phpy-H) y 0.16 g (4.0 mmoles) de hidróxido de sodio (NaOH). La mezcla se agitó y calentó a 45 °C por 14 h.

Una vez acabada la reacción, se evaporó el disolvente al vacío y luego el compuesto fue purificado en una columna empacada con alumina 90 neutra, utilizando una mezcla diclorometano-acetonitrilo (95-5) como eluyente. La primera fracción (color amarillo) se colectó y se evaporó la mezcla de disolventes al vacío hasta sequedad. Luego se le adicionó 30 mL de éter dietílico, se agitó bajo atmosfera de nitrógeno y posteriormente se filtró al vacío. Se obtuvo un sólido amarillo cuyo peso fue 1.55 g con un rendimiento del 85 % (ver esquema 11).

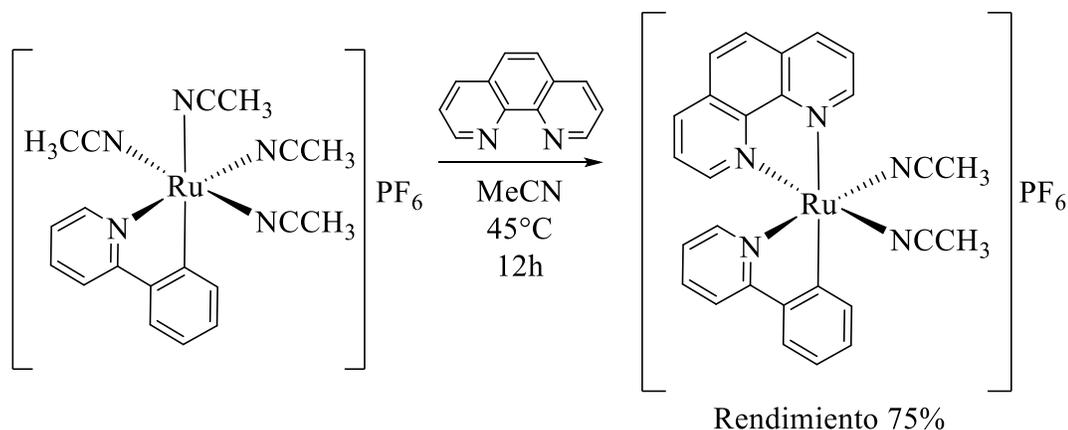


**Esquema 11.** Síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$

#### 5.4.3. Síntesis del complejo *cis*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ , (1)

La síntesis se realizó de acuerdo con la literatura [68]. En un tubo de Schlenk con barra magnética y después de realizar dos ciclos de vacío y nitrógeno, se agregó bajo flujo de nitrógeno 1.0 g (1.77 mmoles) del complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ , 0.320 g (1.77 mmoles) de 1,10-fenantrolina (phen) y 30 mL de acetonitrilo seco. Posteriormente se calentó a 45°C por 12 horas bajo agitación.

Una vez finalizada la reacción, se evaporó el acetonitrilo al vacío, y se purificó en una columna empacada con alumina 90 neutra con diclorometano como eluyente. Se colectó la primera fracción (color rojo oscuro) y se volvió a evaporar hasta sequedad. Se llevó a cabo una cristalización por la técnica de difusión líquido-líquido empleando diclorometano y hexano. Se obtuvieron cristales de color rojo oscuros que pesaron 0.87 g arrojando un rendimiento del 75 % (ver esquema 12).

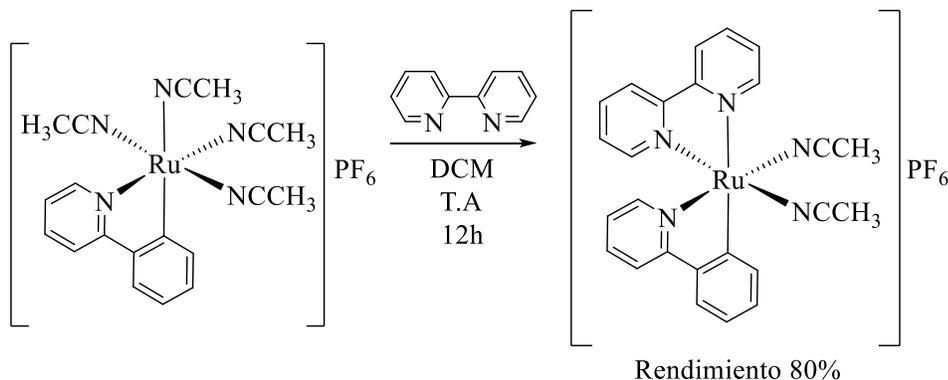


**Esquema 12.** Síntesis del complejo *cis*- $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ , (1)

#### 5.4.4. Síntesis del complejo *cis*-[Ru(phpy)(bipy)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, (2)

La síntesis se realizó de acuerdo con la literatura [68]. En un tubo de Schlenk con barra magnética y después de realizar dos ciclos de vacío y nitrógeno, bajo flujo de nitrógeno 1.0 g (1.77 mmoles) del complejo [Ru(phpy)(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>, 0.276 g (1.77 mmoles) de 2,2'-bipiridina (bipy) y 20 mL de diclorometano seco. Posteriormente se agitó a temperatura ambiente por 12 horas bajo agitación.

Una vez finalizada la reacción, se evaporó el disolvente al vacío, y se purificó en una columna empacada con alumina 90 neutra con diclorometano como eluyente. Se colectó la primera fracción (color rojo oscuro) y evaporó hasta sequedad. Se cristalizó por la técnica de difusión liquido-liquido empleando diclorometano y hexano. Se obtuvieron cristales rojo oscuros que pesaron 0.904 g arrojando un rendimiento del 80 % (ver esquema 13).



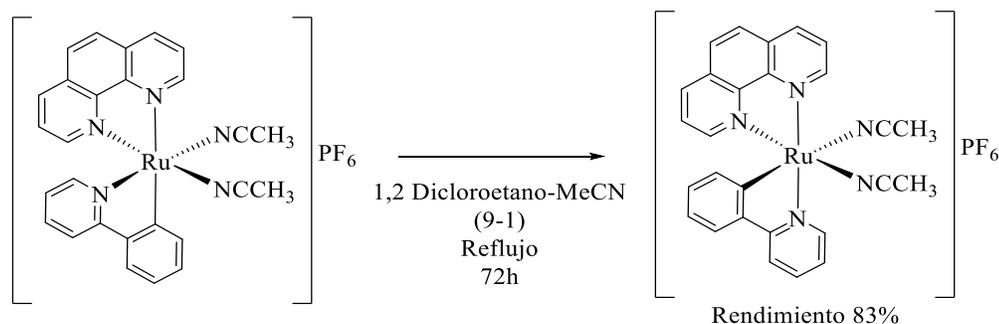
Esquema 13. Síntesis del complejo *cis*-[Ru(phpy)(bipy)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, (2)

#### 5.4.5. Síntesis del complejo *trans*-[Ru(phen)(phpy)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, (3)

El procedimiento para la preparación de este complejo se obtuvo de la literatura [69]. En un tubo de Schlenk después de realizar dos ciclos de vacío y nitrógeno, bajo flujo de nitrógeno se agregó 1.0 g (1.51 mmoles) del complejo **2**. Luego se adicionó una mezcla de 1,2-dicloroetano: acetonitrilo (9:1) secos. Posteriormente se procedió a calentar la reacción a la temperatura de reflujo durante 72 horas en agitación constante.

Concluido el tiempo de reacción, se evaporó la mezcla de disolventes al vacío y luego el compuesto fue purificado en una columna empacada con alumina 90 neutra, utilizando diclorometano como eluyente. La primera fracción (color violeta) se colectó y se evaporó el disolvente al vacío hasta

sequedad. Posteriormente se le adicionó 30 mL de éter dietílico, se agitó bajo atmosfera de nitrógeno y luego se filtró al vacío. Se obtuvo un sólido de color rojo claro cuyo peso fue de 0.83 g con un rendimiento del 83 % (ver esquema 14).

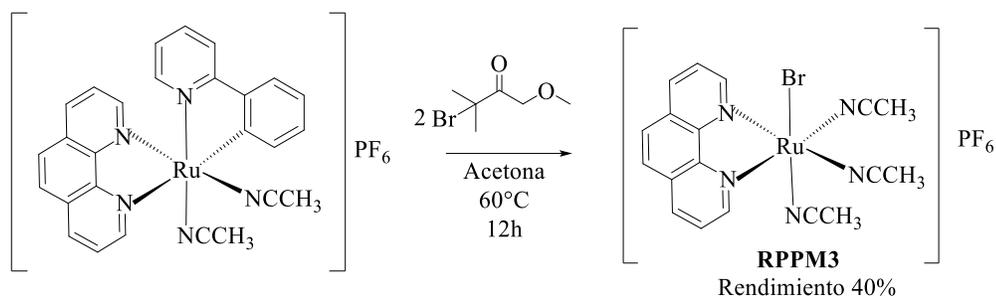


**Esquema 14.** Síntesis del complejo (3).

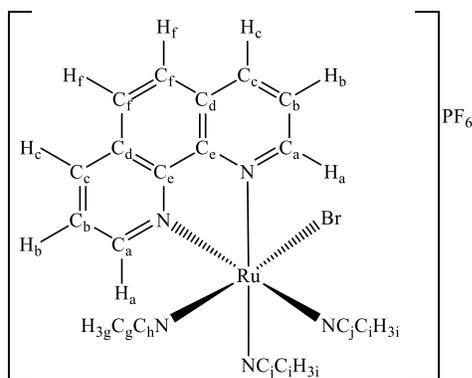
#### 5.4.6. Síntesis y caracterización del complejo [RuBr(phen)(MeCN)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>, (RuPPM3)

En un tubo de Schlenk purgado con nitrógeno se adicionó 100 mg (0.15 mmol) de **1**, 59 mg (0.3 mmol) de EBiB y 5 mL de acetona seca. Se desgasificó la mezcla sumergiéndola en nitrógeno líquido con vacío, luego se dejó descongelar el disolvente para liberar los gases. Este procedimiento se realizó tres veces. Posteriormente la mezcla se purgó con nitrógeno y se llevó a la temperatura de reflujo de la acetona por 12 horas (ver esquema 15).

Pasado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente y posteriormente el complejo fue purificado en una columna empacada con alúmina 90 neutra, se utilizó una mezcla diclorometano-acetonitrilo (10:1) como eluyente para separar el exceso de EBiB del compuesto de interés. Posteriormente se cambió el eluyente a acetonitrilo y se obtuvo una segunda fracción (color amarillo claro) a la cual se le evaporó el disolvente hasta sequedad. Se llevó a cabo una cristalización por la técnica de difusión líquido-líquido empleando diclorometano y hexano. Se obtuvieron cristales amarillos con peso 39.54 mg y cuyo rendimiento fue del 40 %.


**Esquema 15.** Síntesis del complejo **RPPM3**

A continuación, se muestran los datos espectrocópicos del complejo **RPPM3**. Las etiquetas de los átomos para la asignación de los desplazamientos químicos tanto de  $^1\text{H}$  RMN como de  $^{13}\text{C}$  RMN se muestran en la siguiente imagen:



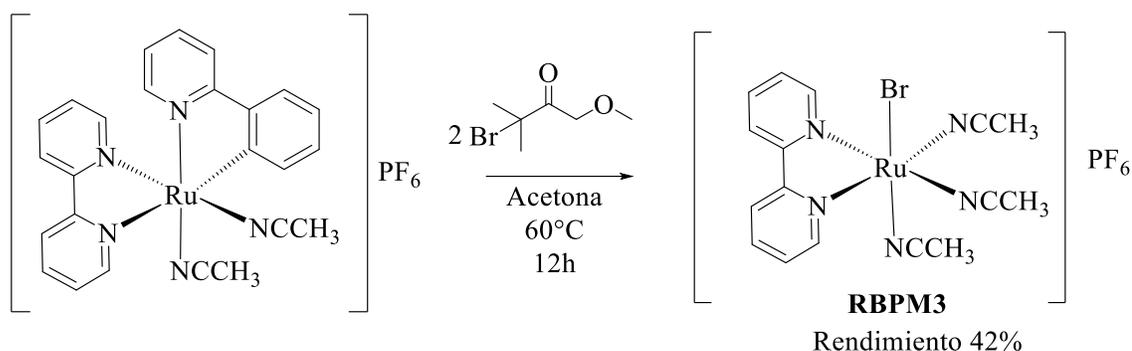
Análisis elemental calc.  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrF}_6\text{N PRu}$ ; C 34.35, H 2.68, N 9.81, experimental: C 34.10, H 2.72, N 9.92; IR-ATR,  $\nu$  CN 2281.24  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu$  P-F 834.38  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (Acetona- $d_6$ ) 9.65 ppm (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.26$  Hz)  $\text{H}_a$ ; 8.00 ppm (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.21$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.21$  Hz)  $\text{H}_b$ ; 8.68 ppm (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.22$  Hz)  $\text{H}_c$ , 8.24 ppm (s, 2H)  $\text{H}_f$ ; 2.19 ppm (s, 3H)  $\text{H}_{3g}$ ; 2.85 ppm (s, 6H)  $\text{H}_{3i}$ ;  $^{13}\text{C}$  RMN (Acetona- $d_6$ ) 155.2 ppm  $\text{C}_a$ , 128.2 ppm  $\text{C}_b$ ; 136.57 ppm  $\text{C}_c$ ; 130.89 ppm  $\text{C}_d$ ;

150.37 ppm  $\text{C}_e$ ; 125.76 ppm  $\text{C}_f$ ;  $\text{C}_g$  2.19 ppm;  $\text{C}_h$  124.10 ppm;  $\text{C}_i$  2.85 ppm;  $\text{C}_j$  126.89.

#### 5.4.7. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuBr}(\text{bipy})(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (RBPM3)

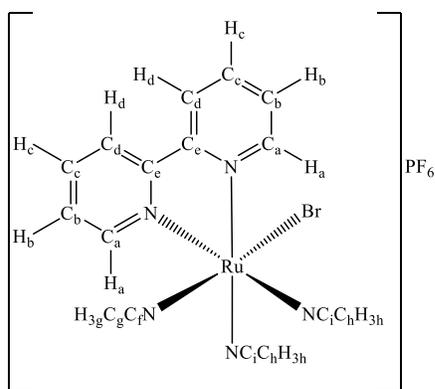
En un tubo de Schlenk purgado con nitrógeno se adicionó 100 mg (0.156 mmol) del complejo **2**, 61.36 mg (0.3 mmol) de EBiB y 5 mL de acetona seca. Se desgasificó la mezcla sumergiéndola en nitrógeno líquido con vacío, luego se dejó enfriar para liberar los gases. Este procedimiento se realizó tres veces. Una vez desgasificada la mezcla se purgó con nitrógeno y se llevó a la temperatura de reflujo de la acetona por 12 horas (ver esquema 15).

Pasado el tiempo de reacción se procedió a la purificación. En una columna empacada con alumina 90 neutra, se utilizó una mezcla diclorometano-acetonitrilo (10:1) como eluyente para separar el exceso de EBiB. Después se cambió el eluyente a acetonitrilo y se obtuvo una segunda fracción (color amarillo claro) a la cual se le evaporó el disolvente hasta sequedad. Se llevó a cabo una cristalización por la técnica de difusión liquido-liquido empleando acetonitrilo y dietiléter. Se obtuvieron cristales amarillos con peso 41.6 mg y un rendimiento del 42 %.



**Esquema 16.** Síntesis del complejo **RBPM3**

A continuación, se muestran los datos espectrocópicos del complejo **RBPM3**. Las etiquetas de los átomos para la asignación de los desplazamientos químicos tanto de  $^1\text{H}$  RMN como de  $^{13}\text{C}$  RMN se muestran en la siguiente imagen:



Análisis elemental calc.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_5\text{PRu}$ ; C 31.75, H 2.83, N 11.57, experimental: C 31.84, H 2.50, N 11.16; IR-ATRv CN  $2282.84\text{ cm}^{-1}$  y  $2271.51\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu$  P-F  $831.28\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{MeCN-}d_3$ ) 9.21 ppm (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.65\text{ Hz}$ )  $\text{H}_a$ ; 7.58 ppm (td, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.27\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.65\text{ Hz}$ )  $\text{H}_b$ ; 8.00 ppm (td, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.00\text{ Hz}$ )  $\text{H}_c$ ; 8.32 ppm (dt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.00\text{ Hz}$ )  $\text{H}_d$ ; 2.44 ppm (s, 3H)  $\text{H}_{3g}$ ; 2.76 ppm (s, 6H)  $\text{H}_{3h}$ ;  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{MeCN-}d_3$ ) 154.8 ppm  $\text{C}_a$ , 126.8 ppm  $\text{C}_b$ ; 137.9 ppm  $\text{C}_c$ ; 123.7 ppm  $\text{C}_d$ ; 159.9 ppm  $\text{C}_e$ ;  $\text{C}_g$  4.16 ppm;  $\text{C}_f$  129.98 ppm;  $\text{C}_h$  2.76 ppm;  $\text{C}_i$  126.49 ppm.

## 5.5. SÍNTESIS DE INTERMEDIARIOS DE LA REACCIÓN ATRP

### 5.5.1. Influencia del disolvente en la formación de intermediarios reactivos

En un tubo de resonancia con válvula Young se adicionó 20 mg del complejo **1** y se disolvió en 0.5 mL de diferentes disolventes deuterados (cloroformo, metanol, acetonitrilo y acetona). Posteriormente se burbujeó con nitrógeno durante un minuto y se irradió con luz blanca con una lámpara de fibra óptica DC-Regulated de Cole-Parmer, con una intensidad del bulbo de 150 W ( $\lambda$  de 400 a 750 nm) y auto soporte tubular flexible con lente para enfocar la radiación. Para la prueba con temperatura, en un tubo de resonancia con válvula Young se adicionó 20 mg del complejo **1** y se disolvió en 0.5 mL de acetona deuterada, el tubo se sumergió en un baño de aceite precalentado a 60 °C.

### 5.5.2. Influencia del monómero en la formación de intermediarios reactivos de la reacción ATRP

Para probar la influencia de los monómeros en la formación de intermediarios se llevó a cabo el siguiente procedimiento: Para el caso del metacrilato de metilo, en un tubo de resonancia con válvula Young con flujo constante de nitrógeno, se adicionó 20 mg del complejo **1**, 5 equivalentes de la olefina (estireno, 4 *tert*-butilestireno o metacrilato de metilo) y 0.5 mL de acetona deuterada (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. Posteriormente se burbujeó con nitrógeno y se irradió con luz blanca durante 3 h. Pasado el tiempo de reacción se obtuvo el espectro <sup>1</sup>H RMN de cada una de las disoluciones.

## 5.6. POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO EMPLEANDO **1**, **3** Y RPPM3 COMO CATALIZADORES

Las reacciones de polimerización de estireno se llevaron a cabo con las siguientes condiciones: Se empleó EBiB como iniciador y el mismo monómero como disolvente. La relación molar para estas reacciones fue de [Monómero]<sub>0</sub>/[Ru<sup>II</sup>]/[EBiB]<sub>0</sub>: 400/1/1, bajo atmosfera de nitrógeno como está reportado en la literatura [70].

Las polimerizaciones fueron realizadas con el siguiente procedimiento: en primer lugar, se añadió una cantidad correspondiente de cada complejo, 24.81 mg (0.0358 mmol) para la síntesis de poliestireno (PSt); en el caso de los complejos **1** y **3**; y 23.6 mg de RPPM3; en un tubo de Schlenk con agitador magnético y purgado con nitrógeno. Se adicionó 0.2 mL de n-decano como estándar interno (para llevar a cabo los estudios cinéticos por cromatografía de gases), 2 mL de estireno

destilado y 0.2 mL (DMF) para homogenizar la disolución. Se desgasificó la mezcla sumergiéndola en nitrógeno líquido con vacío, luego se dejó alcanzar la temperatura ambiente para liberar los gases. Este procedimiento se realizó tres veces. Finalmente, con una jeringa se adicionó 11.0  $\mu\text{L}$  (0.0358 mmol) de EBiB.

Para medir la polidispersidad de los polímeros obtenidos, se tomaron muestras cada hora durante 6 horas; se evaporó el disolvente. Posteriormente se disolvió el polímero resultante en THF y se filtró la solución. En el caso del estudio cinético de las reacciones de polimerización, se tomaron muestras cada hora durante 6 horas empleando una jeringa previamente purgada con nitrógeno.

## 6. ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN ATRP: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

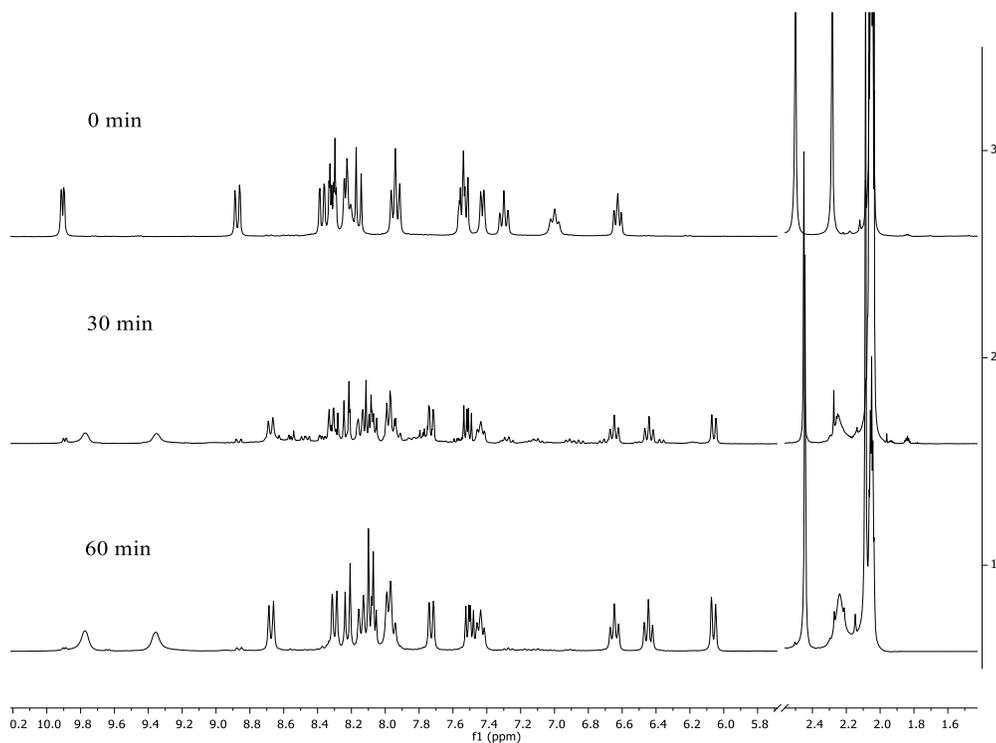
### 6.1. SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO(II)

Se sintetizaron los complejos (1), (2) [68] y (3) [69] con la metodología reportada en la literatura.

#### 6.1.1. Efecto del disolvente en la formación de intermediarios reactivos

Para estudiar el efecto del disolvente sobre la estructura de los complejos ciclotalados de rutenio, el complejo 1 fue disuelto en diferentes disolventes deuterados: cloroformo, metanol, acetonitrilo y acetona y posteriormente irradiado con luz blanca. En cloroformo y metanol deuterados ocurrió la descomposición del complejo cuyos productos no fueron identificables y en acetonitrilo deuterado no ocurrió reacción. El disolvente que mostró un resultado interesante fue la acetona deuterada debido a que se pudo identificar de manera clara la formación de un nuevo compuesto.

En la figura 1 se muestra los espectros  $^1\text{H}$  RMN tomados a 0, 30 y 60 minutos de irradiación en acetona deuterada como disolvente.

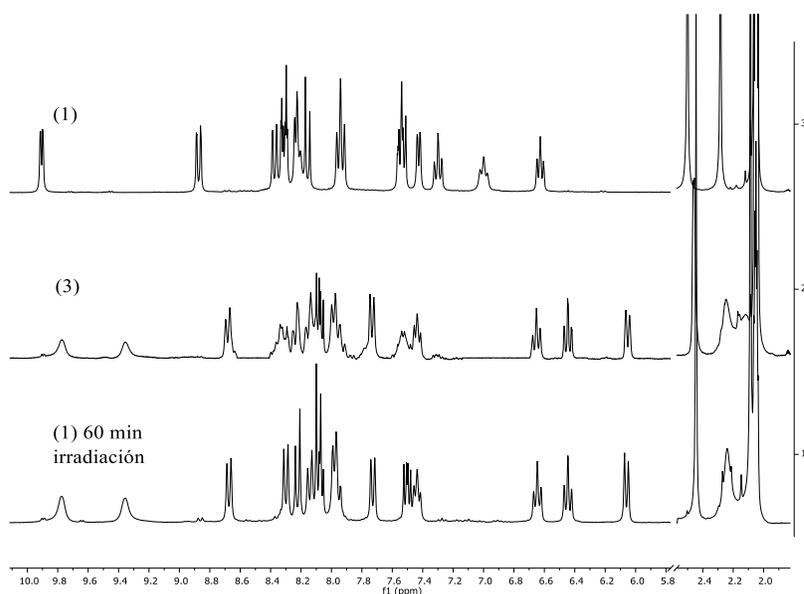


**Figura 1.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del complejo 1 a 0, 30 y 60 minutos de irradiación con luz blanca por en acetona deuterada como disolvente

A media hora de iniciada la irradiación, se nota claramente que empiezan a desaparecer las señales del compuesto de partida con el paso del tiempo. Después de 60 minutos de reacción, se muestra la desaparición total de las señales del complejo **1** y la formación de un nuevo compuesto. Las señales en este espectro integraron para el mismo número de protones que el compuesto de partida (22 protones).

El espectro mostrado anteriormente ya había sido publicado por Vargas N. *et. al* [7]. La conclusión a la que habían llegado en este artículo consistía en que ocurría una solvólisis inducida fotoquímicamente de uno de los ligantes acetonitrilos y que la señal que aparece en 2.09 ppm se debía a un acetonitrilo descoordinado o libre, pero no se mencionó una posible isomerización del complejo **1** al **3**. Es muy probable que exista la descoordinación de un ligante acetonitrilo y la formación de un intermediario estabilizado por la acetona y, posteriormente, volverse a coordinar el acetonitrilo libre en posición *trans* al fragmento ciclometalado. Sin embargo, este intermediario no podría ser observado por  $^1\text{H}$  RMN debido a que el acetonitrilo libre se coordinaría rápidamente al rutenio para formar el complejo **3**.

Se tomó un espectro  $^1\text{H}$  NMR del complejo **3** en acetona deuterada y se comparó con el espectro del complejo **1** irradiado a 60 minutos (ver figura 2).



**Figura 2.** Espectros  $^1\text{H}$  NMR de los complejos **1**, **3** y del complejo **1** después de ser irradiado por 60 minutos en acetona deuterada como disolvente.

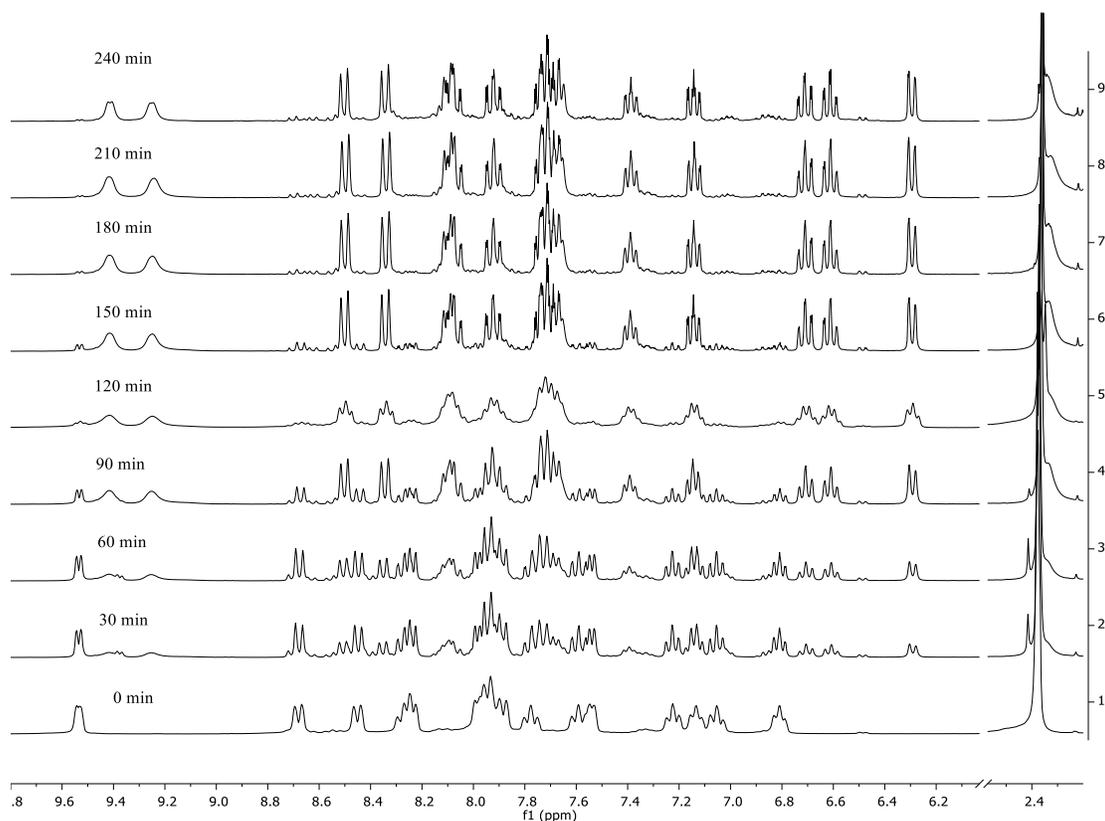
Los desplazamientos químicos en los espectros  $^1\text{H}$  NMR del complejo **3** y del **1** irradiado a 60 minutos son idénticos, evidenciando en primera estancia, la isomerización del complejo **1** al **3**.

Para llevar a cabo la reacción con calentamiento, el tubo para resonancia magnética nuclear se calentó a 60 °C y también se monitoreó la reacción a 60 minutos y 120 minutos de calentamiento. Sin embargo, la reacción de isomerización era más lenta así que se siguió calentando hasta completar 1440 minutos. Pasado el tiempo de reacción, desaparecieron las señales del complejo de partida y el espectro final fue idéntico al mostrado en la figura 1 a 60 minutos de irradiación. Por lo tanto, se puede inferir que para ambas condiciones de reacción existe la formación del complejo **3**.

Le Lagadec, Pfeffer, Alexandrova *et.al* reportaron la isomerización del complejo **1** al **3** tanto en calentamiento como irradiando con luz UV en acetona [69]. Sin embargo, en las condiciones de reacción descritas en este inciso, la isomerización se llevó a cabo de manera óptima, más limpia y en menos tiempo.

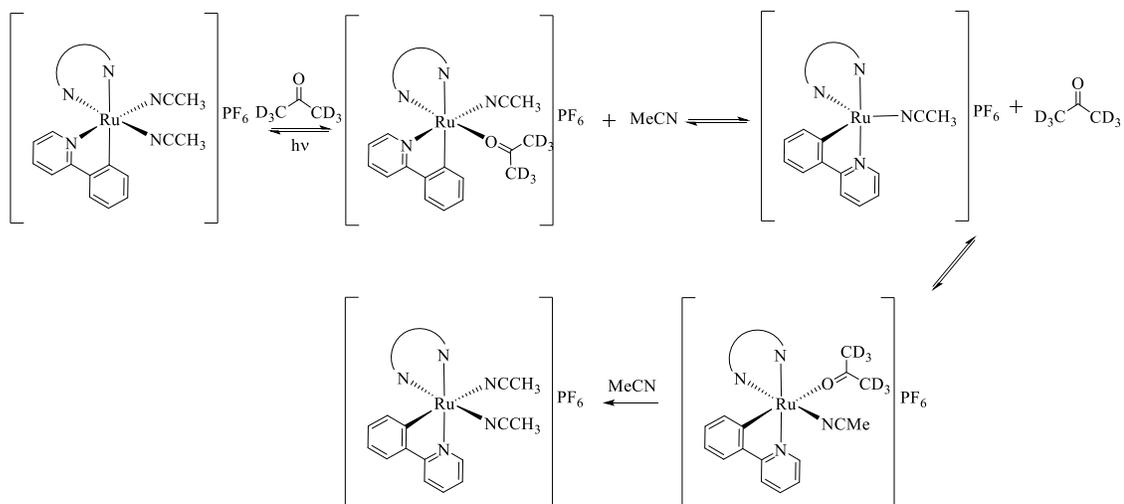
El complejo **2** también fue irradiado en acetona deuterada y se siguió su evolución por  $^1\text{H}$  RMN a 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos de reacción (ver esquema 18). A 240 minutos de irradiación hubo desaparición de las señales del complejo **2** y las señales nuevas integraron para el mismo número de protones que el complejo de partida. Esto indica que también se lleva a cabo la isomerización del *cis*-[Ru(phpy)(bipy)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> al *trans*-[Ru(phpy)(bipy)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

Sin embargo, la reacción isomerización es más lenta que la sufrida por el complejo **1** en estas condiciones. Esto puede explicar la menor actividad de este complejo en la reacción de ATRP con diferentes monómeros en comparación con el complejo **1** [7]. Además, la activación lenta del complejo influye en que la reacción con el iniciador de la polimerización ATRP no sea rápida ni homogénea, y como consecuencia, ejerce un menor control de la polidispersidad de los polímeros obtenidos con este complejo.



**Figura 3.** Estudio cinético de la isomerización de *cis*-[Ru(phpy)(bipy)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> al *trans*-[Ru(phpy)(bipy)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> en acetona deuterada como disolvente.

En el esquema 17 se muestra el posible mecanismo de isomerización de ambos compuestos ciclometalados en acetona deuterada como disolvente.



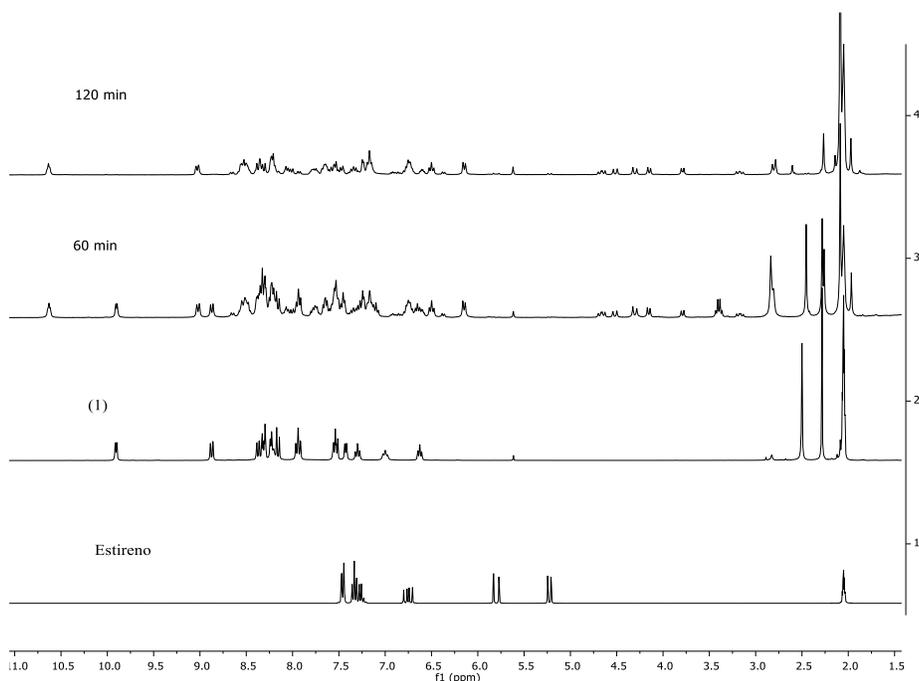
**Esquema 17.** Mecanismo general de isomerización de los complejos ciclometalados de rutenio del *cis* al *trans* (N-N= bipy o phen).

## 6.1.2. Efecto del monómero en la formación de intermediarios reactivos

### 6.1.2.1. Reacción entre el complejo 1 y estireno

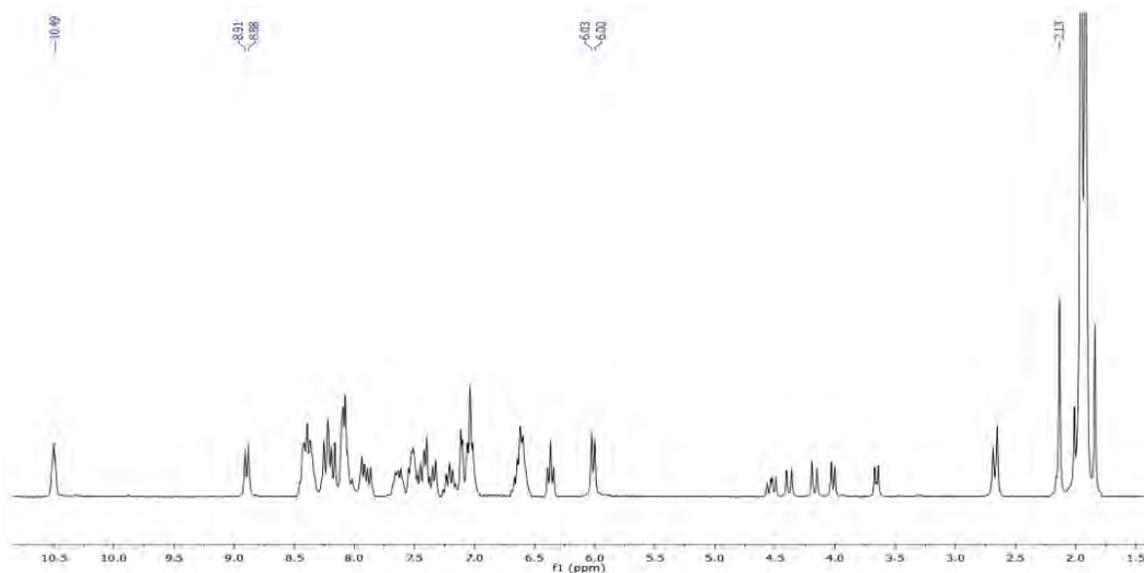
Con base en los resultados anteriores, el complejo **1** fue disuelto en acetona deuterada pero ahora adicionando estireno e irradiado con luz blanca, para observar si con esta olefina podría ocurrir alguna interacción o la formación de algún intermediario.

La reacción en un principio se monitoreó por  $^1\text{H}$  RMN en acetona deuterada como disolvente durante 1 y 2 horas. Los experimentos mostraban una disminución de las señales del complejo de partida. Sin embargo, las señales del estireno apantallaban a las señales de los ligantes fenilpiridina y fenantrolina por lo que se decidió hacer dos experimentos paralelos, a 1 hora y 2 horas de irradiación, empleando acetona seca como disolvente. Una vez transcurrido el tiempo para cada reacción, se evaporó al vacío tanto el disolvente como la olefina y se tomó un  $^1\text{H}$  RMN en acetona deuterada al sólido obtenido. Los datos arrojaron que a una hora de reacción hubo aparición de nuevas señales, pero seguían presente las señales del complejo **1** casi en proporción 50:50. Después de dos horas de irradiación el compuesto de partida desapareció y se formó el intermediario (**IA**) (ver figura 4).



**Figura 4.**  $^1\text{H}$  RMN de estireno, complejo **1**, reacción entre el complejo **1** y estireno a 60 y 120 minutos de irradiación en acetona deuterada.

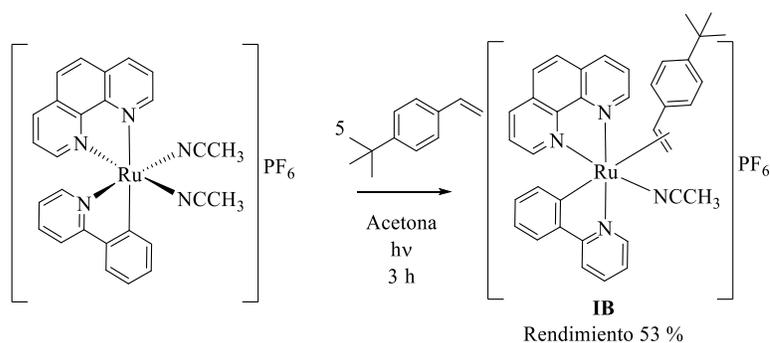
Se preparó una mayor cantidad del compuesto **IA**, a partir de 100 mg del complejo **1**, se intentó purificar a través de una columna empacada con alúmina y utilizando diclorometrano como eluyente bajo atmosfera de nitrógeno. Se colectó la primera fracción de color rojo oscuro y se evaporó el disolvente al vacío. Se obtuvo un sólido rojo claro cuyo peso fue 35 mg. En un tubo con válvula Young, llevó a cabo el espectro de  $^1\text{H}$  RMN en acetona deuterada (ver figura 5). Sin embargo, el intento por obtener el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN no se pudo ser posible debido a que el compuesto empieza a descomponerse en la disolución.



**Figura 5.**  $^1\text{H}$  RMN del intermediario **IA** en acetona deuterada como disolvente

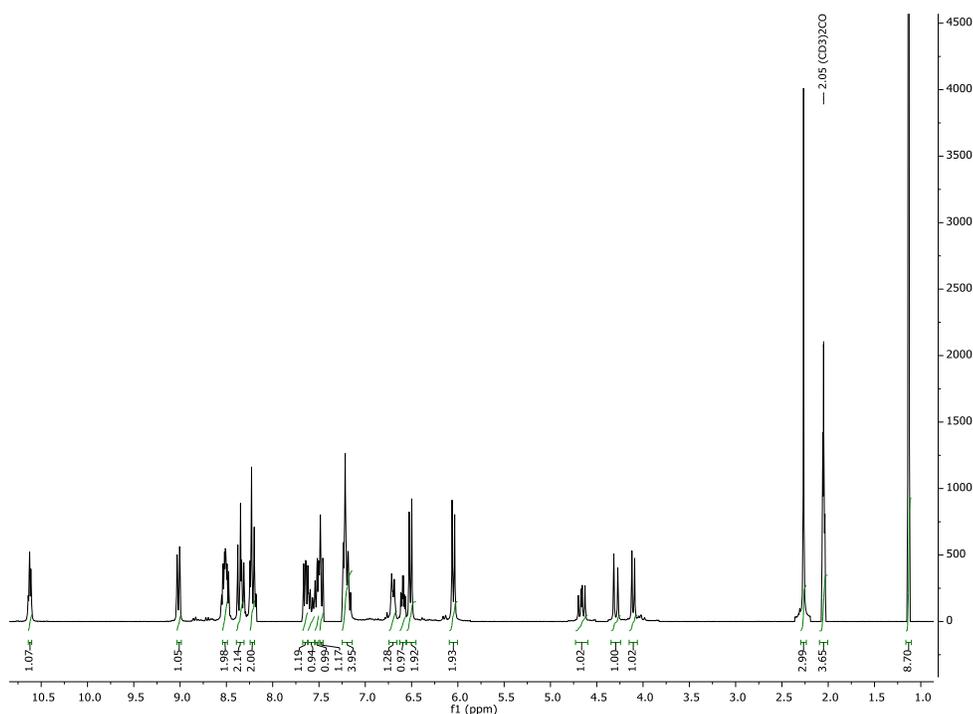
#### **6.1.2.2. Reacción entre el complejo **1** y 4-*tert*-butilestireno**

Se llevó a cabo el procedimiento descrito anteriormente, pero esta vez se empleó 4-*tert*-butilestireno. Se esperaba que, al tener un grupo donador de densidad electrónica, este ayudaría a que se fortaleciera la coordinación de la olefina al metal y se lograría el aislamiento del intermediario formado. Después de tres horas de reacción se evaporó la acetona y se purificó el compuesto a través de una columna empacada con alúmina y utilizando diclorometrano como eluyente bajo atmosfera de nitrógeno. Se evaporó el disolvente hasta un volumen aproximado de 1 mL, se le adicionó 20 mL de dietiléter y se filtró al vacío. Se obtuvo un sólido amarillo claro cuyo peso fue 63.16 mg con un rendimiento del 53% (ver esquema 18).



### Esquema 18. Síntesis de IB

Se realizaron los experimentos de  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, DEPT-135 y HSQC en acetona deuterada como disolvente para determinar si se llevó a cabo la coordinación del 4-*tert*-butilestireno. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN arrojó señales que integraban para el mismo número de protones que la molécula propuesta en el esquema 18. A 1.13 ppm se observa un singulete que integra para 9 protones que se atribuye al grupo *tert*-butilo y a 2.27 ppm aparece otro singulete que integra para 3 protones que podría pertenecer a un ligante acetonitrilo (ver figura 6).



**Figura 6.**  $^1\text{H}$  RMN del intermediario **IB** en acetona deuterada como disolvente

La comparación entre los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de **IB** y del 4-*tert*-butilestireno mostrados en la figura 7 muestran un desplazamiento a campo alto de los protones de la olefina en el complejo

(entre 4.0 ppm y 4.5 ppm) con respecto a los protones de la olefina del ligante libre (entre 5 ppm y 7 ppm).

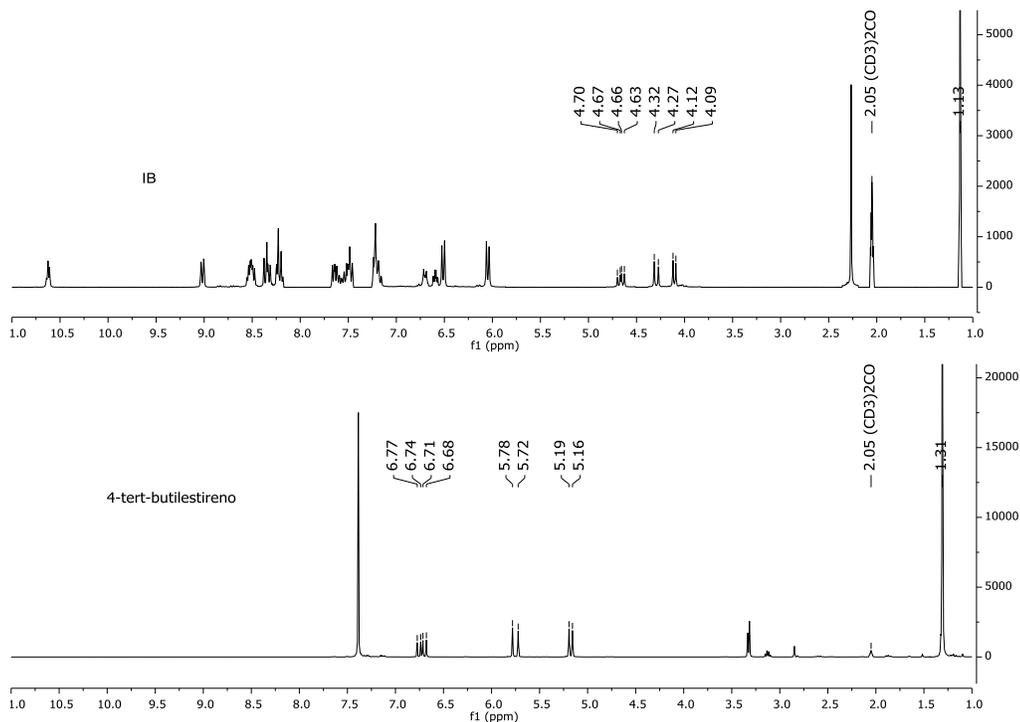


Figura 7. Espectros de  $^1\text{H}$  RMN de **IB** y 4-*tert*-butilestireno en acetona deuterada como disolvente

Sin embargo, las señales que aparecen desde 4.05 hasta los 4.75 ppm confirman que la olefina está coordinada  $\eta^2$ , esto debido a que conserva la naturaleza del doble enlace evidenciado en las constantes de acoplamiento  $^3J$  (ver figura 8). El protón H1 que se encuentra a 4.66 ppm contiene dos constantes de acoplamiento  $^3J$ : 8.86 Hz con respecto a H2 (4.11 ppm) debido a que están en posición *Z* y 12.85 Hz con respecto a H3 (4.29 ppm) por su posición *E*.

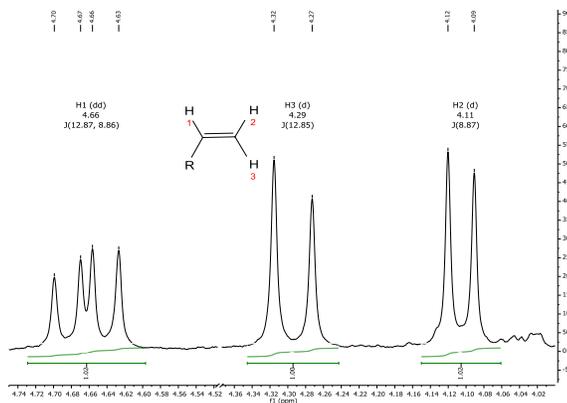
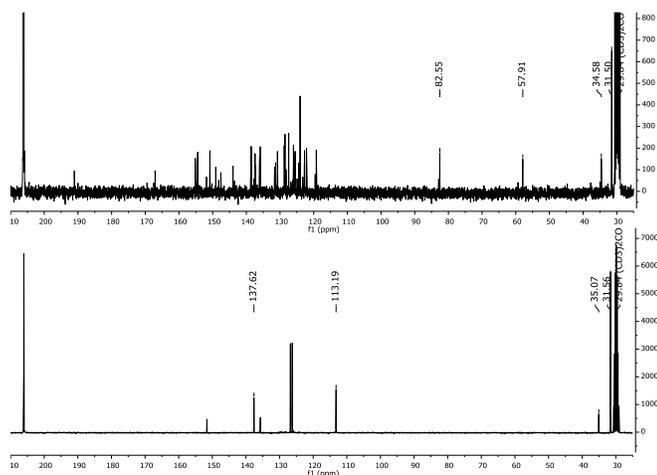


Figura 8. Ampliación entre 4.75 ppm y 4.0 ppm del espectro anterior

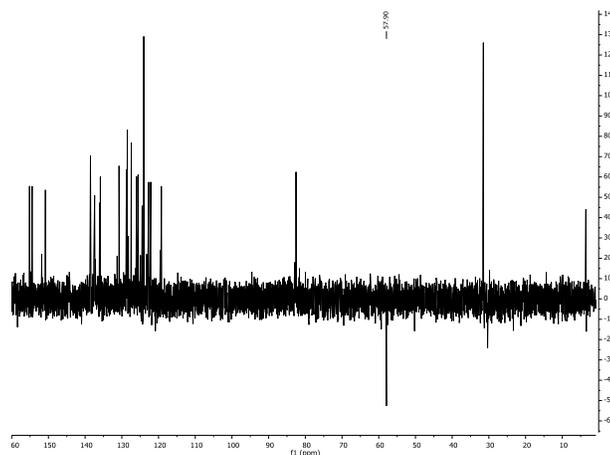
De igual manera, la comparación entre los espectros  $^{13}\text{C}$  RMN de IB y 4-*tert*-butilestireno mostrados en la figura 9 muestran un desplazamiento a campo alto de los carbonos de la olefina en el complejo (82.55 ppm y 57.91 ppm) con respecto al ligante libre (137.62 ppm y 113.19 ppm).



**Figura 9.** Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN de IB y 4-*tert*-butilestireno en acetona deuterada como disolvente

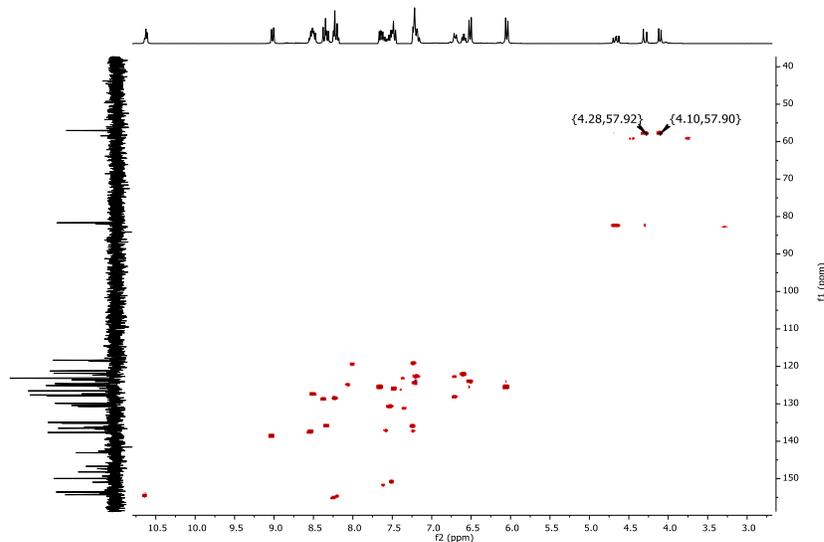
El cambio tan evidente de los desplazamientos químicos tanto de los protones como de los carbonos de la olefina se puede atribuir del 4-*tert*-butilestireno coordinado sufre una retrodonación de densidad electrónica desde los orbitales  $\pi$  del rutenio a los orbitales  $\pi^*$  de la olefina.

Otra evidencia de la presencia del doble enlace es la arrojada por el espectro de DEPT-135, puesto que aparece una señal negativa a 57.90 ppm perteneciente a un  $\text{CH}_2$  (ver figura 10).



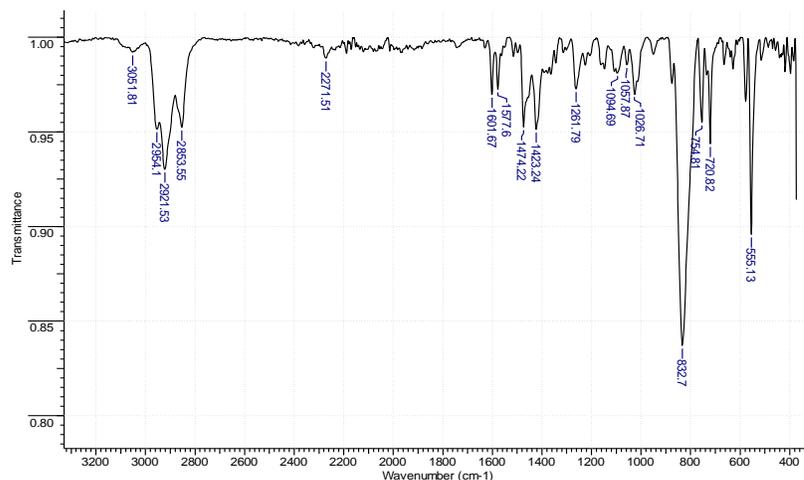
**Figura 10.** DEPT-135 del intermediario IB en acetona deuterada como disolvente

En el espectro de HSQC (ver figura 11) el carbono a 57.90 ppm que está en fase negativa en el DEPT-135 está enlazado a los protones H2 y H3 lo que sugiere que esta señal corresponde al carbono terminal de la olefina.



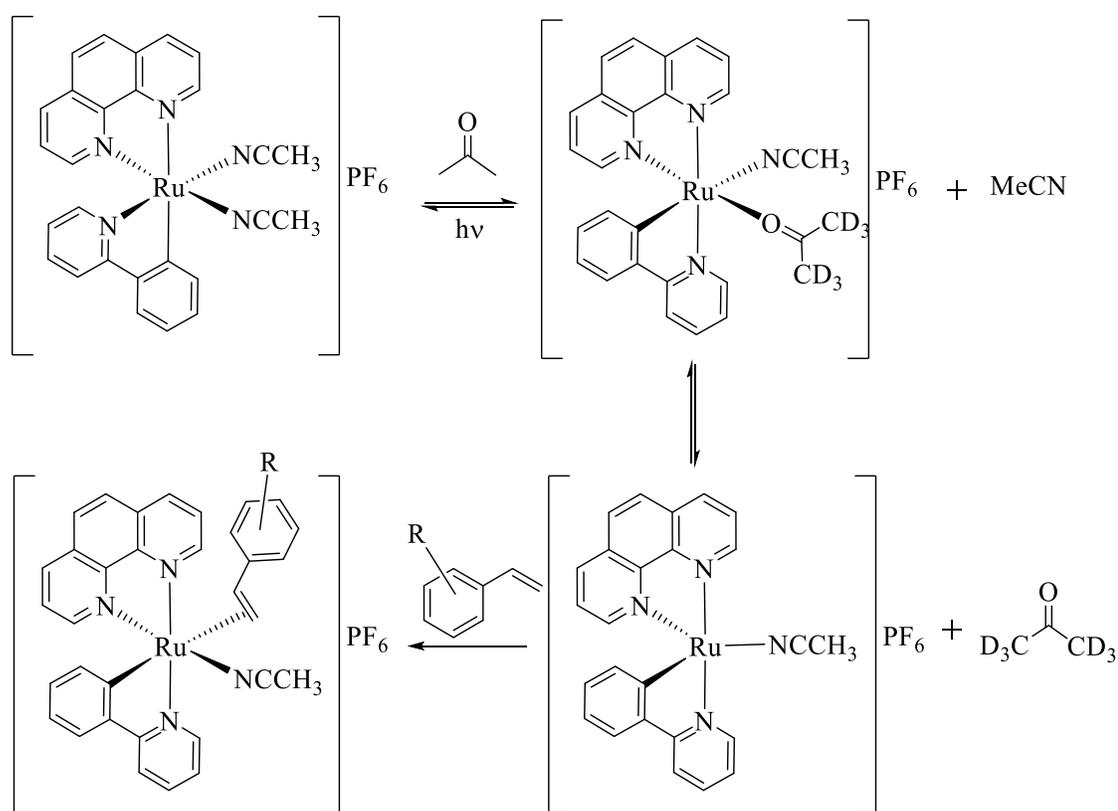
**Figura 11.** HSQC del intermediario **IB** en acetona deuterada como disolvente

Se tomó un espectro IR de **IB** en sólido (ver figura 12) y se observó los modos normales de vibración correspondientes al estiramiento P-F a  $832.70\text{ cm}^{-1}$  y estiramiento carbono triple enlace nitrógeno -CN a  $2271.51\text{ cm}^{-1}$  lo que evidencia que el compuesto mantiene su carácter catiónico al conservar el anión hexafluorofosfato  $\text{PF}_6^-$  y que contiene un ligante acetonitrilo como se observó en el  $^1\text{H}$  RMN mostrado en la figura 7.



**Figura 12.** FT-IR del intermediario **IB**

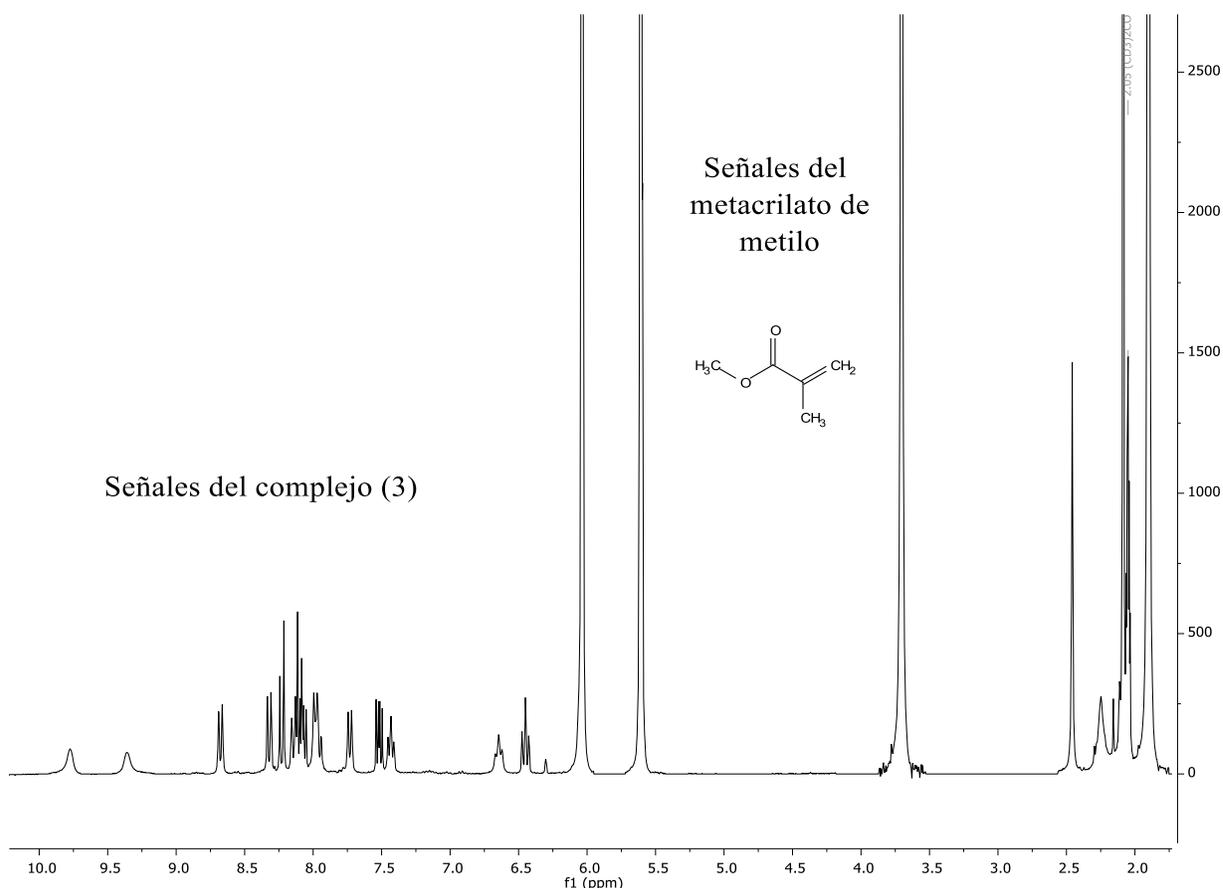
Lo anterior señala que posiblemente el estireno se coordinó por el doble enlace de la olefina. Sin embargo, todavía es incierto en qué posición se coordina el estireno o si existe una previa isomerización del complejo **1** al **3**. En el esquema 19 se propone un mecanismo de reacción general para la formación de los compuestos **IA** e **IB**, el cual consiste, en primer lugar, en la descoordinación de un ligante acetonitrilo y la coordinación de una molécula de acetona; seguida de la formación de un complejo insaturado de  $16 e^-$  y la posterior coordinación de una molécula de estireno en posición *trans* al enlace C-Ru, puesto que sería lo más factible debido a que el carbono es un fuerte donador  $\sigma$  comparado con los nitrógenos coordinados y la olefina un buen aceptor  $\pi$ , lo que proporcionaría una mayor estabilidad del sistema.



**Esquema 19.** Mecanismo de formación de **IA** e **IB**

### 6.1.2.3. Ensayo con el monómero metacrilato de metilo

Debido al resultado anterior, se decidió probar la misma reacción, pero con MMA. Sin embargo, después de irradiar por 3 horas, ocurrió solamente la isomerización del complejo **1** al **3** y no hubo formación de un nuevo compuesto (ver figura 13).

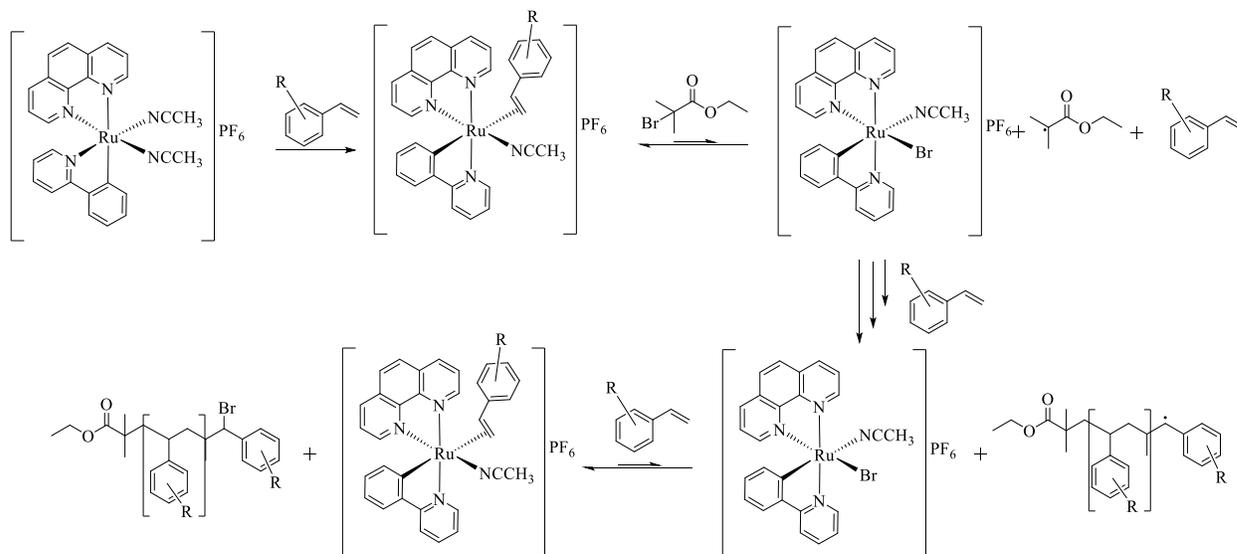


**Figura 13.**  $^1\text{H}$  RMN de la reacción entre el complejo **1** y metacrilato de metilo en acetona deuterada como disolvente

La razón por la cual el metacrilato de metilo no se comporta del mismo modo que el estireno se debe a la disponibilidad de la densidad electrónica de la olefina, es decir, en el MMA la insaturación se encuentra adyacente a un grupo electrotractor como es el carbonilo, mientras que en el caso del estireno en doble enlace está adyacente a un fenilo rico en densidad electrónica y esto favorecería la coordinación de la olefina al centro metálico.

Los resultados mostrados en este inciso pueden indicar por qué los compuestos ciclometalados de rutenio ejercen un mayor control de la polidispersidad en las polimerizaciones de estireno con respecto a otros monómeros. El estireno se encuentra en alta concentración en el sistema y se coordina al catalizador cuando se forman vacantes de coordinación. Lo anterior disminuye el tiempo de la formación del catalizador activo lo que permitiría al metal oxidarse y reducirse con mayor frecuencia generando un mayor control en el paso de adición de dicho monómero. En el esquema 20 se observa el posible mecanismo de la interacción del estireno con el complejo organometálico, en el cual se propone la isomerización del fragmento organometálico que en un

principio está en posición *cis* con respecto a un nitrógeno de la fenantrolina y posteriormente se coordina la olefina en posición *trans* al enlace carbono metal estabilizando la vacante de coordinación formada.



**Esquema 20.** Influencia y posible coordinación del estireno en su polimerización con los complejos ciclometalados de rutenio.

### 6.1.3. Reacción de los complejos ciclometalados de rutenio con el EBiB

#### 6.1.3.1. Reacción entre el complejo 1 y el EBiB, (RPPM3)

Posteriormente se hizo reaccionar el complejo 1 con EBiB empleando acetona como disolvente durante 12 horas en atmósfera de nitrógeno. Pasadas tres horas de reacción hubo un cambio de color de rojo oscuro a violeta, característico de la formación del complejo 3. A las 12 horas de calentamiento, la disolución se tornó de color amarillo. Una vez aislado y purificado por cromatografía en columna y cristalización, se obtuvieron cristales amarillos con un peso de 39.54 mg. En la figura 14 se muestra el espectro  $^1\text{H}$  RMN de los cristales obtenidos.

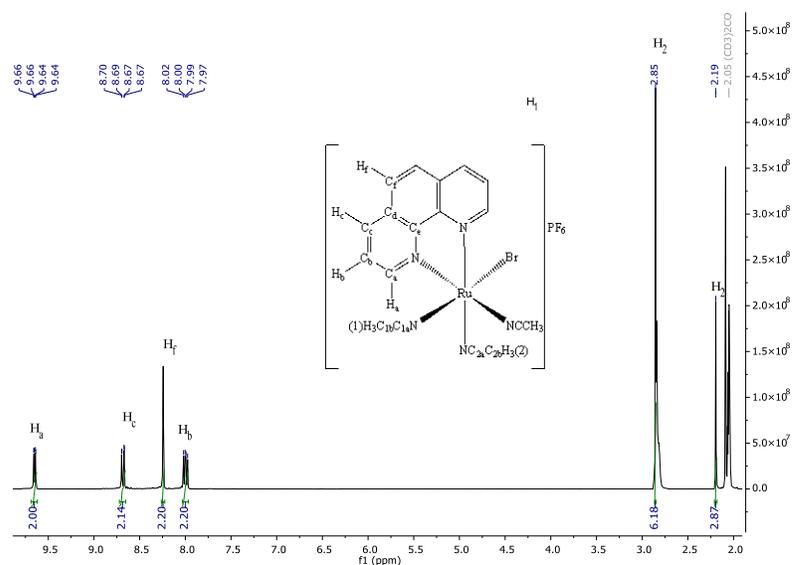


Figura 14.  $^1\text{H}$  RMN del compuesto RPPM3

La suma de las integrales de las señales muestra la presencia de 17 hidrógenos en el compuesto. En la zona alifática aparecen dos singuletes a 2.85 ppm y 2.19 ppm que integran para 6 y 3 protones respectivamente que pertenecen a los acetonitrilos coordinados. Analizando la zona aromática, se determinó que las señales integran para 8 protones (ver figura 15) y cuyos desdoblamientos corresponden a un ligante simétrico. De esta manera se concluyó que la fenantrolina continuaba coordinada y que hubo pérdida de la fenilpiridina.

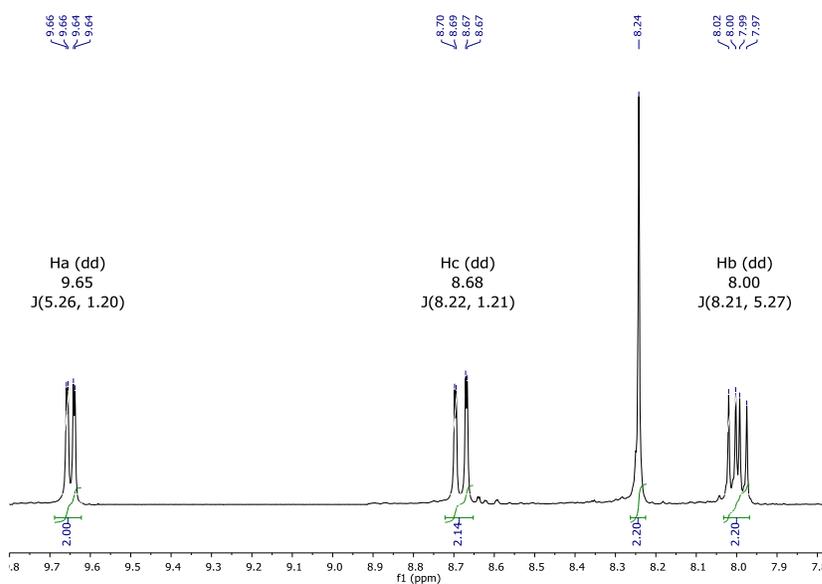
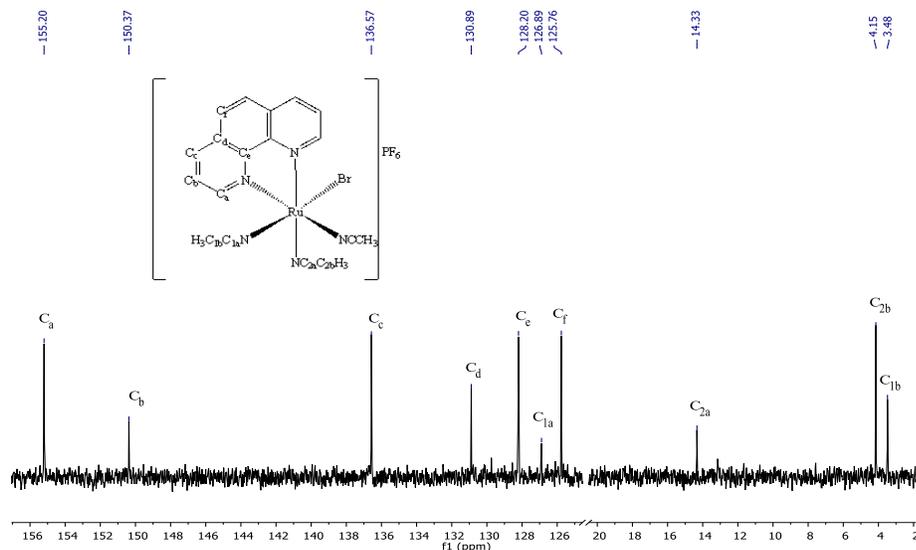


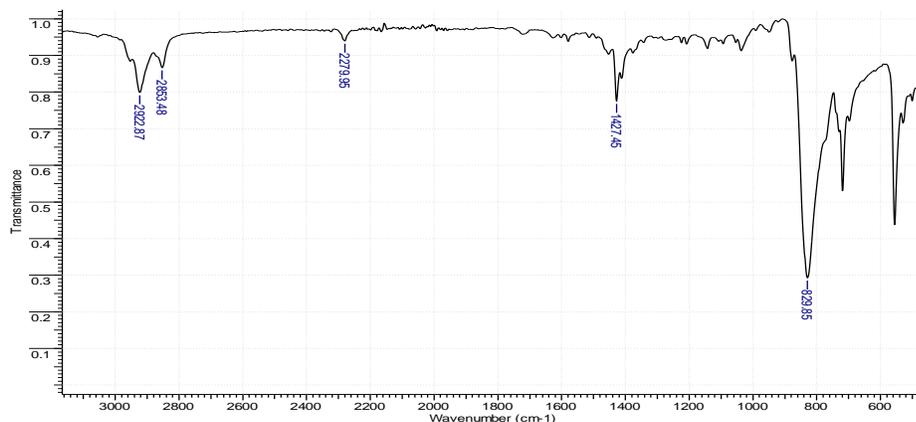
Figura 15. Ampliación del espectro anterior entre 7.8 ppm y 9.8 ppm

Un espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN arrojó más información acerca de la posible estructura del complejo **RBPM3**. Diez señales de carbono se observaron en el espectro, confirmando la pérdida de la fenilpiridina puesto que en la zona aromática aparecen 6 señales que corresponden a los carbonos de la fenantrolina (ver figura 16).



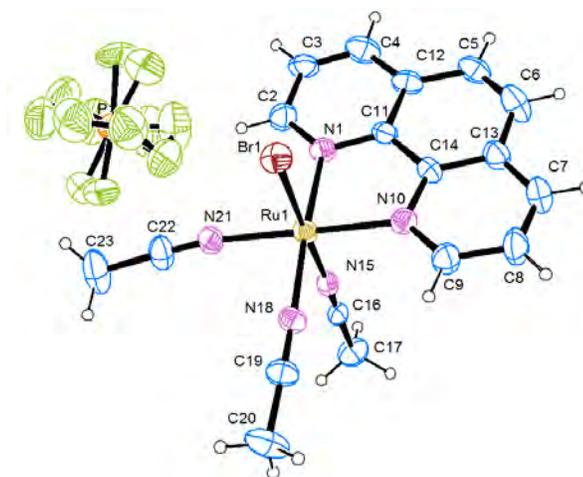
**Figura 16.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN complejo **RPPM3** en acetona deuterada como disolvente

Para determinar si el complejo conservaba el contraión hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ) se obtuvo el espectro de infrarrojo. En efecto, a  $834.38\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda ancha que corresponde al modo normal de vibración del estiramiento P-F que confirma que el complejo conserva su carácter catiónico. Además, una banda a  $2279.95\text{ cm}^{-1}$  característica del estiramiento CN del grupo nitrilo también se observó en el espectro, la cual corresponde a los ligantes acetonitrilos (ver figura 18).



**Figura 17.** Espectro IR del complejo **RPPM3**

El compuesto **RPPM3** fue cristalizado por la técnica de difusión liquido-liquido con la mezcla de disolventes diclorometano-hexano. La estructura fue determinada por la técnica de difracción de rayos X monocristal (ver figura 19).



**Figura 18.** Diagrama ORTEP del complejo **RPPM3** con los elipsoides al 50% de probabilidad

Según los datos obtenidos a partir de los estudios cristalográficos, el compuesto de coordinación presenta una geometría octaédrica distorsionada. Lo anterior puede atribuirse a un ángulo de mordida pequeño por parte del ligante fenantrolina ( $80.34^\circ$ ), lo que ocasiona la distorsión de la geometría del complejo y es por ello el ángulo formado entre N21-Ru-N18 que son los nitrógenos por los cuales se coordinan los acetonitrilos, tampoco sea  $90^\circ$  sino  $85.64^\circ$  (ver tabla 1).

**Tabla 1.** Algunos ángulos y distancias de enlace del complejo RPPM3.

ÁTOMOS	DISTANCIAS DE ENLACE (Å)	ÁTOMOS	ÁNGULOS DE ENLACE (°)
<b>Ru-Br</b>	2.53080	<b>N1-Ru-N10</b>	80.37987
<b>Ru-N1 (Phen)</b>	2.03976	<b>N21-Ru-N18</b>	85.64945
<b>Ru-N10 (Phen)</b>	2.05243	<b>N15-Ru-Br</b>	178.42851
<b>Ru-N21 (MeCN)</b>	2.03976	<b>H<sub>3</sub>C-C-N21</b>	177.85638
<b>Ru-N15(MeCN)</b>	2.04273	<b>H<sub>3</sub>C-C-N18</b>	177.19648
<b>Ru-N18</b>	2.02898	<b>H<sub>3</sub>C-C-N15</b>	177.71547

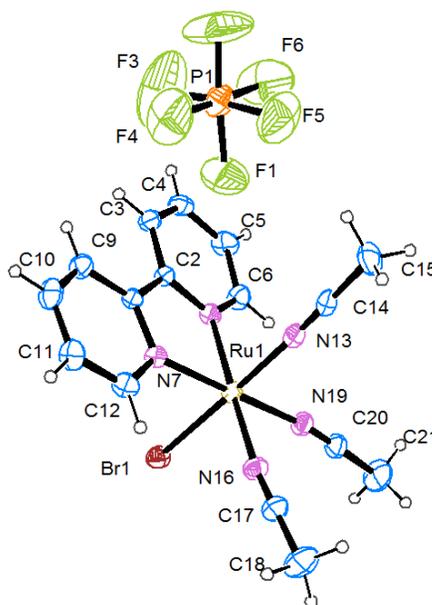
Se completó la caracterización de este complejo con las técnicas de análisis elemental, DEPT-135 y las espectroscopias bidimensionales COSY, HSQC y HMBC para asignar las señales de los protones y carbonos de los espectros  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  RMN mostrados anteriormente.

Una vez determinada la estructura del complejo obtenido, se procedió a calcular el rendimiento el cual fue del 40 %.

### 6.1.3.2. Reacción entre el complejo **2** y el EBiB, (RBPM3).

Se hizo reaccionar el iniciador con el complejo ciclometalado de rutenio **2**. La finalidad de esta reacción era determinar si se formaba un compuesto bromado en las mismas condiciones como se llevó a cabo la síntesis de RPPM3 y lograr la obtención del complejo intermediario a 17 electrones, encargado de desactivar la reacción ATRP.

Los análisis espectroscópicos y la determinación estructural por la técnica de difracción de rayos X de monocristal (ver figura 19) muestran la formación del compuesto RBPM3. Este resultado puede indicar que los complejos ciclometalados de rutenio **1** y **2**, pueden llevar a cabo la polimerización ATRP de monómeros vinílicos por mecanismos similares.



**Figura 19.** Diagrama ORTEP del compuesto **RBPM3** con los elipsoides al 50% de probabilidad

Los datos cristalográficos del compuesto **RBPM3**, muestran que el compuesto de coordinación tiene una geometría pseudooctaédrica. El ángulo de mordida de la bipiridina es menor que el de la

fenantrolina (79.25, 80.37 respectivamente), lo que ocasiona que los ligantes acetonitrilos (N16-Ru-N19) formen un ángulo de 85.64° y no de 90° (ver tabla 2).

**Tabla 2.** Algunos ángulos y distancias de enlace del complejo RBPM3.

ÁTOMOS	DISTANCIAS DE ENLACE (Å)	ÁTOMOS	ÁNGULOS DE ENLACE (°)
<b>Ru-Br</b>	2.53581	<b>N7-Ru-N8</b>	79.25858
<b>Ru-N19 (bipy)</b>	2.04419	<b>N16-Ru-N19</b>	86.89965
<b>Ru-N8 (bipy)</b>	2.04047	<b>N13-Ru-Br</b>	178.69611
<b>Ru-N16(MeCN)</b>	2.04124	<b>H<sub>3</sub>C-C-N16</b>	172.45955
<b>Ru-N4(MeCN)</b>	2.04114	<b>H<sub>3</sub>C-C-N19</b>	172.87029
<b>Ru-N13</b>	2.53581	<b>H<sub>3</sub>C-C-N13</b>	176.85737

Se completó la caracterización de este complejo con las técnicas de análisis elemental, Infrarrojo, <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C RMN, DEPT-135 y las espectroscopias bidimensionales COSY, HSQC y HMBC.

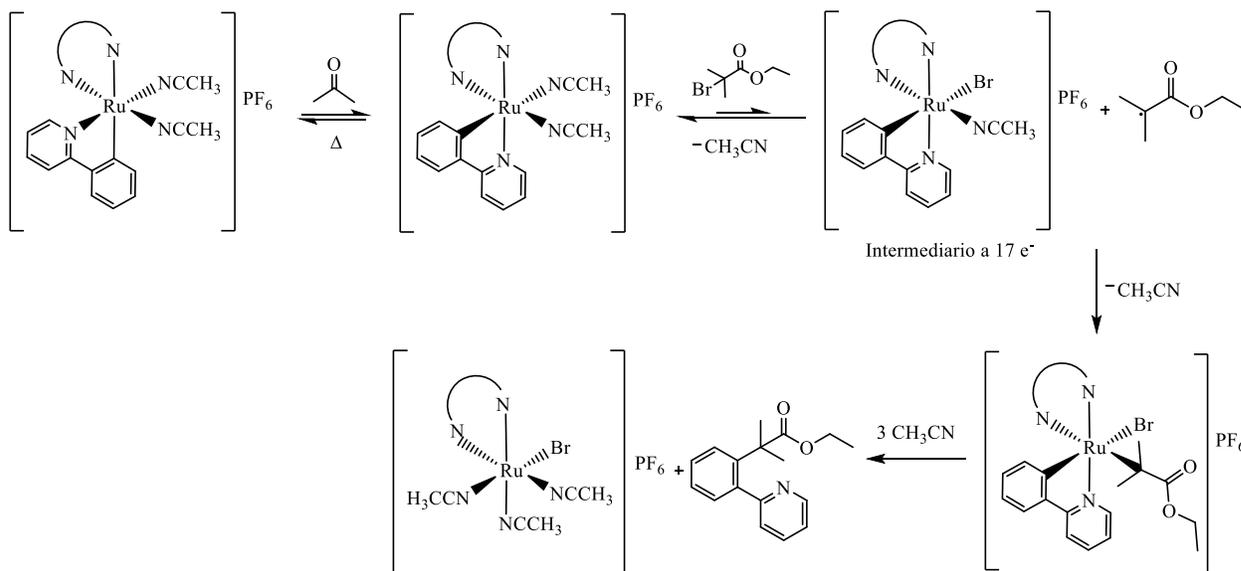
La obtención de **RPPM3** y **RBPM3** es fundamental para entender como los complejos ciclometalados de rutenio se convierten en los catalizadores de la reacción ATRP. La posición *cis* del bromuro con respecto a los nitrógenos de la fenantrolina o la bipyridina sigue indicando la isomerización de la posición del acetonitrilo con respecto al fragmento ciclometalado del *cis* al *trans* antes de la reacción con el EBiB.

**Tabla 3.** Datos cristalográficos de los complejos RPPM3 y RBPM3

	<b>RPPM3</b>	<b>RBPM3</b>
<b>Formula Química</b>	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> BrF <sub>6</sub> N <sub>5</sub> PRu	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> BrF <sub>6</sub> N <sub>5</sub> PRu
<b>Masa</b>	690.41	604.94
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico
<b><i>a</i> (Å)</b>	13.414 (2)	8.7316(17)
<b><i>b</i> (Å)</b>	12.545 (2)	16.323(3)
<b><i>c</i> (Å)</b>	14.756 (3)	15.716(3)
<b><i>α</i> (°)</b>	90	90
<b><i>β</i> (°)</b>	110.475 (4)	92.517 (6)

$\gamma(^{\circ})$	90	90
Volumen de la celda unidad ( $\text{\AA}^3$ )	2326.37 (7)	2237.8 (7)
Temperatura (K)	298 (2)	298
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
Z	4	4
No. de reflexiones medidas	9889	9424
No. de reflexiones independientes	6544	5556
Valores finales de $R_I$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0875	0.0478
Valores finales de $wR(F^2)$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.2416	0.1089
Valores finales de $R_I$ (todos los datos)	0.0875	0.0478
Valores finales de $wR(F^2)$ (todos los datos)	0.1897	0.0895

A pesar de que **RPPM3** y **RBPM3** no son los complejos bromados a 17 e<sup>-</sup> encargados de desactivar la reacción ATRP, la formación de estos complejos puede provenir de la descomposición de dichas especies. Esto puede deberse a una reacción de recombinación entre el radical y la especie oxidada de rutenio(III) para formar rutenio(IV) y después de una eliminación reductiva formar **RPPM3** o **RBPM3** [71]. Desafortunadamente no se obtuvo un espectro de <sup>1</sup>H RMN del compuesto orgánico formado en la eliminación reductiva. En el esquema 21 se propone un mecanismo que podría explicar la obtención de los compuestos **RPPM3** y **RBPM3** y en donde se expone lo anteriormente mencionado de manera gráfica.

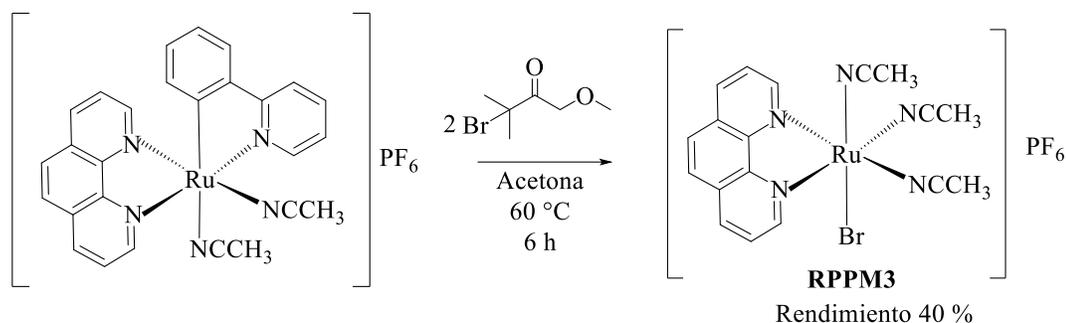


**Esquema 21.** Mecanismo de reacción para la obtención de **RPPM3** y **RBPM3**

Debido a que tanto **RPPM3** y **RBPM3** contienen tres ligantes acetonitrilos y sus precursores poseen dos ligantes acetonitrilos, se puede inferir que, por cada dos moléculas formadas de los compuestos bromados, se debe descomponer una molécula del complejo **1**. Debido a esto, se decidió repetir la reacción para sintetizar **RPPM3** pero esta vez se adicionó un equivalente de acetonitrilo. El resultado de esta reacción fue el aumento del porcentaje de rendimiento del 40 al 57 %. Este resultado indica que al aumentar la concentración de acetonitrilo en el medio se evita la descomposición del complejo **1** y se favorece la formación del complejo **RPPM3**.

**6.1.3.3. Reacción entre el complejo 3 y el EBiB.**

Para tener una evidencia más tangible acerca de que el complejo **1** se isomeriza al complejo **3** antes de reaccionar con el iniciador, el complejo **3** se hizo reaccionar con el EBiB en acetona seca como disolvente a 60 °C por 6 horas (Ver esquema 22). Terminada la reacción, la disolución se tornó de color amarillo con tonalidad verdosa, es decir, más rápido que la reacción entre el complejo **1** y el iniciador. El complejo resultante fue aislado y purificado por cromatografía en columna. Posteriormente se realizó un espectro de <sup>1</sup>H RMN al compuesto obtenido. El espectro resultante es el mismo que el mostrado en la figura 14, por lo tanto, las pruebas siguen indicando que es muy probable que el (**3**) es la especie que reacciona con el iniciador que da paso a la formación de la especie activa encargada de llevar a cabo la polimerización. El rendimiento de esta reacción fue del 40% (39.2 mg).



**Esquema 22.** Síntesis del complejo **RPPM3** a partir del complejo **3**

**6.2. EVALUACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE RUTENIO EN LA ATRP DE ESTIRENO**

Se evaluaron los complejos **1**, **3** y **RPPM3** en la reacción ATRP de estireno para comparar el control de la polidispersidad del polímero y la actividad catalítica de cada uno. Se empleó dicho

monómero, porque según lo reportado por nuestro grupo de investigación en artículos anteriores, el polímero obtenido fue el que presentó menor polidispersidad cuando se empleó el complejo **1** como catalizador. Todos los complejos mostraron actividad catalítica (ver tabla2).

**Tabla 4.** Polimerización de estireno con los complejos CIS, TRANS y RPPM3.

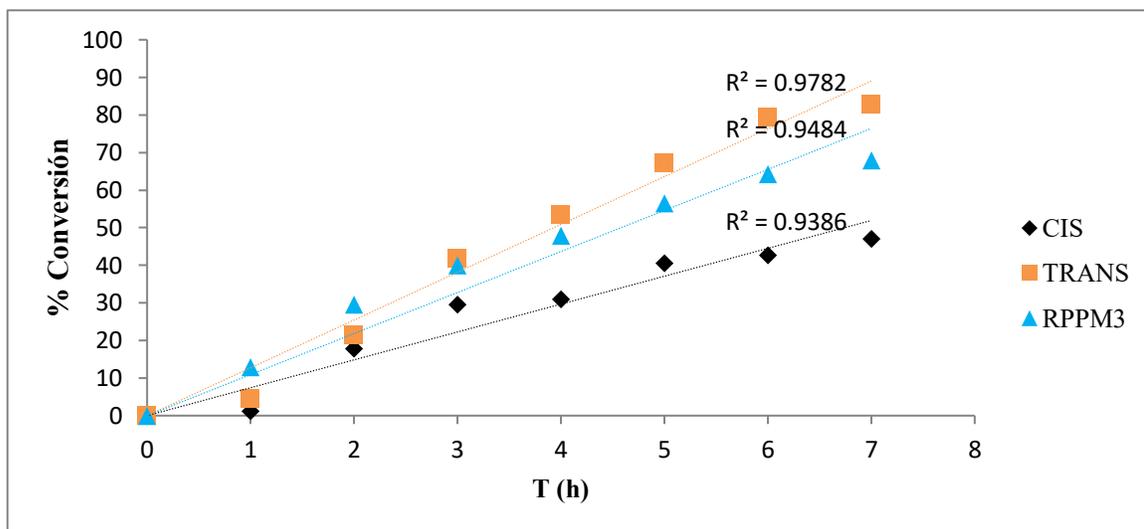
Complejo	Tiempo (h)	Conversión (%)	M <sub>n,t</sub>	M <sub>n, GPC</sub>	PDI
<b>1</b>	7	47	13144	18341	1.87
<b>3</b>	7	83	23159	30652	1.46
<b>RPPM3</b>	7	68	18973	10872	1.75

Condiciones: [Estireno]<sub>0</sub>/[Ru<sup>II</sup>]<sub>0</sub>/[EBiB]<sub>0</sub> = 200/1/1; temperatura 100 °C.

En nuestras condiciones de reacción, el compuesto **3** fue el que presentó mayor control de la polidispersidad del polímero, actividad catalítica y promedio de peso molecular. Se llevó a cabo un estudio cinético para estudiar el comportamiento catalítico de cada complejo. En los tres casos, la conversión del monómero con respecto al tiempo tiende a un comportamiento relativamente lineal (ver gráfica 1).

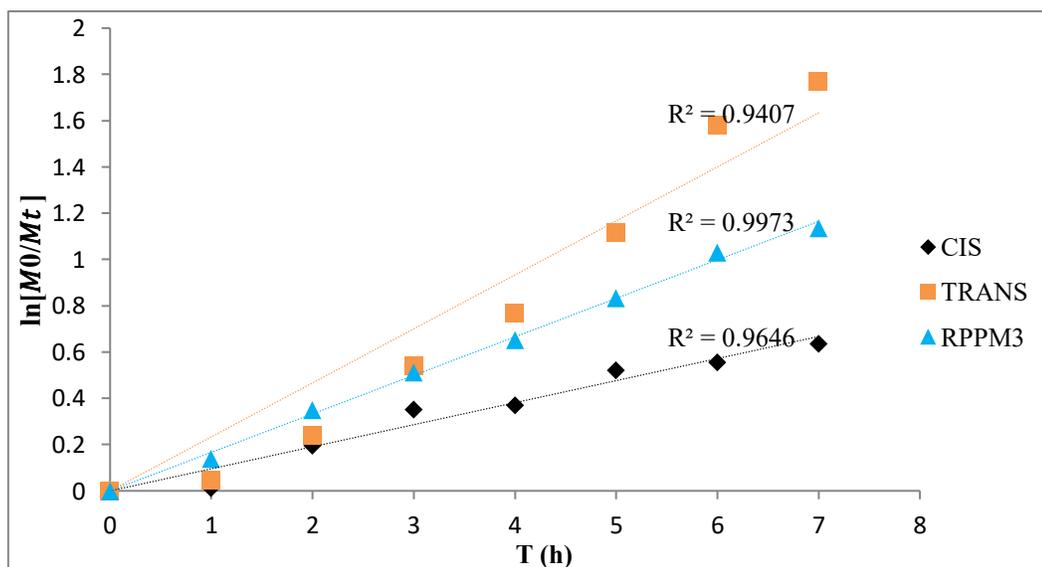
La actividad catalítica del complejo **1** es menor a los otros dos, debido a que debe ocurrir la previa isomerización al **3** y por ello en la primera hora de reacción no ocurre conversión de estireno.

La comparación entre las curvas de porcentaje conversión de monómero con respecto al tiempo de los complejos **3** y el RPPM3 muestran un comportamiento diferente. El complejo **3** tiene un mayor porcentaje de conversión, lo cual puede servir como evidencia para descartar a **RPPM3** como la especie que entra al ciclo catalítico y que, como se mencionó anteriormente, este complejo puede provenir de la descomposición del intermediario a 17 electrones encargado de la desactivación de la polimerización radicalica.



**Gráfica 1.** Porcentaje de conversión vs tiempo de la polimerización de estireno con los complejos 1, 3 y RPPM3  $[\text{Estireno}]_0/[\text{Ru(II)}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ; temperatura  $100\text{ }^\circ\text{C}$

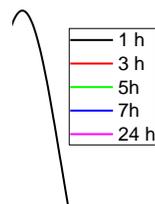
También es importante mencionar que, para los tres complejos, las gráficas de  $\ln\left(\frac{M_0}{M_t}\right)$  vs tiempo ( $M_0$ : concentración molar inicial del monómero y  $M_t$ : concentración molar del monómero a tiempo determinado), tendieron a la linealidad, lo que determina que la concentración de los centros activos permaneció constante durante el tiempo que se llevaron a cabo las polimerizaciones, lo que indica que casi no ocurrieron reacciones de terminación (ver gráfica 2).



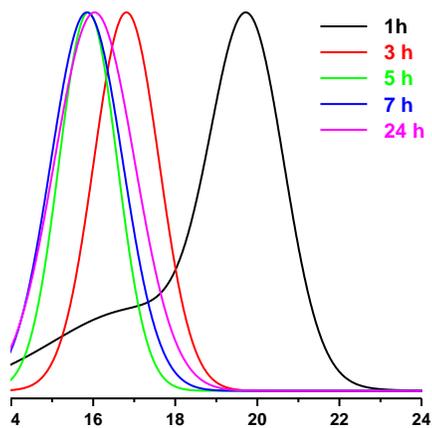
**Gráfica 2.**  $\ln(M_0/M_t)$  vs tiempo de la polimerización de estireno con los complejos 1, 3 y RPPM3  $[\text{Estireno}]_0/[\text{Ru(II)}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ; temperatura  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Capítulo 6: Estudio del mecanismo de la reacción ATRP: resultados y discusión

En los análisis de GPC mostrados en las gráficas 3, 4 y 5 para la polimerización de estireno con los complejos **(1)**, **(3)** y RPPM3 se muestran a continuación



**Gráfica 3.** Gráfica de GPC complejo **1**  $[\text{Estireno}]_0/[\text{Ru(II)}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ; temperatura  $100^\circ\text{C}$ , a 1, 3, 5, 7 y 24 horas de reacción



**Gráfica 4.** GPC complejo **(3)**  $[\text{Estireno}]_0/[\text{Ru(II)}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ; temperatura  $100^\circ\text{C}$ , a 1, 3, 5, 7 y 24 horas de reacción

— 3 h  
— 5 h  
— 7 h

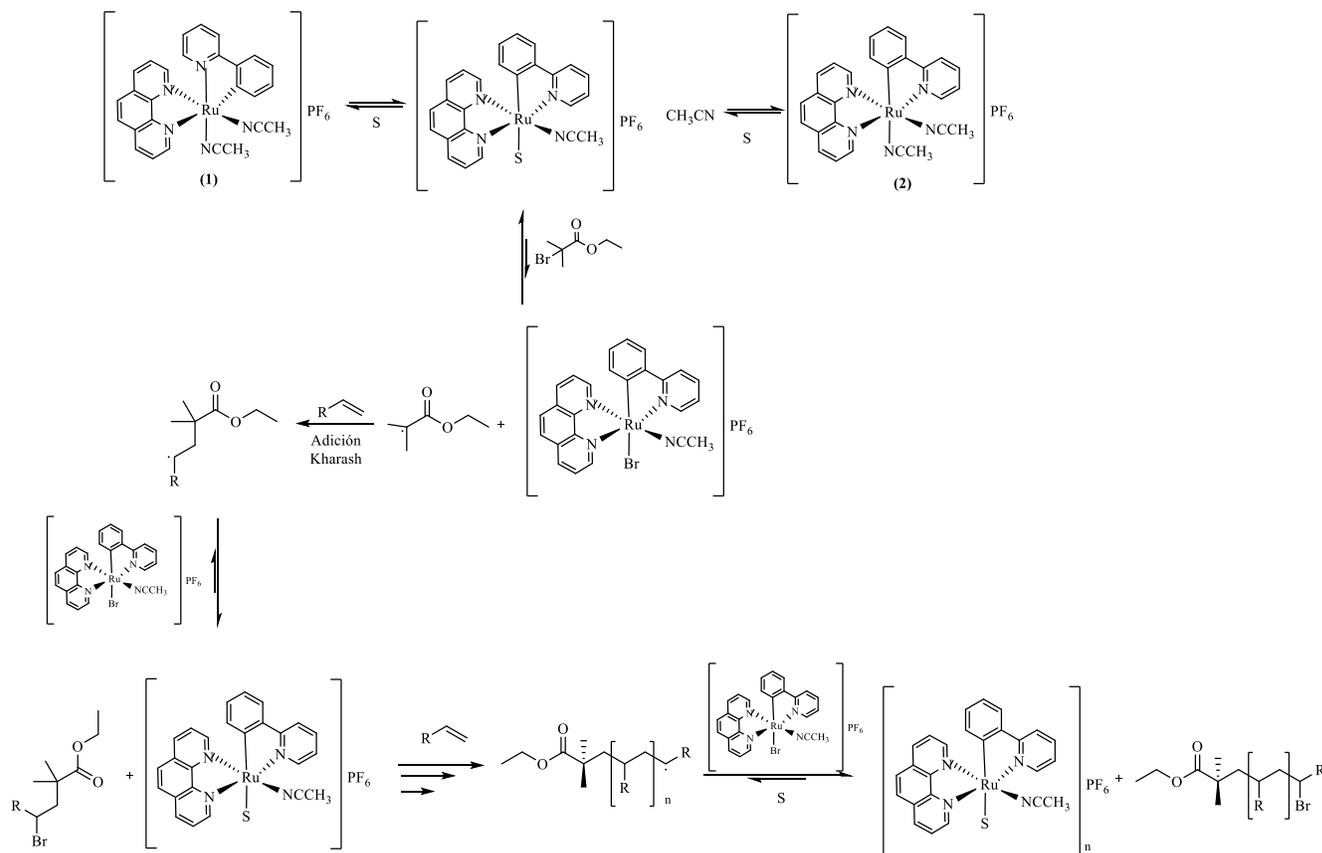


**Gráfica 5.** GPC RPPM3 [Estireno]<sub>0</sub>/[Ru(II)]<sub>0</sub> / [EBiB]<sub>0</sub> = 200/1/1; temperatura 100°C.

En cada sistema el control de la polidispersidad del polímero resultante fue diferente. El complejo **1** tuvo dispersiones más altas y a las 7 h y 24 h se puede observar un comportamiento bimodal. Esto podría indicar que las cadenas empiezan a crecer de manera desordenada debido a que debe ocurrir la isomerización del **1** al **3** antes de llevarse a cabo la reacción con el iniciador que dará paso a la polimerización. Los datos obtenidos para el complejo **3** fueron más óptimos debido a que en todas las horas de reacción hubo un comportamiento monomodal característico de un solo sistema catalítico, lo que podría deducir que no existe la evolución de dicho complejo en otra especie. Finalmente, para el complejo **RPPM3** se tuvo en cuenta sólo el lapso de 3, 5 y 7 horas y cuyos resultados muestran que no hubo un cambio significativo en el tiempo de elusión del polímero resultante con respecto al tiempo, lo que sugeriría que la reacción se llevó a cabo por un mecanismo de radicales libres debido a que se consumió el monómero, pero no hubo un crecimiento paulatino de las cadenas poliméricas con respecto al tiempo

Las altas polidispersidades en los sistemas catalíticos para los complejos **1** y **3** pueden atribuirse al aumento en la viscosidad de la mezcla, lo que disminuye la difusión del complejo en el sistema y provocando que la desactivación de la reacción radicalica sea cada vez menos frecuente. Sin embargo, en las primeras 7 horas de reacción, el complejo (**3**) fue el que presentó las mejores propiedades tanto catalíticas como de control de la polidispersidad en la polimerización de estireno,

Teniendo en cuenta toda la información obtenida a lo largo de este documento, en el esquema 25 se plantea una ruta mecanística que describe en primer lugar la isomerización del complejo (1) al (3), la reacción con el iniciador y la formación del radical que llevará a cabo la ATRP de monómeros vinílicos con complejos ciclometalados de rutenio(II).



**Esquema 23.** Mecanismo propuesto de la ATRP catalizada por complejos ciclometalados de rutenio(II),

S: disolvente o monómero

## 7. CONCLUSIONES

Después de un análisis detallado de los resultados obtenidos, se llegó a las siguientes conclusiones:

Se encontraron las condiciones adecuadas para identificar cada uno de los posibles intermediarios formados en la reacción ATRP de complejos ciclotmetalados de rutenio(II).

El disolvente en el que se pudo identificar mejor a los intermediarios fue la acetona, debido a su capacidad de estabilizar a las especies coordinativamente insaturadas mientras se lleva a cabo la isomerización del complejo, la coordinación del monómero y la reacción del iniciador con el centro metálico.

Los isómeros *trans*-[Ru(phpy)(phen)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> y *trans*-[Ru(phpy)(bipy)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> son los posibles precatalizadores de la reacción ATRP. Esto se observó en las reacciones seguidas por <sup>1</sup>H RMN por irradiación con luz blanca y por calentamiento, que evidencian la formación del isómero *trans* a partir de *cis* en todos los casos. Además, en la polimerización del estireno, el complejo *trans*-[Ru(phpy)(phen)(MeCN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> fue más activo catalíticamente que su isómero *cis*.

Se comprobó la coordinación de una molécula de estireno al rutenio, lo que permite explicar por qué nuestros complejos ejercen un mayor control de la polidispersidad de este monómero con respecto al metacrilato de metilo o al acrilato de butilo, los cuales no interactúan con el centro metálico de nuestros catalizadores. Sin embargo, todavía es incierta la estereoquímica del compuesto formado.

No se pudo identificar de manera directa al intermediario a 17 electrones encargado de la desactivación de la reacción de polimerización, sin embargo, se pudo aislar su producto de descomposición (RPPM3 y RBPM3), el cual contiene al bromo coordinado proveniente del iniciador. Lo anterior comprueba que el metal es el catalizador de la ATRP pues es el encargado de abstraer y devolver el halógeno para la formación de especies activas y durmientes en la reacción respectivamente.

Según las reacciones de polimerización en las que se emplearon los complejos **(1)** y **(3)** como precatalizadores, este último fue el que tuvo la mayor actividad catalítica y el mayor control sobre la polidispersidad del polímero resultante, lo cual era de esperarse pues afianza la hipótesis de la isomerización al *trans* del complejo ciclometalado de rutenio.

El complejo RPPM3 al emplearse como precatalizador de las reacciones de polimerización de estireno, tuvo una actividad catalítica y control sobre la polidispersidad del polímero resultante menores que la observada en el complejo **3**. Esto sigue confirmando la hipótesis de que RPPM3 no se forma en el ciclo catalítico y es posible que sea un producto de la descomposición del al intermediario a 17 electrones encargado de la desactivación de la reacción de polimerización.

Para incrementar la actividad catalítica de los complejos ciclometalados de rutenio, es necesario que el fragmento ciclometalado se encuentre en posición *trans* con respecto a ligantes lábiles como el acetonitrilo para que el catalizador reaccione de una manera más rápida con el iniciador de la polimerización.

Para aumentar el efecto *trans* que ejerce el fragmento ciclometalado con respecto a los ligantes lábiles en los complejos de rutenio, sería necesario modificar al ligante fenilpiridinato agregando grupos donadores o aceptores de densidad electrónica al fenilo y probar estos catalizadores modificados en las reacciones ATRP de diferentes monómeros vinílicos.

**8. BIBLIOGRAFÍA**

1. Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.*, **2010**, 82, 483–491.
2. Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V. *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 276–288.
3. Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, 45, **2012**, 4015–4039.
4. (a) Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Greszta, D.; Mardare, D.; Shigemoto, T. *J. Phys. Org. Chem.*, **1995**, 8, 306–315. (b) Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1994**, 27, 638–644. (c) Otsu, T.; Kuriyama, A. *Polym. J.*, **2002**, 34, 124–131. (d) Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7943–7944. (e) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules*, **1993**, 26, 2987–2988.
5. a) Fan, T.; Duan, L.; Huang, P.; Chen, H.; Daniel, Q.; Ahlquist, M.; Sun, L.; *ACS Catal*, **2017**, 7, 2956–2966; b) Espinosa, N.; Roque, M.; Toscano, R.; Djukic, J. P.; Le Lagadec, R.; *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 845, 125–134.
6. Rico, H.; Saavedra, O.; Shen, L.; Orvain, C.; Gaiddon, C.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A.; *J. Inorg. Biochem*, **2016**, 163, 28–38.
7. Vargas, N.; Espinosa, N.; Lopez, S.; Ryabov, A.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. *Macromolecules*, **2012**, 45, 8135–8146.
8. Lu, X.; Fan, L.; Phelps, C.; Davie, C.; Donahue, C.; *Bioconjugate Chem.*, **2017**, 28, 1625–1629.
9. Lee, J.; Grandner, J.; Engle, K.; Houk, K.; Grubbs, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 7171–7177.
10. Delaude, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F., *Chem. Commun.*, **2001**, 11, 986–987.
11. Wang, D.; Wurst, K.; Knolle, W.; Decker, U.; Prager, L.; Naumov, S.; Buchmeiser, M. R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 3267–3270.
12. Karlen, T.; Ludi, A.; M. hlebach, A.; Bernhard, P.; Pharisa, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1995**, 33, 1665–1674.
13. Diaz Camacho, F.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A.; Alexandrova, L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 4193–4204.
14. Aguilar-Lugo, C.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A. D.; Cedillo, Valverde, G.; Lopez Morales, S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 3814–3629.

15. Gonzalez, M. O.; López, S.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49, 4562–4577.
16. Ogura, Y.; Takenaka, M.; Sawamoto, M.; Terashima, T, *Macromolecules*, **2018**, 51, 864–871.
17. Konkolewicz, D.; Schröder, K.; Buback, J.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1, 1219–1223.
18. Mosnáček, J.; Ilčíková, M., *Macromolecules*, **2012**, 45, 5859–5865.
19. Anastasaki, A.; Nikolaou, V.; Zhang, Q.; Burns, J.; Samanta, S. R.; Waldron, C.; Haddleton, A. J.; McHale, R.; Fox, D.; Percec, V.; Wilson, P.; Haddleton, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1141–1149.
20. Berzelius, J. J., *Jahresbericht*, **1833**, 12, 63-72.
21. Staudinger, H.; Signer, R.; Johner, H.; Lüthy, M.; Kern, W.; Russidis, D.; Schweitzer, O.; *Ann.Chem.*, **1929**, 474, 145.
22. Staudinger, H, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1920**, 53, 1073–1085.
23. Kosaka, K.; Uchida, T.; Mikami, K.; Ohta, Y.; Yokozawa, T.; *Macromolecules*, **2018**, 51, 364–369.
24. Cohen, J. B., *Organic Chemistry*, Part I, Edward Arnold and Company, London, **1928**, 193.
25. Matyjaszewski, K.; Davis, T.; *Handbook of Radical Polymerization*, Nueva York, Willey-Intescience, **2002**, 1.
26. Odian, G., *Principles of Polymerization*, Nueva York: Wiley-Interscience, **2004**, 4.
27. Szwarc, M., *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, New York, Willey-Interscience, **1968**.
28. Matyjaszewski, K., *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications*. New York, Marcel Dekker, **1996**.
29. Webster, O.W., *Science*, **1991**, 251, 887–895.
30. Liye, F.; Simakova, A.; Fantin, M.; Wang, Y.; Matyjaszewski, K.; *ACS Macro Letters* 7, **2018**, 26–30.
31. Szwarc, M., *Nature*, **1956**, 178, 1168.
32. Percec, V.; Tirrell, D. A., *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 1705–1714
33. Keating, J.; Lee, A.; Belfort, G., *Macromolecules*, **2017**, 50, 7930–7939.
34. Matyjaszewski, K.; Muller, A. H. E., *Polym. Prepr.*, **1997**, 38, 6.

35. Goto A; Fukuda T., *Prog Polym Sci*, **2004**; 29, 329–85.
36. Ando, T; Kamigaito, M; Sawamoto, M. *Tetrahedron*, **1997**, 53, 15445–1545.
37. Litvinienko, G.; Muller, A. H., *Macromolecules*, **1997**, 30, 1253–1266
38. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.*, **2005**, 58, 379–380
39. Connolly, T. J.; Baldovf, M. V.; Mohtat, N.; Scaiano, J. C., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4919–4920.
40. Curran, D. P.: *Comprehensive Organic Synthesis*; Oxford, UK, Pergamon, **1991**, 4.
41. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 1721–1723.
42. Wang, J-S; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614–5615
43. Duquesne, E.; Habimana, J.; Degée, P.; Dubois, P., *Macromolecules*, **2005**, 38, 9999–10006.
44. Zhu, G.; Zhang, L.; Zhang, Z.; Zhu, J.; Tu, J.; Cheng, Z.; Zhu, X, *Macromolecules*, **2001**, 44, 2011, 3233–3239
45. Sunjuk, M.; Abu-Surrah, A.; Abu Safieh, K.; Qaroush, A.; Al-Qaisi, F., *Arab. Jour. Chem.*, **2017**, 10, 1209–1215.
46. Shipp, D., *J. Macromol. Sci., Polym. Rev., C*, **2005**, 45, 171–194.
47. Matyjaszewski, K.; Woodworth, B. E.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 4718–4723.
48. Satoh. K.; Kamigaito, M., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5120–5156.
49. Matyjaszewski, K.; Xia, J., *J. Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2921–2990.
50. Wang, D.; Weinstein, A.B.; White, P.; Stahl, S., *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 2636–2679.
51. Ouchi. M; Terashima, T.; Sawamoto, M.; *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 4963–5050.
52. Ouchi, M.; Ito, M.; Kamemoto, S.; Sawamoto, M, *Chem. Asian J.*, **2009**, 3, 1358–1364.
53. Iizuka, Y., Li, Z., Satoh, K., Kamigaito, M., Okamoto, Y., Ito, J., Nishiyama, H. *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 4, 782–781.
54. Shibata, T., Satoh, K., Kamigaito, M., Okamoto, Y., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2006**, 44, 3609–3615.
55. Idota, N.; Nagase, K.; Tanaka, K.; Okano, T.; Annaka, M., *Langmuir*, **2010**, 26, 17781–17784.
56. Anastasaki, A.; Nikolaou, V.; Nurumbetov, G.; Wilson, P.; Kempe, K.; Quinn, J. F.; Davis, T. P.; Whittaker, M. R.; Haddleton, D.M., *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 835–877.
57. Chen, M.; Zhong, M.; Johnson, J.; *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10167–10211.

58. Kwak, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2010**, 43, 5180–5183.
59. Tasdelen, M. A.; Uygun, M.; Yagci, Y. *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, 211, 2271–2275.
60. Tasdelen, M. A.; Uygun, M.; Yagci, Y. *Macromol. Rapid. Commun.*, **2011**, 32, 58–62.
61. Fors, B. P.; Hawker, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 8850–8853.
62. Konkolewicz, D.; Schröder, K.; Buback, J.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1, 1219–1223.
63. Mosnaček, J.; Ilčíková, M., *Macromolecules*, **2012**, 45, 5859–5865.
64. Anastasaki, A.; Nikolaou, V.; Zhang, Q.; Burns, J.; Samanta, S. R.; Waldron, C.; Haddleton, A. J.; McHale, R.; Fox, D.; Percec, V.; Wilson, P.; Haddleton, D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1141–1149.
65. Zhang, T.; Chen, T.; Amin, I.; Jordan, R., *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 4790–4796
66. Bennett, M.A; Smith, A.K. *Dalton Trans.*, **1974**, 233–241.
67. Pfeffer, M.; Fernandez, S.; Ritleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics*, **1999**, 18, 2390–2394.
68. Ryabov, A.D.; Sukharev, V.S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6529–6532.
69. Boff, B.; Ali, M.; Alexandrova, L.; Espinosa, N. A.; Saavedra, R. O.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M.; *Organometallics*, **2013**, 32, 5092–5097.
70. García, M.; Mendoza, G.; Aguilar, C.; López, S.; Torres, J. E.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L., *Eur. Pol. J.*, **2018**, 108, 171–181.
71. Hartwig, J. F.; Larsen, M. A.; *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 281–292.