



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

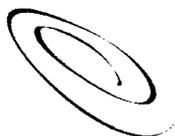
**DESARROLLO DE UN NUEVO SISTEMA DE ALTA EFECTIVIDAD BASADO EN COMPLEJOS
DE RUTENIO (II) PARA LA POLIMERIZACION CONTROLADA DE METACRILATO DE
METILO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

L.Q.I. NELSON VARGAS ALFREDO



Ciencias
Químicas

TUTOR: DRA. LARISSA ALEXANDROVA · AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Larissa Alexandrova por la asesoría y por todo el apoyo que me brindo para la realización de mi tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo que me brindo a través de una beca, para realizar mi trabajo de investigación correspondiente a mi tesis.

Agradezco al M. en C. Salvador López Morales por todo el apoyo que me brindó para la determinación de pesos moleculares por GPC para el presente proyecto de investigación.

Agradezco al I. Q. Gerardo Cedillo Valverde por toda su ayuda y apoyo que me dio en la realización de los análisis por RMN para la realización de mi proyecto de investigación.

Agradezco al posgrado en ciencias químicas por todos los conocimientos nuevos que he adquirido desde que ingrese a él; por el apoyo que me dio para participar en el XIX Congreso Nacional de Polímeros SPM 2006; además de que es el mejor programa de posgrado en química de iberoamérica.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales por apoyarme con todos los equipos de análisis, biblioteca e instalaciones en general, para poder realizar el presente trabajo de investigación.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme ingresar a sus aulas, permitirme seguir creciendo como profesionista y como persona, y por ser un centro educativo de excelencia y libertad de pensamiento.

Este trabajo esta dedicado a Dios, y a toda mi familia.

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

INDICE

| | Página |
|---|--------|
| Índice de tablas..... | IV |
| Índice de figuras..... | V |
| Glosario..... | IX |
| Resumen..... | X |
| Introducción..... | XI |
| Objetivos..... | XIV |
| Materiales de Investigación..... | XV |
| Capítulo 1.- Antecedentes. | |
| 1.1.- Polimerización por radicales libres..... | 1 |
| 1.2.- Cinética de la polimerización por radicales libres..... | 5 |
| 1.3.- Determinación de polimerización viviente..... | 7 |
| 1.4.- Polimerización radicalica viviente..... | 10 |
| 1.4.1.- Fundamentos de polimerización radicalica viviente..... | 10 |
| 1.4.2.- Técnicas empleadas en la polimerización radicalica viviente..... | 12 |
| 1.4.3.- Ventajas y desventajas de las diferentes técnicas existentes..... | 13 |
| 1.5.- Técnica de ATRP para la polimerización radicalica viviente..... | 15 |
| 1.6.- Fundamentos de ATRP..... | 15 |
| 1.7.- Componentes del sistema ATRP..... | 19 |
| 1.7.1.- Tipos de monómeros empleados en ATRP..... | 19 |

| | |
|---|----|
| 1.7.2.- Tipos de iniciadores empleados en ATRP..... | 23 |
| 1.7.3.- Tipos de catalizadores empleados en ATRP..... | 28 |
| 1.7.3.1.- Proceso ATRP mediado por complejos de cobre (I)..... | 32 |
| 1.7.3.2.- Proceso ATRP mediado por complejos de rutenio (II)..... | 32 |

Capítulo 2.- Desarrollo Experimental.

| | |
|---|----|
| 2.1.- Materias primas..... | 36 |
| 2.1.1.- Materias primas empleadas para la síntesis de catalizadores..... | 36 |
| 2.1.2.- Materias primas empleadas para la síntesis de polímeros..... | 38 |
| 2.1.3.- Purificación de los reactivos..... | 39 |
| 2.2.- Síntesis de catalizadores..... | 39 |
| 2.2.1.- Síntesis del catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ | 39 |
| 2.2.2.- Síntesis del catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ | 42 |
| 2.3.- Mezclas de metacrilato de metilo-catalizador..... | 43 |
| 2.4.- Polimerización de metacrilato de metilo utilizando TEMPO como inhibidor..... | 44 |
| 2.5.- Síntesis de polímeros..... | 45 |
| 2.5.1.- Síntesis de poli(metacrilato de metilo) utilizando alternativamente $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ como catalizadores..... | 45 |
| 2.5.2.- Cinéticas de la polimerización de metacrilato de metilo utilizando alternativamente $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ como catalizadores y EBI como iniciador... | 47 |
| 2.6.- Caracterización..... | 48 |
| 2.6.1.- Caracterización de los catalizadores y polímeros obtenidos..... | 48 |
| 2.6.1.1.- Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)..... | 49 |
| 2.6.1.2.- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)..... | 49 |
| 2.6.1.3.- Cromatografía de permeación en gel (GPC)..... | 49 |

Capitulo 3.- Resultados y Discusión.

| | |
|---|----|
| 3.1.- Síntesis de catalizadores..... | 50 |
| 3.2.- Mezcla de metacrilato de metilo-catalizador..... | 50 |
| 3.3.- Polimerización de metacrilato de metilo utilizando TEMPO como inhibidor..... | 51 |
| 3.4.- Reacciones de polimerización..... | 52 |
| 3.4.1.-Polimerización de metacrilato de metilo utilizando alternativamente [Ru(tolpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ y [Ru(phpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ como catalizadores..... | 52 |
| 3.4.2.-Cinéticas de polimerización de metacrilato de metilo utilizando alternativamente [Ru(tolpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ y [Ru(phpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ como catalizadores y EBI como iniciador | 56 |
| 3.5.- Determinación de la estereoquímica del PMMA obtenido..... | 69 |

Capitulo 4.- Conclusiones.

ANEXO

Bibliografía.

INDICE DE TABLAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabla 2.1.- Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores..... | 36 |
| Tabla 2.2.- Reactivos empleados en la síntesis de polímeros..... | 38 |
| Tabla 2.3.- Relaciones molares utilizadas en las mezclas metacrilato de metilo-catalizador..... | 44 |
| Tabla 2.4.- Relaciones molares de las reacciones realizadas con TEMPO..... | 44 |
| Tabla 2.5.- Relaciones molares empleadas en la síntesis de poli(metacrilato de metilo) utilizando $[Ru(tolpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ como catalizador..... | 46 |
| Tabla 2.6.- Relaciones molares empleadas en la síntesis de poli(metacrilato de metilo) utilizando $[Ru(phpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ como catalizador..... | 46 |
| Tabla 2.7.- Relaciones molares utilizadas para las cinéticas de las polimerizaciones de metacrilato de metilo usando $[Ru(tolpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ como catalizador y EBI como iniciador... | 47 |
| Tabla 2.8.- Relaciones molares utilizadas para las cinéticas de las polimerizaciones de metacrilato de metilo usando $[Ru(phpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ como catalizador y EBI como iniciador... | 48 |
| Tabla 3.1.- Resultados obtenidos de las mezclas metacrilato de metilo-catalizador..... | 51 |
| Tabla 3.2.- Relaciones molares de las reacciones realizadas con TEMPO..... | 51 |
| Tabla 3.3.- Resultados de las reacciones hechas con el catalizador $[Ru(tolpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ | 52 |
| Tabla 3.4.- Resultados de las reacciones hechas con el catalizador $[Ru(phpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ | 53 |
| Tabla 3.5.- Resultados obtenidos de las cinéticas de las polimerizaciones de metacrilato de metilo, utilizando $[Ru(tolpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ como catalizador y EBI como iniciador..... | 56 |
| Tabla 3.6.- Resultados de las cinéticas de las polimerizaciones de metacrilato de metilo, utilizando $[Ru(phpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ como catalizador y EBI como iniciador..... | 61 |

INDICE DE FIGURAS

| | Página |
|--|--------|
| Figura 1.1.- Monómeros vinílicos con a) grupos donadores de electrones y b) grupos atráctores de electrones..... | 8 |
| Figura 1.2.- Polimerización a) catiónica de isobutileno y b) aniónica de α -cianoacrilato de metilo [17]..... | 8 |
| Figura 1.3.- Comportamiento de $\ln [M]_0/[M]_t$ vs tiempo para una polimerización viviente..... | 9 |
| Figura 1.4.- Comportamiento de M_n vs tiempo para una polimerización viviente..... | 9 |
| Figura 1.5.- Comportamiento de M_w/M_n vs tiempo para una polimerización viviente..... | 10 |
| Figura 1.6.- Equilibrio entre especies durmientes y activas..... | 12 |
| Figura 1.7.- Representación esquemática general de NMP [6]..... | 13 |
| Figura 1.8.- Representación esquemática general de RAFT [6]..... | 13 |
| Figura 1.9.- Representación esquemática general de ATRP [6]..... | 13 |
| Figura 1.10.- Proceso ATRA..... | 16 |
| Figura 1.11.- Mecanismo propuesto para ATRP; utilizando complejos de metal de transición..... | 17 |
| Figura 1.12.- Algunos derivados del estireno polimerizados por ATRP..... | 20 |
| Figura 1.13.- Algunos acrilatos polimerizados por ATRP..... | 20 |
| Figura 1.14.- Algunos metacrilatos polimerizados por ATRP..... | 21 |
| Figura 1.15.- Acrilonitrilo un monómero polimerizado por ARTP..... | 21 |
| Figura 1.16.- Metacrilamida: un monómero polimerizado por ATRP..... | 22 |
| Figura 1.17.- Estructuras del ácido metacrílico y algunos monómeros protegidos utilizados para preparar poli(ácido metacrílico)..... | 22 |
| Figura 1.18.- Estructuras de a) 4-vinilpiridina, b) cloruro de vinilideno, c) isopreno y c) vinil acetato..... | 23 |
| Figura 1.19.- Representación esquemática de la evolución del peso molecular y la polidispersidad con la conversión para una polimerización radicalica viviente [6]..... | 24 |

| | |
|---|----|
| Figura 1.20.- Algunos alcanos halogenados y haluros bencilicos utilizados como iniciadores en ATRP [6]..... | 25 |
| Figura 1.21.- Varios a) α -Bromoésteres y b) α -haloésteres usados como iniciadores en ATRP [6]..... | 26 |
| Figura 1.22.- Algunas α -halocetonas utilizadas para iniciar la polimerización de MMA por ATRP [6]..... | 26 |
| Figura 1.23.- α -Halonitrilo utilizado como iniciador en ATRP..... | 27 |
| Figura 1.24.- Ejemplos de cloruros de sulfonilo usados como iniciadores en ATRP [6]..... | 27 |
| Figura 1.25.- Complejos de molibdato (V) usados como catalizadores para ATRP [45]..... | 28 |
| Figura 1.26.- Complejos de rutenio utilizados como catalizadores en ATRP [6].. | 29 |
| Figura 1.27.- Complejos de hierro utilizados como catalizadores en ATRP [6]... | 30 |
| Figura 1.28.- Complejos de níquel utilizados como catalizadores en ATRP [6]... | 31 |
| Figura 1.29.- Algunos complejos de cobre utilizados como catalizadores en ATRP [6]..... | 31 |
| Figura 1.30.- Mecanismo propuesto para ATRP de metacrilato de metilo causado por complejos de rutenio (II)..... | 33 |
| Figura 1.31.- Complejos de rutenio usados como catalizadores en procesos ATRP [6]..... | 34 |
| Figura 1.32.- Complejos ciclometalados de rutenio (II) usados como catalizadores en ATRP..... | 35 |
| Figura 2.1.- Representación esquemática de la síntesis de los catalizadores $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ | 40 |
| Figura 2.2.- Representación esquemática de la síntesis de PMMA..... | 45 |
| Figura 3.1.- Estructuras de los catalizadores de rutenio (II) sintetizados..... | 50 |
| Figura 3.2.- Cinética de las polimerizaciones de MMA utilizando como catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (Tabla 3.5). Reacción 1: $[\text{MMA}]_0 = 8.3819 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0211 \text{ M}$; $[\text{C}]_0 = 0.0414 \text{ M}$. Reacción 2: $[\text{MMA}]_0 = 8.3819 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0423 \text{ M}$; $[\text{C}]_0 = 0.0423 \text{ M}$. Reacción 3: $[\text{MMA}]_0 = 8.0595 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0822$; $[\text{C}]_0 = 0.0409 \text{ M}$ | 57 |
| Figura 3.3.- Cinética de la polimerización de MMA utilizando como catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (Tabla 3.5). Reacción 4: $[\text{MMA}]_0 = 8.3819 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0423 \text{ M}$; $[\text{C}]_0 = 0.0042 \text{ M}$ | 57 |
| Figura 3.4.- Comportamiento de la conversión vs tiempo de las polimerizaciones de MMA utilizando como catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (Tabla 3.5)..... | 58 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.5.- Comportamiento de la conversión vs tiempo de la reacción 4 en la polimerización de MMA utilizando como catalizador [Ru(tolpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ (Tabla 3.5)..... | 58 |
| Figura 3.6.- Comportamiento de M _n , M _{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 1(Tabla 3.5)..... | 59 |
| Figura 3.7.- Comportamiento de M _n , M _{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 2 (Tabla 3.5)..... | 59 |
| Figura 3.8.- Comportamiento de M _n , M _{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 3 (Tabla 3.5)..... | 60 |
| Figura 3.9.- Comportamiento de M _n , M _{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 4 (Tabla 3.5)..... | 60 |
| Figura 3.10.- Cinéticas de las polimerizaciones de MMA utilizando como catalizador [Ru(phpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ (Tabla 3.6). Reacción 1: [MMA] _o = 8.3819 M; [I] _o = 0.0211 M ; [C] _o = 0.0414 M. Reacción 2: [MMA] _o = 8.3819 M; [I] _o = 0.0423 M; [C] _o = 0.0423 M. Reacción 3: [MMA] _o = 8.0595 M; [I] _o = 0.0822; [C] _o = 0.0409 M..... | 62 |
| Figura 3.11.- Cinética de la polimerización de MMA utilizando como catalizador [Ru(phpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ (Tabla 3.6).Reacción 4: [MMA] _o = 8.3819 M; [I] _o = 0.0423 M; [C] _o = 0.0042 M..... | 62 |
| Figura 3.12.- Comportamiento de la conversión vs tiempo de las polimerizaciones de MMA utilizando como catalizador [Ru(phpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ (Tabla 3.6)..... | 63 |
| Figura 3.13.- Comportamiento de la conversión vs tiempo de la reacción 4 en la polimerización de MMA utilizando como catalizador [Ru(phpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ (Tabla 3.6)..... | 63 |
| Figura 3.14.- Comportamiento de M _n , M _{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 1 (Tabla 3.6)..... | 64 |
| Figura 3.15.- Comportamiento de M _n , M _{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 2 (Tabla 3.6)..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.16.- Comportamiento de M_n , M_{n-1} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 3 (Tabla 3.6)..... | 65 |
| Figura 3.17.- Comportamiento de M_n , M_{n-1} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 4 (Tabla 3.6)..... | 65 |
| Figura 3.18.- Espectro de RMN ^1H del PMMA sintetizado..... | 70 |
| Figura 3.19.- Espectros de RMN ^1H del PMMA [56]. (a) sindiotático, rr (estereoquímica obtenida) y (b) isotático, mm..... | 71 |
| Figura 4.1.- Mecanismo de iniciación propuesto para la polimerización de metacrilato de metilo por ATRP, utilizando $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ como catalizadores..... | 73 |

GLOSARIO

| | |
|-------------------------|--|
| ATRP | Polimerización radicalica por transferencia de átomos |
| $Al(OiPr)_3$ | Isopropóxido de aluminio |
| AIBN | 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo) |
| ATRA | Adición radicalica por transferencia de átomos |
| BPO | Peroxido de benzoilo |
| BEB | 1-Bromoetilbenceno |
| DMF | N,N',-Dimetilformamida |
| EtOH | Etanol |
| EBl | 2-Bromoisobutirato de etilo |
| E | Potencial químico |
| FT-IR | Espectroscopia de Infrarrojo |
| GPC | Cromatografía de permeación en gel |
| MMA | Metacrilato de metilo |
| \bar{M}_n | Peso molecular promedio en número |
| \bar{M}_{n-t} | Peso molecular teórico promedio en número |
| \bar{M}_w | Peso molecular promedio en peso |
| \bar{M}_w / \bar{M}_n | Polidispersidad |
| NMP | Polimerización controlada por notróxidos |
| PDI | Polidispersidad |
| PMMA | Poli(metacrilato de metilo) |
| phen | 1,10-Fenantrolina |
| phpy | 2-Fenilpiridina |
| PRC | Polimerización radicalica controlada |
| RAFT | Transferencia de cadena reversible por adición fragmentación |
| RMN | Espectroscopia de resonancia magnética nuclear |
| tolpy | 2-Tolilpiridina |
| TEMPO | 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloxi |
| THF | Tetrahidrofurano |

RESUMEN

El método de polimerización radicalica por transferencia de átomo (*atom transfer radical polymerization*, ATRP) permite obtener polímeros y copolímeros de baja polidispersidad y con estructuras bien definidas para una gran variedad de monómeros vinílicos.

Existen varios complejos de metales que funcionan efectivamente en la polimerización radicalica controlada. El mayor éxito se logró con compuestos de cobre y rutenio. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado rutas sintéticas para la preparación de nuevos complejos ciclotalados de rutenio (II), $\text{cis-[Ru(o-C}_6\text{H}_4\text{-2-(4-CH}_3\text{)py)(phen)(MeCN)}_2\text{]PF}_6$ y $\text{cis-[Ru(o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py)(phen)(MeCN)}_2\text{]PF}_6$, los cuales han sido aplicados con éxito en polimerización radicalica controlada/viviente de metacrilato de metilo. Estos catalizadores son muy eficientes en procesos ATRP, pero, para desarrollar un sistema de iniciación de alta efectividad con base en ellos, es necesario entender el mecanismo de reacción.

Hasta el momento, el mecanismo en ATRP ha sido estudiado para complejos de cobre. Para la investigación y desarrollo de nuevos sistemas catalíticos basados en derivados de rutenio (II) es necesario crear un sistema catalítico de alta actividad y estudiar el mecanismo. Los sistemas catalíticos de ATRP son muy particulares, cada sistema requiere sus propios componentes, por eso, las reglas creadas para los complejos de cobre no necesariamente funcionan para procesos ATRP catalizados por complejos de rutenio (II). Los resultados obtenidos de la polimerización de metacrilato de metilo usando estos catalizadores en presencia de compuestos como el isopropóxido de aluminio ($\text{Al(O}i\text{Pr)}_3$) confirmaron su eficiencia. Además, recientemente hemos descubierto que se puede polimerizar metacrilato de metilo utilizando los dos catalizadores anteriormente mencionados, sin utilizar $\text{Al(O}i\text{Pr)}_3$, en tolueno, utilizando tres diferentes iniciadores como 2-bromoisobutirato de etilo, tetracloruro de carbono y 1-bromoetilbenceno. Aunque, en este caso se obtuvieron conversiones menores, pesos moleculares del doble del peso molecular teórico y bajas polidispersidades (entre 1.2-1.4). Entonces, la ausencia de $\text{Al(O}i\text{Pr)}_3$ en la mezcla afecta la conversión y disminuye la velocidad de la reacción, pero puede operar posiblemente un mecanismo de reacción más simple, el cual se propone en este trabajo para estos catalizadores específicamente.

INTRODUCCION

Por varios años, la polimerización por medio de un mecanismo de radicales libres ha sido ampliamente utilizado en la industria para producir materiales poliméricos, ya que se aplica a una gran cantidad de monómeros vinílicos. Las razones fundamentales de este hecho radican en la versatilidad de este tipo de reacciones, a que no se requieren condiciones de alta pureza ni para los monómeros ni para los iniciadores; además de que las condiciones de reacción son relativamente suaves. Sin embargo, la principal limitación de este método es el poco control sobre factores fundamentales, los cuales están directamente relacionados con las propiedades finales del polímero obtenido, como son: el peso molecular, la polidispersidad, arquitectura y composición del polímero.

Una de las soluciones anteriormente encontradas para este problema fue el empleo de la polimerización iónica, la cual, por su naturaleza, siempre es posible controlarla; de ahí el término que se empezó a emplear fue el de "viviente". Es decir, polimerización iónica "viviente", ya fuese catiónica o aniónica [1], claro está que, bajo condiciones de reacción de alta pureza se evitan reacciones de terminación y de transferencia de cadena presentes en los procesos convencionales y/o tradicionales. Sin embargo, la polimerización iónica viviente también presenta limitaciones, una de ellas es que se requieren condiciones de alta pureza, bajas temperaturas y sólo se puede usar con un número limitado de monómeros, principalmente con grupos electro atractores y/o electrodonadores, pues debido a, que su mecanismo es vía carbaniones o carbocationes.

Fue hasta la década de los noventa, mas específicamente en 1995 [2,3] cuando surgió una nueva técnica diferente de los procesos ya existentes, que combina las ventajas de la polimerización por radicales libres y las ventajas de la polimerización iónica viviente, sin las desventajas que presentan cada una de ellas. Este método de polimerización se conoce desde entonces como polimerización radicalica controlada o "viviente" y es un método novedoso, el cual permite obtener polímeros y copolímeros en bloque de baja polidispersidad y con estructuras bien definidas utilizando una amplia gama de monómeros vinílicos [3-5].

Actualmente existen principalmente tres métodos para realizar polimerización radicalica viviente, los cuales son: RAFT (*reversible addition fragmentation chain transfer*), ATRP (*atom transfer radical polymerization*) y NMP (*nitroxide mediated polymerization*) [6]. El principio que se aplica es el mismo para todos los métodos y se basa en el establecimiento de un equilibrio dinámico entre una pequeña cantidad de radicales libres en crecimiento o activos y una gran cantidad de especies llamadas durmientes.

De los tres métodos anteriores, el método de ATRP es uno de los más prometedores y se aplica a un gran número de monómeros vinílicos. Varios complejos de metales de transición funcionan efectivamente como catalizadores en este proceso de polimerización, principalmente los complejos de rutenio (Ru), cobre (Cu), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) y algunos otros [6-9].

Hasta el momento, el mayor éxito se ha logrado con compuestos de cobre y rutenio. Los desarrollos tecnológicos reportados en la literatura sobre el mecanismo de iniciación en procesos ATRP se han entendido para los complejos de cobre, pero no así para los complejos de rutenio [3,10]. Los sistemas catalíticos de ATRP son muy específicos y cada sistema requiere sus propios componentes y, claro, su propio mecanismo; por eso, las reglas creadas para los complejos de cobre no son necesariamente aplicables para los procesos ATRP catalizados por complejos de rutenio, de tal forma que es necesario proponer un mecanismo para estos últimos.

Recientemente en el Instituto de Química en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales se ha desarrollado un nuevo método de síntesis de complejos ciclometalados de rutenio (II) tales como $\text{cis-[Ru(o-C}_6\text{H}_4\text{-2-(4-CH}_3\text{)py)(phen)(MeCN)}_2\text{]PF}_6$ y $\text{cis-[Ru(o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py)(phen)(MeCN)}_2\text{]PF}_6$ [11,13]; los cuales han sido probados para controlar la polimerización de estireno y metacrilato de metilo. Los resultados obtenidos en presencia de compuestos de aluminio como el isopropóxido de aluminio $\text{Al(O}i\text{Pr)}_3$ confirmaron su eficiencia. También recientemente hemos descubierto que es posible la polimerización de metacrilato de metilo utilizando los dos catalizadores anteriormente mencionados, sin utilizar $\text{Al(O}i\text{Pr)}_3$ pero utilizando tolueno como disolvente y tres diferentes iniciadores como 2-bromoisobutirato de etilo, tetracloruro de carbono y 1-bromoetilbenceno, se obtienen conversiones menores que las obtenidas con isopropóxido de aluminio, pesos moleculares dos veces por arriba del peso molecular teórico y bajas polidispersidades. Sin embargo, la ausencia de

isopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ facilita mucho el estudio y entendimiento del mecanismo de polimerización que opera. El cual es necesario entender, para poder desarrollar un sistema de iniciación de alta efectividad, es por esta razón que el interés de este trabajo es desarrollar y proponer el mecanismo de iniciación de estos complejos de rutenio.

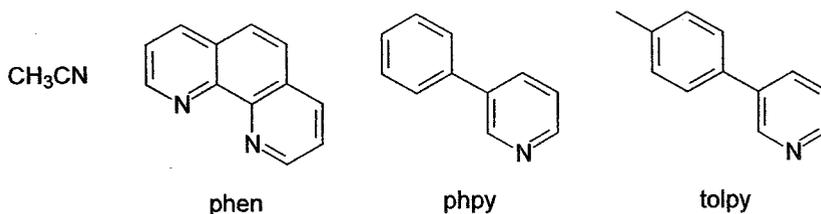
OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un nuevo sistema de alta efectividad basado en complejos de rutenio (II) para realizar la polimerización controlada de metacrilato de metilo.

OBJETIVOS PARTICULARES

Para desarrollar el presente trabajo se han planteado los siguientes objetivos particulares:

- a) Sintetizar dos catalizadores de rutenio (II): uno de ellos con ligantes de acetonitrilo, fenilpiridina (phpy) y fenantrolina (phen) y el otro con ligantes de acetonitrilo, tolipiridina (tolpy) y fenantrolina (phen).

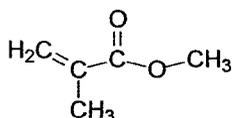


- b) Encontrar las condiciones adecuadas para llevar a cabo la polimerización controlada de metacrilato de metilo (MMA) con los dos catalizadores sintetizados.
- c) Realizar el estudio cinético de la polimerización del metacrilato de metilo utilizando alternativamente los dos catalizadores de rutenio (II).
- d) Evaluar la eficiencia de los complejos de rutenio (II) como controladores de la polimerización del metacrilato de metilo (MMA).
- e) Proponer un mecanismo de iniciación para los dos catalizadores de rutenio (II) sintetizados.

MATERIALES DE INVESTIGACION

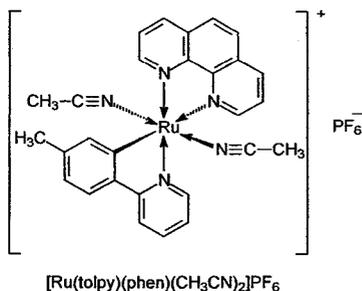
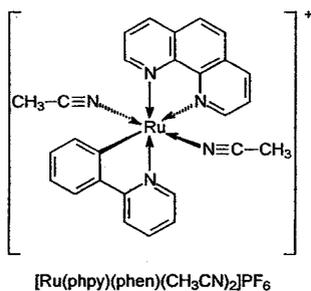
El monómero que se utilizará como material de estudio es el metacrilato de metilo, este material resulta atractivo debido a la facilidad de manipulación y a la disponibilidad de información con respecto al polímero. Además de estas características, el poli(metacrilato de metilo) resulta atractivo como material de investigación porque su polimerización puede realizarse en condiciones relativamente suaves y no requiere infraestructura complicada. Los catalizadores que se utilizarán serán catalizadores basados en complejos de rutenio (II) los cuales se diferencian únicamente en que en uno se ha remplazado 2-(p-tolil) piridina por 2-fenilpiridina, se utilizan además tres iniciadores diferentes los cuales se muestran a continuación.

Monómero

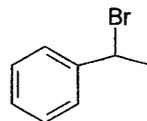
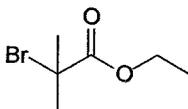


Metacrilato de metilo (MMA)

Catalizadores



Iniciadores



Tetracloruro de carbono

2-Bromoisobutirato de etilo

1-Bromoetilbenceno

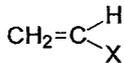
Capítulo 1.- Antecedentes.

Por varios años, la polimerización por medio de un mecanismo de radicales libres ha sido ampliamente utilizada en la industria para producir materiales poliméricos, ya que se aplica a una gran cantidad de monómeros vinílicos. Las razones fundamentales de este hecho radican en la versatilidad de este tipo de reacciones, a que se aplican a toda la familia de monómeros vinílicos, tienen tolerancia a disolventes próticos y no se requieren condiciones de alta pureza, además de que las condiciones de reacción son relativamente suaves ($T = 50 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

1.1.- Polimerización por radicales libres.

Una polimerización por radicales es una reacción que, como su nombre lo indica, se inicia por el rompimiento homolítico de un enlace y el centro activo propagante es un radical libre. En una reacción en cadena; los monómeros se adicionan muy rápido a los radicales y, el peso molecular depende poco de la conversión [14,15].

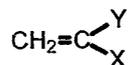
Obviamente todos los monómeros utilizados tienen un doble enlace (o varios) *p.ej.*; $\text{C}=\text{C}$, o compuestos vinílicos de la forma:



Donde x puede ser:

| | |
|-------------------------|--------------------|
| $-\text{C}_6\text{H}_5$ | estireno |
| $-\text{Cl}$ | cloruro de vinilo |
| $-\text{OCOCH}_3$ | acrilato de metilo |
| $-\text{CN}$ | acrilonitrilo |

Y también compuestos de dos sustituyentes de la forma:



Donde: X=Y= Cl cloruro de vinilideno
 X = CH₃, Y = OCOCH₃ metacrilato de metilo

También compuestos polisustituídos como: CF₂ = CF₂

También compuestos diénicos, como: butadieno; CH₂ = CH - CH = CH₂

El mecanismo de este tipo de polimerización se divide en tres reacciones elementales como sigue [14,15]:

Iniciación: Generalmente empieza por la descomposición del iniciador en dos radicales libres, los cuales, inmediatamente se adicionan, a una primera molécula de monómero.

I = Iniciador que da dos radicales *R*[•].

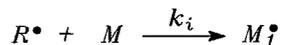
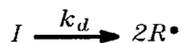
M = Monómero.

M_i[•] = Cadena en crecimiento con *i* unidades de monómero.

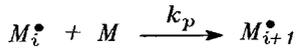
M_i = Cadena terminada con *i* unidades de monómero.

D = Disolvente.

Descomposición del iniciador:

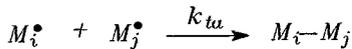


Propagación: El crecimiento de las cadenas se efectúa por adición sucesiva del monómero hacia los centros activos.

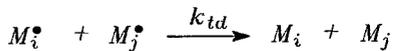


Terminación: El crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos, sin embargo la terminación suele ser de dos tipos:

a) *Terminación por acoplamiento:* Dos cadenas radicales en crecimiento se combinan para formar una sola cadena.



b) *Terminación por desproporción:* Uno de las cadenas radicales en crecimiento se combina con un hidrógeno final de otra cadena radical en crecimiento.

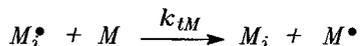


A estas tres tipos de reacciones conviene añadir una reacción importante que es la reacción de transferencia de cadena, estas reacciones no afectan la velocidad de polimerización R_p , pero resulta en bajos pesos moleculares de los polímeros obtenidos [14.15]. La transferencia puede ser:

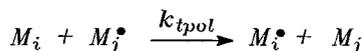
1) La transferencia normal donde el radical tiene la misma reactividad que el radical en crecimiento. En este caso la polimerización continúa normalmente con la misma velocidad.

2) La transferencia normal en donde el radical tiene menor reactividad que el radical en crecimiento. En este caso, se observa generalmente una disminución de la velocidad de polimerización.

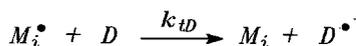
a) *Transferencia con el monómero*: Es muy frecuente, y en el caso de monómeros sin el grupo CH₃ en posición α al doble enlace (α olefinas) no es significativa.



b) *Transferencia con el polímero*: Una cadena de polímero terminada puede, en ciertos casos, transferir con un radical en crecimiento. Entonces la transferencia puede producirse en una cadena de polímero que haya perdido su actividad, lo que le permite crecer (a menudo por una ramificación).



c) *Transferencia con el disolvente*: Se puede producir en el caso de una polimerización en solución.



d) *Transferencia con el iniciador*: Este es un caso importante porque produce lo que se llama: la descomposición inducida del iniciador. Los radicales producidos por la descomposición térmica del iniciador, transfieren sobre el iniciador y propagan así su descomposición (son esencialmente los hidroperóxidos) [14].



Un caso especial son los agentes de *transferencia de cadena o modificadores*. Estos compuestos provocan reacciones de transferencia y se agregan para disminuir

el peso molecular del polímero. Son generalmente mercáptanos de cadena alifática larga.

1.2.- Cinética de la polimerización por radicales libres.

La cinética de este tipo de polimerización es muy importante, ya que indica el curso y el orden de la reacción; además permite ver los puntos clave para controlar.

Si se consideran dos hipótesis [15]:

1) El *principio de igual reactividad* de Flory. Donde se establece que, la constante de propagación k_p , y la constante de velocidad de terminación k_t , son independientes de las longitudes i y j de las cadenas (con $i, j = 1, 2, 3, \dots$), es decir, la reactividad no depende de la longitud de la cadena; únicamente en sistemas concentrados k_t puede decrecer con el incremento de i y j al final de la reacción, cuando la terminación esta controlada por la difusión (efecto de alta viscosidad).

2) La concentración de los fragmentos de iniciador $[R^*]$ y $[M^*] = \sum [M_i^*]$ de todos los finales de las cadenas ($i = 1, 2, 3, \dots$) permanece muy baja, debido a la alta reactividad de los radicales, y pronto logran un *estado estacionario*, donde las velocidades de formación y desaparición de los centros activos, es constante; es decir, cuando las concentraciones de los radicales son iguales.

La velocidad de descomposición del iniciador para formar radicales R^* es expresada por:

$$-\frac{d[I]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (1.1)$$

Donde f es la efectividad de iniciación, e indica que no se descompone el 100 % del iniciador. La velocidad R_i es la velocidad de formación de radicales propagantes R^* y se puede expresar como sigue:

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = R_i = k_i[R^*][M] \quad (1.2)$$

Entonces, la etapa de iniciación contiene dos reacciones elementales ecuaciones (1.1) y (1.2), donde la primera (1.1) es mucho mas lenta, y es la etapa que determina la velocidad total.

Después de un tiempo, los pares de cadenas activas desaparecen con una velocidad de terminación:

$$R_t = 2k_t[M^*][M^*] \quad (1.3)$$

Asumiendo la segunda hipótesis se llega a lo siguiente:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = 2k_d[I] - 2k_t[M^*][M^*] = R_i - 2k_t[M^*]^2 = 0 \quad (1.4)$$

o bien

$$2k_d[I] - 2k_t[M^*]^2 = 0 \quad (1.5)$$

Así, la concentración de los centros activos (o radicales) en el estado estacionario es:

$$[M^*] = \left(\frac{k_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

Asumiendo la primera hipótesis se tiene que la velocidad de propagación puede ser escrita como:

$$R_p = k_p[M] \sum [M_i^*] = R_p[M][M^*] \quad (1.7)$$

Si la polimerización produce verdaderamente cadenas largas, entonces cada paso de iniciación del monómero, sería seguido por un gran número de pasos de propagación. En otras palabras, la velocidad de desaparición del monómero por iniciación, puede ser despreciada con respecto a la velocidad de propagación y, con buena precisión, se puede decir que el monómero se gasta solamente para formar el polímero:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \approx R_p \quad (1.8)$$

Sustituyendo la ec. (1.6) en la ec. (1.7), se obtiene la ecuación (1.9) para la velocidad de polimerización, bajo condiciones de estado estacionario:

$$-\frac{d[M]}{dt} \approx R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (1.9)$$

o bien

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1.10)$$

Donde f es el factor de eficiencia, una medida de los fragmentos del iniciador que inician el crecimiento de cadenas. Cuando los radicales primarios también se recombinan con otros radicales, o son usados por reacciones colaterales, f es menor que 1 ($f \ll 0.3$ para la mayoría de los iniciadores), y k_d sería remplazado por fk_d . A partir de la ecuación (1.11) es obvio que la velocidad de polimerización decrece con la conversión de I y M ; y desaparece tan pronto como uno o ambos de estos reactivos se agotan completamente.

1.3.- Determinación de polimerización viviente.

Cuando en la polimerización no ocurren reacciones de terminación y transferencia de cadena, como suele ocurrir en las tradicionales [16], entonces la polimerización se determina como viviente, y en este caso el peso molecular depende linealmente de la conversión. Si $R_i > R_p$, las polidispersidades son cercanas a 1.

Hasta hace algunos años, las únicas reacciones de polimerización que presentaban este carácter "viviente", eran las reacciones por mecanismo iónico. En este tipo de reacciones, la terminación bimolecular entre cadenas en crecimiento, es prácticamente imposible, debido a que poseen la misma carga; el centro activo se

mantiene vivo durante todo el proceso, y si se agrega más monómero las cadenas poliméricas volverán a crecer.

La polimerización iónica sólo es efectiva con monómeros vinílicos que contengan un grupo donador de electrones (GDE) en cuyo caso es catiónica o un grupo atractor de electrones (GAE) en cuyo caso es aniónica, y estos grupos son capaces de estabilizar el carbocation o carbanion correspondiente [15], como se muestra en la [Figura 1.1] y en la [Figura 1.2]. Aquí es posible el control del peso molecular y de grupos terminales.



Figura 1.1.- Monómeros vinílicos con a) grupos donadores de electrones y b) grupos atráctores de electrones.

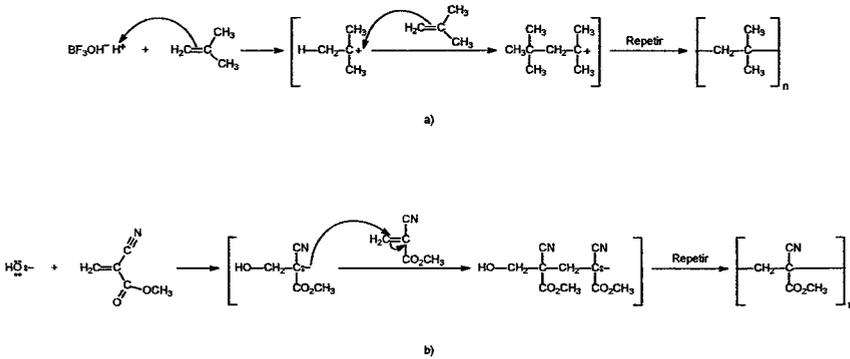


Figura 1.2.- Polimerización a) catiónica de isobutileno y b) aniónica de α -cianoacrilato de metilo [17].

De esta forma, es posible la síntesis de polímeros con control de parámetros como: peso molecular, polidispersidad, composición y micro estructura. La desventaja de este tipo de polimerizaciones, es que se necesitan temperaturas cercanas a -70 o -90 °C para mantener el control.

Existen varias formas experimentales de comprobar si una polimerización presenta un comportamiento viviente. Las características que toda polimerización considerada viviente debe cumplir, son las siguientes [6]:

- 1) Las velocidades de transferencia de cadena y de terminación deben ser iguales a cero, $R_{tr} = R_t = 0$.
- 2) Idealmente, la velocidad de iniciación debe ser mayor o por lo menos igual a la velocidad de propagación, $R_i \geq R_p$.
- 3) Las gráficas de $\ln [M]_0/[M]_t$ vs tiempo [Figura 1.3] y peso molecular promedio en número vs % de conversión [Figura 1.4] deben dar una línea recta. Donde $[M]_0$ es la concentración inicial del monómero y $[M]_t$ es la concentración del monómero a cualquier tiempo distinto de cero.
- 4) Adicionalmente, la gráfica de índice de polidispersidad vs % de conversión debe ser también una línea recta [Figura 1.5].

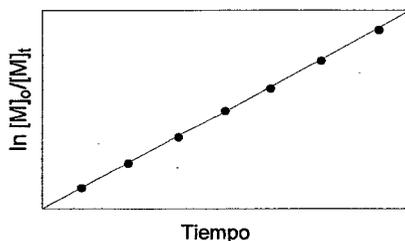


Figura 1.3.- Comportamiento de $\ln [M]_0/[M]_t$ vs tiempo para una polimerización viviente.

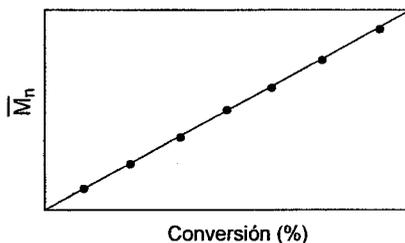


Figura 1.4.- Comportamiento de \bar{M}_n vs tiempo para una polimerización viviente.

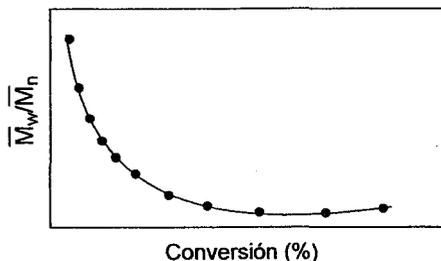


Figura 1.5.- Comportamiento de $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ vs tiempo para una polimerización viviente.

1.4.- Polimerización radicalica viviente.

El desarrollo de la polimerización radicalica controlada/viviente (PRC), ha sido una meta en la química de polímeros, debido a que un proceso radicalico es mucho más tolerante a grupos funcionales e impurezas, y es el principal método industrial para producir polímeros. La polimerización controlada/ "viviente" vía radicales libres es un método novedoso que se desarrolló en los últimos años de la década de los 90's [18-20]. El atractivo de su investigación y desarrollo radica en el control sobre algunos de los elementos claves de las estructuras macromoleculares, como son: peso molecular, polidispersidad, arquitectura y composición.

1.4.1.- Fundamentos de polimerización radicalica viviente.

La polimerización radicalica viviente está basada en el principio de suprimir las reacciones de terminación bimolecular, a través de la transformación de los radicales en crecimiento en un equilibrio temporal, reversible y dinámico, entre especies durmientes y activas. Por medio de este proceso, se busca disminuir la concentración de radicales [6,21]. Esta disminución de la concentración de radicales, decrece la velocidad de las reacciones de terminación bimolecular.

Esta transformación reversible, significa que los radicales en crecimiento y las especies durmientes están en equilibrio, favoreciendo las especies durmientes, [especies durmientes] \rightleftharpoons [radicales en crecimiento]. Como ya se mencionó, la reversibilidad es el punto crítico para el control preciso del peso molecular del polímero o grado de polimerización; el equilibrio debe de ser suficientemente más rápido que la propagación, para obtener bajas polidispersidades. Algunas de las características típicas de la polimerización radicalica controlada son las siguientes [19]:

1) El intercambio rápido entre especies activas y durmientes permite el simultáneo, crecimiento de todas las cadenas, mientras mantiene la concentración de radicales bastante baja, minimizando la etapa de terminación. Este intercambio también permite la iniciación cuantitativa, necesaria para construir polímeros con arquitectura y funcionalidades especiales. También, el dinamismo y la rapidez del establecimiento del equilibrio, permiten llevar a cabo la propagación, por igual para todas las especies radicálicas, tanto durmientes como activas. Esto tiene como consecuencia la formación de cadenas con una longitud casi uniforme.

2) La baja concentración de especies activas, o bien, el desplazamiento del equilibrio al estado durmiente, disminuye significativamente la concentración de radicales libres y las reacciones de terminación bimolecular en el sistema, conduciendo a una polimerización radical que se comporta como un sistema viviente.

Así, para lograr las características antes mencionadas es necesario reunir ciertas condiciones más específicas respecto de los componentes de un sistema radicálico controlado, las cuales son [19]:

1) Especies durmientes convenientes con potenciales sitios activos a partir de los cuales los radicales puedan ser formados, ---C---X .

2) Un mecanismo que genere especies en equilibrio a partir de las especies durmientes:

a) Adecuados grupos salientes (X) desde el radical en crecimiento para establecer un equilibrio rápido entre las especies: ---C---X y $\text{---C}^\bullet (+ \bullet\text{X})$.

b) Un adecuado mecanismo de activación o activador (Y) para formar nuevamente el radical a partir de las especies durmientes:
 $\text{---C---X} + \text{Y} \longrightarrow \text{---C}^\bullet + \bullet\text{X---Y}$

Las especies durmientes son radicales atrapados de manera reversible. Cuando los centros activos están durmiendo no participan en ninguna de las reacciones, incluido el crecimiento de la cadena; sin embargo, éstos pueden regresar fácilmente a su estado activo de radicales libres, rompiendo el enlace C-X por medio

de la estimulación física (con calor) o química (con la formación de un complejo de metal como catalizador) como se muestra a continuación, [Figura 1.6]:

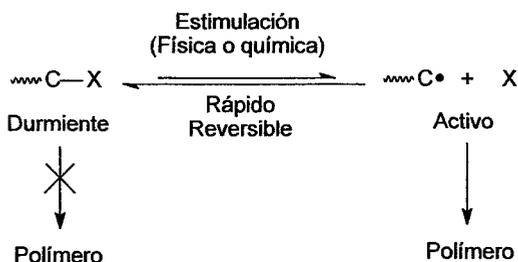


Figura 1.6.- Equilibrio entre especies durmientes y activas.

Los átomos que pueden ser utilizados como especies durmientes son aquéllos que presentan enlaces covalentes tipo C-C, C-S, C-O, C-Halógeno y C-Metal. De esta manera, se pueden polimerizar controladamente una gran variedad de familias de monómeros vinílicos, incluyendo estireno y sus derivados, metacrilatos, acrilatos, dienos, etc.

1.4.2.- Técnicas empleadas en la polimerización radicalica viviente.

Existen principalmente tres métodos para alcanzar condiciones "vivientes" en polimerización radicalica: RAFT (*Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer*), ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) y NMP (*Nitroxide Mediated Polymerization*). Todos se basan en el mismo principio; es decir, en el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una mínima cantidad de radicales en crecimiento y una gran cantidad de especies durmientes [6]. Las especies durmientes pueden ser halogenuros de alquilo (ATRP), tioesteres (RAFT) y alcoxiaminas (NMP o SFRP).

Todos los métodos de polimerización radicalica controlada (PRC), se muestran más adelante [Figuras 1.7 - 1.9]. Incluidos los pasos de activación y desactivación, los radicales libres generados se propagan y terminan (con constantes de velocidad k_p y k_t , como en una polimerización radicalica convencional). Así, aunque la terminación ocurre bajo condiciones apropiadas, su contribución será pequeña y, entonces, adquiere un carácter controlado/viviente.

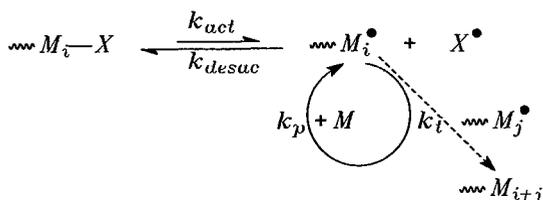


Figura 1.7.- Representación esquemática general de NMP [6].

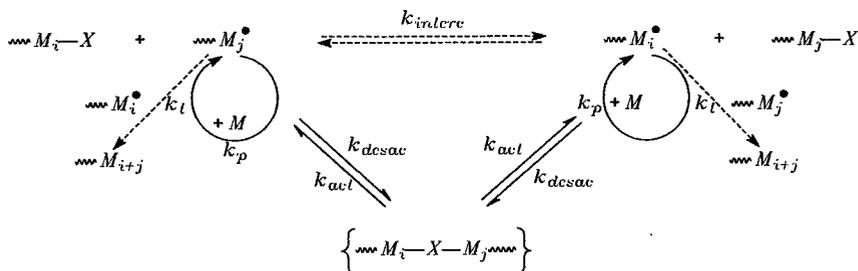


Figura 1.8.- Representación esquemática general de RAFT [6].

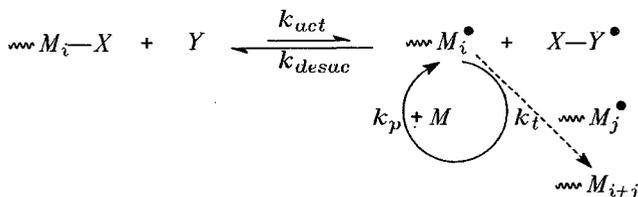


Figura 1.9.- Representación esquemática general de ATRP [6].

1.4.3.- Ventajas y desventajas de las diferentes técnicas existentes.

Algunas de las ventajas y desventajas de las técnicas para PRC existentes son las siguientes:

1) *Polimerización Mediada por Nitróxidos (NMP)* [18]: La principal característica de este método es la disociación homolítica del enlace nitrógeno oxígeno por medio de la estimulación térmica. Algunas de las ventajas y desventajas de esta técnica son:

a) *Ventajas*: No se requiere el uso de catalizadores ni el uso de complejos de metales de transición, para iniciar la polimerización, ésta puede llevarse a cabo con iniciadores tradicionalmente usados (BPO, AIBN) lo cual facilita el estudio de su mecanismo de iniciación [21,22].

b) *Desventajas*: Se requieren condiciones puras, libres de oxígeno, ya que es este átomo el que interviene directamente en el equilibrio entre especies durmientes y activas; también debido a que se requiere energía suficiente para romper el enlace nitrógeno-oxígeno de la alcoxiamina homolíticamente solo puede ocurrir a cierta temperatura suficientemente alta [23,24], y algunos monómeros pueden polimerizar térmicamente a esta temperatura, *p.ej.*, estireno. Existen nitroxidos con los cuales se polimerizan monómeros vinílicos con buen control, pero son muy caros. Los nitroxidos comercialmente disponibles como TEMPO y sus derivados sirven bien solamente para estireno y sus derivados.

2) *Adición Reversible de Transferencia de Fragmentos de Cadena (RAFT)* [25]: La principal característica de este método es la disociación homolítica del enlace carbono halógeno a través de la estimulación química, inducida por un activador el cual es un ácido de Lewis; *p.ej.*, $Al(OiPr)_3$, [Figura 1.8]. Algunas de las ventajas y desventajas de esta técnica son:

a) *Ventajas*: Es posible realizar polimerizaciones a temperaturas más bajas que las empleadas en NMP; se puede emplear una amplia variedad de iniciadores; es posible utilizar las técnicas de polimerización disponibles; *p.ej.*, en masa, solución y emulsión [10].

b) *Desventajas*: Se requieren condiciones puras, además, debido al incremento de la viscosidad del medio de reacción, se dificulta el equilibrio entre las cadenas del polímero. Varios agentes para RAFT son compuestos de azufre, algunos de los cuales son muy caros.

3) *Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomos (ATRP)*: La principal característica de este método es la disociación homolítica del enlace carbono halógeno a través de la estimulación química inducida por un activador, el cual es un ácido de Lewis; *p.ej.* con $Al(OiPr)_3$ y un complejo de metal de transición [6]. Algunas de las ventajas y desventajas de esta técnica son:

a) *Ventajas*: Se pueden obtener polímeros tanto de pesos moleculares bajos como altos; se pueden emplear las técnicas de polimerización disponibles, *p.ej.* masa, solución y emulsión; es posible realizar las reacciones de polimerización en un amplio intervalo de temperaturas, *p.ej.*, 20°C en adelante; igual que en RAFT, se pueden emplear una amplia variedad de catalizadores de metales de transición y de iniciadores [6,19].

b) *Desventajas*: Se deben emplear condiciones muy puras, dependiendo de la estabilidad del catalizador. La adición de un activador químico al medio de reacción, dificulta mucho el estudio del mecanismo de iniciación. Cada sistema de polimerización tiene su propio mecanismo, lo cual hace muy difícil establecer generalizaciones o reglas para esta técnica. Se debe purificar el polímero para caracterizarlo, y recuperar el catalizador.

1.5.- Técnica de ATRP para la polimerización radicalica viviente.

La técnica de ATRP para realizar polimerización radicalica viviente, fue desarrollada aproximadamente a mediados de la década de los 90's, mas especificamente en 1995, por Sawamoto [2] y Krzysztof Matyjaszewski [3]. Esta técnica, ha tenido un gran desarrollo debido al interés que despertó en prácticamente todo el mundo, principalmente por su versatilidad tanto en la forma de realizarse, es decir, condiciones de reacción suaves, y métodos en los cuales se pueden emplear, como son: masa, solución y emulsión, y también por la gran variedad de catalizadores que es posible emplear para controlar el peso molecular. Así mismo, hay una gran variedad de iniciadores capaces de reaccionar con diversos monómeros empleados, principalmente vinílicos. Si bien, tiene desventajas como las mencionadas anteriormente; no obstante, se han obtenido grandes éxitos empleando esta técnica, principalmente cuando se han empleado como controladores, catalizadores basados en complejos de cobre (Cu (I)), también con controladores basados en complejos de rutenio (Ru (II)) y hierro (Fe (II)); para controlar las polimerizaciones de estireno, acrilatos y metacrilatos, que se detallan mas adelante.

1.6.- Fundamentos de ATRP.

La polimerización radicalica por transferencia de átomos, se origina de la etapa de transferencia de átomo, la cual es la clave elemental, responsable de la reacción

para el crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas [6]. Esta técnica tiene su fundamento en la adición radical por transferencia de átomo (ATRA), que fija como objetivo la formación de 1:1, aductos de halogenuros de alquilo y alquenos. También, catalizados por complejos de metal de transición. El proceso ATRA es una modificación de la reacción de adición Kharasch, la que usualmente ocurre en radicales iniciadores convencionales.

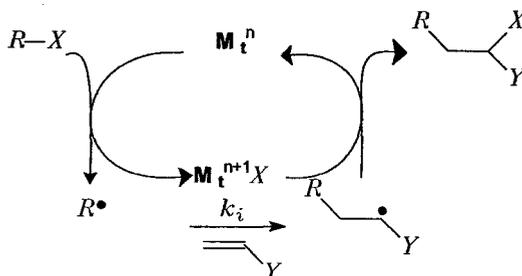


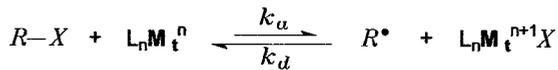
Figura 1.10.- Proceso ATRA.

La técnica ATRA [4] se realiza de la siguiente manera: inicialmente, las especies del metal de transición, M_t^n , sustraen el átomo de halógeno X de un halogenuro orgánico, $R-X$, para formar las especies oxidadas $M_t^{n+1}X$ y el radical R^\bullet . En el siguiente paso, el radical R^\bullet reacciona con un alqueno, al cual denominamos M , formando las especies radicales intermediarias $R-M^\bullet$. La reacción entre $M_t^{n+1}X$ y $R-M^\bullet$ da como resultado el producto $R-M-X$, y regenera las especies del metal de transición reducidas, M_t^n , las cuales reaccionan más adelante con $R-X$ y promueven un nuevo ciclo redox [Figura 1.10]. Si los halogenuros poliméricos son lo suficientemente reactivos, y el monómero está en exceso, es posible llevar a cabo una polimerización radical controlada/viviente.

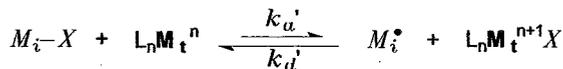
Los factores claves para estas reacciones son: la baja concentración de las especies radicales intermediarias a un tiempo dado y su rápida, pero reversible, transformación a especies durmientes, antes de sufrir la sucesiva adición a los monómeros.

El ciclo catalítico en ATRP [6], es a través de un intercambio reversible entre dos estados de oxidación de un complejo de metal de transición, como se muestra en la [Figura 1.11].

Iniciación.



Propagación.



Terminación.

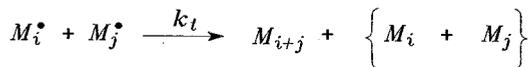
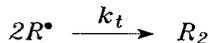


Figura 1.11.- Mecanismo propuesto para ATRP; utilizando complejos de metal de transición.

Como se muestra [Figura 1.11]: $R-X$ = Iniciador; R^\bullet = Radical; M_i^\bullet = Radicales propagantes; M_i-X = Cadena durmiente; L_n = Ligante; M_t^n = Metal en estado de oxidación n ; R_2 , M_{i+j} = Cadenas terminadas por acoplamiento; M_i , M_j = Cadenas terminadas por desproporción; M = Monómero vinílico.

El proceso se inicia por activación (rompimiento homolítico) del enlace carbono-halógeno del iniciador ($R-X$) por el complejo de metal de transición en el estado de oxidación bajo ($L_nM_t^n$), generando un radical alquilo (R^\bullet) y un compuesto metálico oxidado ($L_nM_t^{n+1}X$). Se propone que el centro metálico, se somete a una reacción

redox reversible, vía interacción con los halógenos terminales. Este proceso ocurre con constantes de velocidad de activación y desactivación, k_{act} y k_{desact} respectivamente.

Los radicales formados pueden iniciar la polimerización, reaccionando con el doble enlace de un monómero vinílico (k_i). Las cadenas poliméricas crecen, por la adición de los radicales intermedios a los monómeros, igual que en una polimerización radical convencional, con constante de propagación k_p .

Reacciones de terminación (k_t) también ocurren en este proceso, principalmente, a través de acoplamiento radical y desproporción; sin embargo, en un proceso ATRP bien controlado, no más que un pequeño porcentaje de las cadenas poliméricas experimenta terminación. Típicamente, no más del 5% del total de cadenas poliméricas en crecimiento terminan durante la etapa inicial. Este proceso genera complejos metálicos oxidados, $L_nM_t^{n+1}X$, como radicales persistentes; reduce la concentración estacionaria de radicales en crecimiento, y de esta forma minimiza la contribución de terminación.

Una exitosa técnica no tendría sólo una pequeña contribución de cadenas terminadas, también un uniforme crecimiento de todas las cadenas, que se logra por medio de una rápida iniciación y rápida desactivación (reversible).

El método ATRP fue desarrollada diseñando un catalizador apropiado (compuesto de metal de transición y ligantes); usando un iniciador con la estructura conveniente; ajustando las condiciones de polimerización. De tal manera que los pesos moleculares incrementen linealmente con la conversión y, las polidispersidades sean típicas de un proceso viviente. Esto nos conduce a un control sin precedente sobre la topología de la cadena (estrella, peine, ramificado, etc.), la composición (en bloque, gradiente, alternado, etc.) y la terminación funcional para un gran intervalo de monómeros polimerizables radicalmente.

1.7.- Componentes del sistema ATRP.

El sistema ATRP es un sistema multicomponente. Y esta compuesto por: monómero, iniciador con un átomo de halógeno transferible y un catalizador (compuesto de un metal de transición con algún ligando adecuado); algunas veces es usado un aditivo o activador [6]. Para que se tenga éxito en ATRP también se deben considerar otros factores como: disolvente y temperatura.

1.7.1.- Tipos de monómeros empleados en ATRP.

Una gran variedad de monómeros pueden ser exitosamente polimerizados por medio de ATRP. Dentro de los monómeros típicos se incluyen a estireno, meta y acrilatos y acrilonitrilo, los cuales contienen sustituyentes que pueden estabilizar el radical propagante [6,25-27]. Bajo las mismas condiciones, usando el mismo catalizador, cada monómero tiene su propia constante de equilibrio de transferencia de átomo para sus especies activas y durmientes. En ausencia de reacciones colaterales diferentes a terminación por acoplamiento o desproporción, el producto de k_p y la constante de equilibrio ($K_{eq} = k_{act}/k_{desact}$) determina esencialmente la velocidad de polimerización. ATRP no ocurrirá, u ocurre muy lentamente, si la constante de equilibrio también es pequeña. En contraste una constante de equilibrio demasiado grande conducirá a una gran cantidad de reacciones de terminación, debido a una gran concentración de radicales. Esto será acompañado por una gran cantidad de complejos metálicos en estado de oxidación alto desactivados; lo cual cambiará el equilibrio hacia las especies durmientes y puede resultar aparentemente en la disminución de la polimerización [28]. Cada monómero posee su propia velocidad de propagación. Así, para un monómero específico, también hay una concentración de radicales propagantes y una velocidad necesaria de desactivación de esos radicales con el fin de mantener el control de la polimerización. Pero ATRP es un proceso catalítico, y la posición del equilibrio total no depende únicamente del radical del monómero y de las especies durmientes, también puede ser ajustado por la cantidad y reactividad del catalizador de metal de transición adicionada.

Por lo tanto, para estudiar estos monómeros se dividen en: estirenos, acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilo, metacrilamidas, ácidos metacrílicos y otros en general.

1) *Estirenos*: El estireno y sus derivados han sido polimerizados por ATRP usando catalizadores de cobre [4,29], hierro [6,30], rutenio [6,31] y renio [6,32]. Algunos de los cuales se muestran a continuación [Figura 1.12].

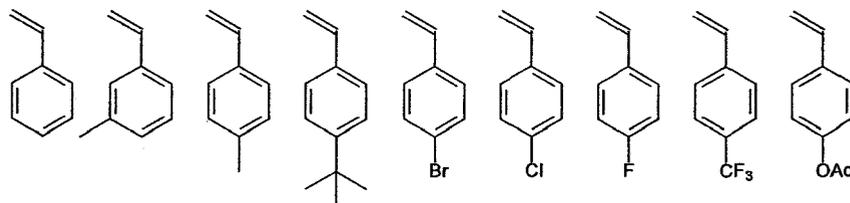
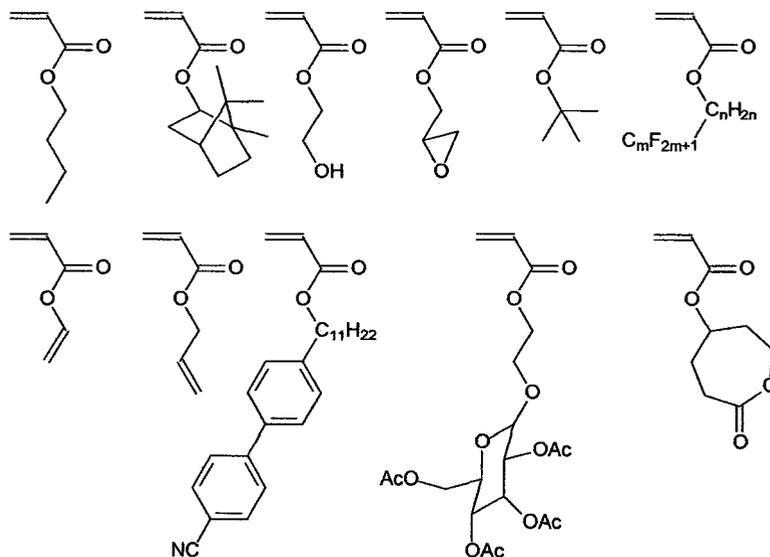


Figura 1.12.- Algunos derivados del estireno polimerizados por ATRP.

2) *Acrilatos*: Varios acrilatos han sido polimerizados por ATRP usando catalizadores de cobre [33], rutenio [34] y hierro [35]. Cobre parece ser mejor que los otros dos metales de transición, produciendo poliacrilatos bien definidos con bajas polidispersidades. Esto es parcialmente debido a la rápida desactivación del radical acrílico en crecimiento por un haluro de cobre. Algunos de estos monómeros se muestran a continuación [Figura 1.13].



Figuras 1.13.- Algunos acrilatos polimerizados por ATRP.

3) *Metacrilatos*: El metacrilato de metilo y algunos derivados han sido polimerizados por ATRP usando catalizadores de rutenio [34], cobre [36], níquel [37], hierro [38], paladio [39,40] y rodio [41,42]. La fácil polimerizabilidad de metacrilato de metilo por una gran variedad de catalizadores para ATRP se debe a la fácil activación de las especies durmientes y a los altos valores de las constantes de equilibrio para ATRP. Algunos de estos monómeros se muestran a continuación [Figura 1.14].

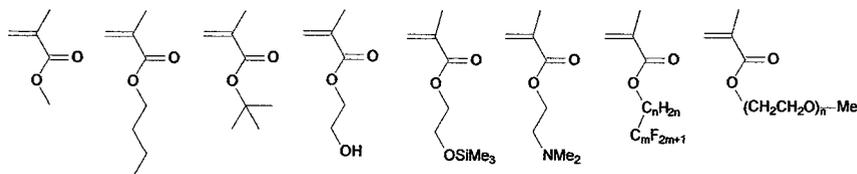


Figura 1.14.- Algunos metacrilatos polimerizados por ATRP.

4) *Acrilonitrilo*: El acrilonitrilo también ha sido polimerizado por ATRP; pero únicamente usando catalizadores de cobre [41,42]. Cabe destacar que es necesario usar un disolvente, ya que el poliacrilonitrilo es insoluble en su monómero. La DMF es un buen disolvente para poliacrilonitrilo; pero ésta puede acomplejar el cobre y desactivar el catalizador. Sin embargo, se han realizado polimerizaciones exitosas en carbonato de etileno en presencia del complejo $\text{CuBr}(\text{bpy})_2$; usando α -bromopropionitrilo como iniciador; en un intervalo de temperaturas de 44-64°C. La estructura de este monómero se muestra a continuación [Figura 1.15].

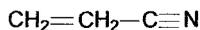


Figura 1.15.- Acrilonitrilo un monómero polimerizado por ARTP.

5) *Metacrilamida*: Polímeros de acrilamida [6] [Figura 1.16] y sus derivados, uno de ellos metacrilamida, han encontrado un amplio uso en la industria, agricultura y medicina debido a sus propiedades tales como su solubilidad en agua y su potencial biocompatibilidad. Cabe mencionar que el grupo funcional amida acompleja al catalizador, *p.ej.* $\text{CuBr}(\text{bpy})_2$; y entonces, se obtienen polímeros con peso molecular no controlado.

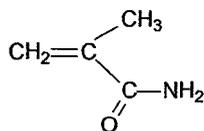


Figura 1.16.- Metacrilamida: un monómero polimerizado por ATRP.

6) *Ácido Metacrílico*: La polimerización controlada de ácido metacrílico por ATRP, representa un reto porque el monómero ácido puede envenenar al catalizador, coordinándose con el metal de transición. Adicionalmente, los ligantes que contienen nitrógeno en su estructura pueden ser protonados, los cuales pueden conferir habilidad de complejación del metal. Recientemente se ha logrado exitosamente la polimerización de metacrilato de sodio por ATRP en agua usando $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$ como catalizador y un macroiniciador basado en óxido de polietileno [43,44]. Los resultados fueron de moderados a buenos; el control del peso molecular fue bueno, y la polidispersidad fue baja $\text{PDI} = 1.3$. La selección del pH y el iniciador es crítico; el pH óptimo fue entre 8 y 9.

Alternativamente, el poli(ácido metacrílico) puede ser preparado vía polimerización de monómeros protegidos tales como tetrametilsilil metacrilato, *tert*-butil metacrilato, tetrahidropiranyl metacrilato y bencil metacrilato [Figura 1.17].

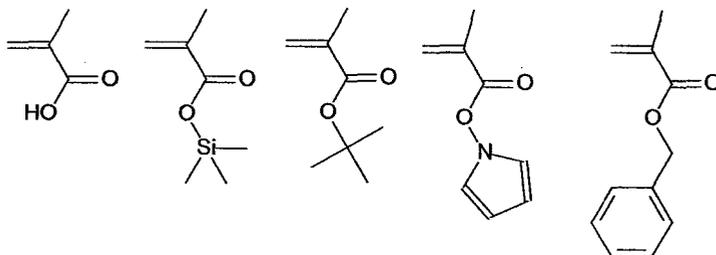


Figura 1.17.- Estructuras del ácido metacrílico y algunos monómeros protegidos utilizados para preparar poli(ácido metacrílico).

7) *Otros Monómeros*: Polímeros que contienen piridina en su estructura también han sido sintetizados por ATRP, ya que son usados en varias aplicaciones tales como: polímeros solubles en agua y agentes de coordinación para metales de transición; *p.ej.* 4-vinilpiridina (4VP), para dar poli (4-vinilpiridina) (P4VP). Estos polímeros también compiten por enlazarse al metal de transición en ATRP.

Además, otros monómeros han sido polimerizados por ATRP, tales como cloruro de vinilideno e isopreno [29] mediados por catalizadores de cobre. En el caso de vinil acetato únicamente se han hecho copolímeros con metil acrilato ya que su polimerización es muy difícil [Figura 1.18].

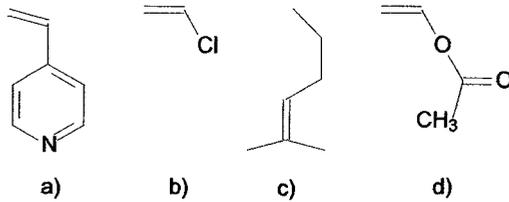


Figura 1.18.- Estructuras de a) 4-vinilpiridina, b) cloruro de vinilideno, c) isopreno y d) vinil acetato.

1.7.2.- Tipos de iniciadores empleados en ATRP.

El principal rol de un iniciador es determinar el número de cadenas de polímero en crecimiento. Si la iniciación es rápida y, la transferencia y la terminación son insignificantes, entonces, el número de cadenas en crecimiento es constante e igual a la concentración inicial del iniciador. El peso molecular teórico o grado de polimerización (GP) se incrementa inversamente proporcional a la concentración inicial del iniciador en una polimerización viviente (ecs. 1.11 y 1.12) [6].

$$GP = \left[\frac{[M]_0}{[I]_0} \right] * \alpha \quad (1.11)$$

o bien

$$M_{n-t} = \left[\frac{\alpha * [M]_0 * PM_M}{[I]_0} \right] + PM_I \quad (1.12)$$

donde: $GP = M_{n-t}$ = Peso molecular teórico

α = Conversión

$[M]_0$ = Concentración inicial de monómero

$[I]_0$ = Concentración inicial de iniciador

PM_M = Peso molecular del monómero

PM_I = Peso molecular del iniciador

Entonces, el peso molecular incrementa linealmente con la conversión [Figura 1.19].

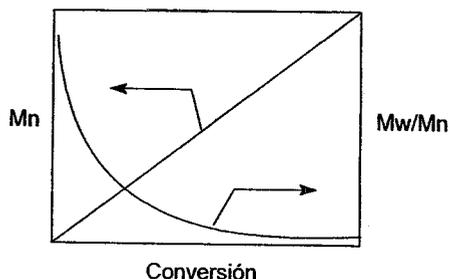


Figura 1.19.- Representación esquemática de la evolución del peso molecular y la polidispersidad con la conversión para una polimerización radicalica viviente [6].

Simultáneamente al incremento lineal del peso molecular la polidispersidad (M_w/M_n) decrece con la conversión, dependiendo de la velocidad relativa de desactivación (ec. 1.13)[6].

$$M_w / M_n = 1 + \left(\frac{[I]_0 k_p}{k_d [D]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (1.13)$$

donde $[I]_0$ = Concentración inicial de iniciador

k_p = Constante de rapidez de polimerización

k_d = Constante de desactivación

$[D]$ = Concentración de desactivador

α = Conversión

Varios iniciadores pueden ser utilizados en ATRP, y es un punto muy importante a tener en cuenta, ya que algunos son multifuncionales y pueden provocar el crecimiento de la cadena polimérica en varias direcciones. Es importante una iniciación rápida para obtener polímeros bien definidos con bajas polidispersidades. Una variedad de iniciadores típicos son los halogenuros de alquilo, los cuales han sido utilizados con éxito. Muchos tipos diferentes de compuestos halogenados son

iniciadores potenciales como son: alcanos halogenados, haluros bencílicos, α -haloesteres, α -halocetonas, α -halonitrilos y haluros de sulfonilo.

1) *Alcanos halogenados*: Alcanos halogenados tales como cloroformo o tetracloruro de carbono, son los típicamente utilizados en ATRP y fueron los primeros iniciadores utilizados [45] entre otros [Figura 1.20]:

2) *Haluros bencílicos*: Los haluros bencílicos sustituidos también son usados como iniciadores para monómeros más reactivos como metacrilato de metilo (MMA) [Figura 1.20] [6].

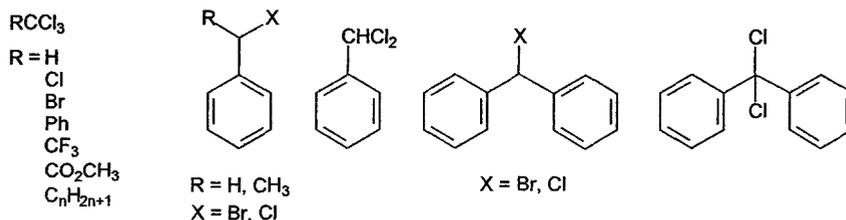


Figura 1.20.- Algunos alcanos halogenados y haluros bencílicos utilizados como iniciadores en ATRP [6].

3) *α -Haloesteres*: Varios α -haloesteres han sido exitosamente utilizados como iniciadores en ATRP [Figura 1.21]. En general, α -haloisobutiratos producen una iniciación radicalica más rápida, que la iniciada por el correspondiente α -halopropionatos. Se debe a la mejor estabilización de los radicales generados. Así, generalmente ocurre baja iniciación si son usados α -halopropionatos para iniciar la polimerización de metacrilatos. En contraste, los α -bromopropionatos son buenos iniciadores para acrilatos en ATRP, debido a su semejanza estructural.

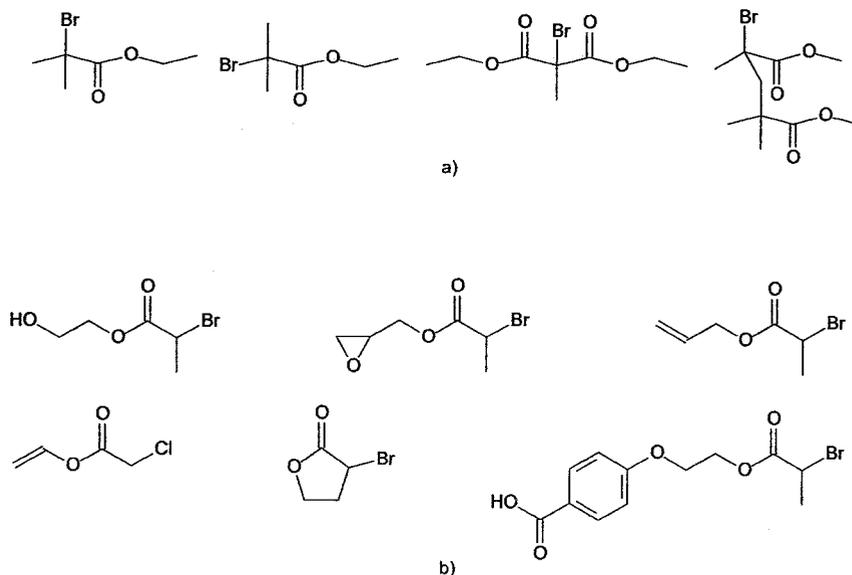


Figura 1.21.- Varios a) α -Bromoesteres y b) α -haloesteres usados como iniciadores en ATRP [6].

4) α -Halocetonas: También han sido utilizadas algunas α -halocetonas principalmente para polimerizar MMA [Figura 1.22].

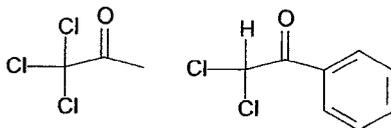


Figura 1.22.- Algunas α -halocetonas utilizadas para iniciar la polimerización de MMA por ATRP [6].

5) α -Halonitrilo: Los α -halonitrilos [Figura 1.23] son rápidos generadores de radicales en ATRP, debido a la presencia de fuertes electroattractores, en este caso el grupo ciano. Sobre todo, el radical formado después de la extracción del halógeno es suficientemente reactivo y da una rápida iniciación a través de la rápida adición del radical al monómero; generalmente se utiliza acrilonitrilo para polimerizar.

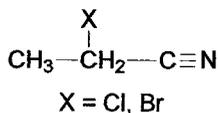


Figura 1.23.- α -Halonitrilo utilizado como iniciador en ATRP.

6) *Haluros de Sulfonilo*: Principalmente los cloruros de sulfonilo [Figura 1.24] dan una iniciación más rápida que la propagación del monómero. La constante de velocidad aparente de iniciación es de cuatro órdenes de magnitud para estireno y metacrilato y tres para acrilatos respecto de la propagación (k_p).

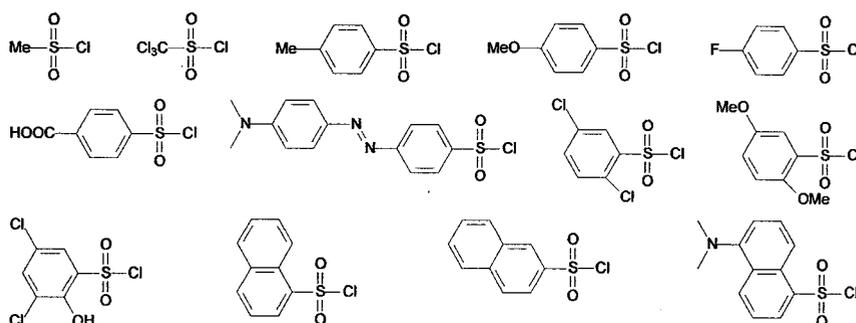


Figura 1.24.- Ejemplos de cloruros de sulfonilo usados como iniciadores en ATRP [6].

Dos parámetros son los importantes para una exitosa iniciación en ATRP [6].

- 1) La iniciación debe ser rápida en comparación con la propagación.
- 2) La probabilidad de reacciones colaterales se debe minimizar.

Hay varias consideraciones generales para la selección de un iniciador [6]:

- 1) El iniciador debe tener un grupo estabilizador del radical.
- 2) La fuerza del enlace en el halogenuro de alquilo.
- 3) La iniciación exitosa en ATRP puede depender fuertemente del catalizador.
- 4) El método y orden de adición de los reactivos puede ser crucial.

1.7.3.- Tipos de catalizadores empleados en ATRP.

Tal vez el componente más importante del sistema ATRP es el catalizador. Este es el punto clave para ATRP por que este determina la posición del equilibrio de la transferencia de átomo y la dinámica de intercambio de especies durmientes y activas. Hay varios prerequisites para un eficiente catalizador de metal de transición [6].

- 1) El metal central debe tener al menos dos estados de oxidación accesibles separados por un electrón.
- 2) El metal central debe ser razonablemente afin al halógeno.
- 3) La esfera de coordinación del metal central debe ser expandible.
- 4) El ligando debe acomplejar al metal fuertemente.

Los catalizadores dependen principalmente del átomo central, y para facilitar el estudio de estos es importante hacerlo por familias.

1) *Grupo 6: Molibdeno y Cromo*: una serie de complejos de molibdato (V) de litio han sido usados en la ATRP de estireno, usando cloruro de bencilo como iniciador [Figura 1.25].

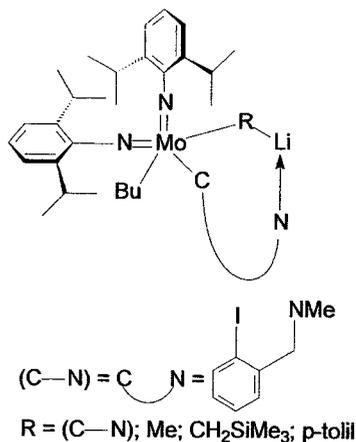


Figura 1.25.- Complejos de molibdato (V) usados como catalizadores para ATRP [45].

Se ha sugerido que derivados de cromo pueden actuar como catalizadores ATRP pero no hay evidencias para un proceso radicalico. Podría haber sido para un proceso de polimerización aniónica o de coordinación.

2) *Grupo 7: Renio*: El renio pertenece al grupo 7 y muestra características de ambos: tanto de los primeros, como de los últimos metales de transición. Recientemente iododioxobis(trifenilfosfina) de renio (V) $[\text{ReO}_2](\text{PPh}_3)_2$ en presencia de $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$, fue reportado como un catalizador efectivo para polimerización controlada de estireno [45].

3) *Grupo 8: Rutenio y Hierro*: El rutenio y el hierro pertenecen al grupo 8 de los metales de transición y han sido estudiados en ATRP.

a) *Rutenio*: La polimerización de MMA vía ATRP catalizada por rutenio fue el primer ejemplo de polimerización radicalica controlada reportada por Sawamoto *et. al.* en 1995 [2]. La polimerización fue llevada a cabo usando CCl_4 como iniciador, RuCl_2 acomplejado con tres equivalentes de PPh_3 como catalizador, y un ácido de Lewis como metilaluminio bis (2,6-di-*tert*-butilfenoxido) como activador, en tolueno al 75-80 % volumen y a 60°C . Algunos de los catalizadores empleados se muestran a continuación [Figura 1.26].

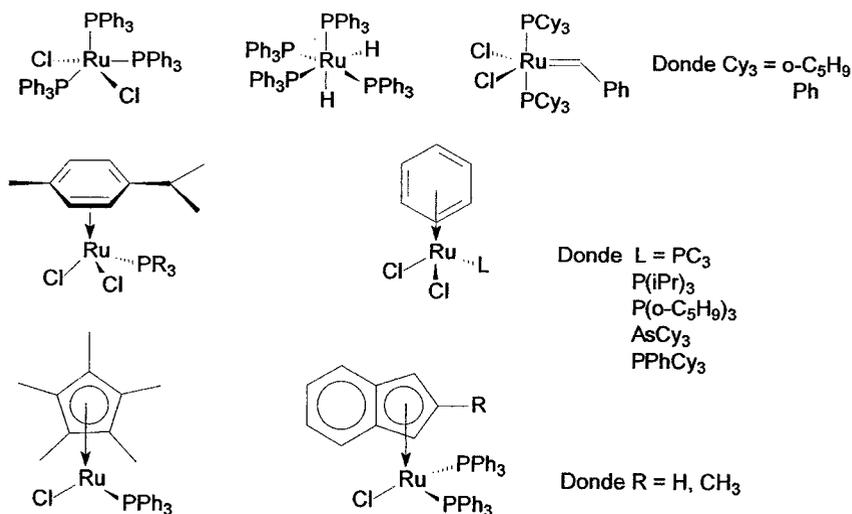


Figura 1.26.- Complejos de rutenio utilizados como catalizadores en ATRP [6].

b) *Hierro*: El hierro también ha sido usado para catalizar sistemas ATRP, p.ej. se ha utilizado el complejo de hierro $[\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y CCl_4 como iniciador, para la polimerización de MMA en tolueno a 80°C [39]. Algunos otros catalizadores se muestran abajo [Figura 1.27].

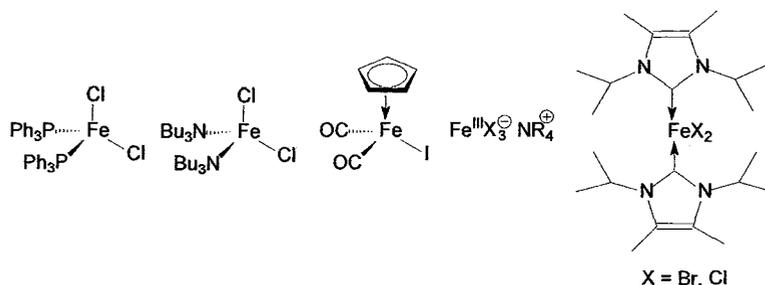


Figura 1.27.- Complejos de hierro utilizados como catalizadores en ATRP [6].

4) *Grupo 9: Rodio*: El rodio pertenece al grupo 9 de los metales de transición. El catalizador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, el cual ha encontrado amplia aplicación como catalizador en hidrogenación homogénea en química orgánica, se ha empleado también en la ATRP de estireno con cloruro de sulfonilo como iniciador [46-48].

5) *Grupo 10: Níquel y Paladio*: Pertenecientes al grupo 10, último, de los metales de transición, níquel y paladio han sido ampliamente usados en química organometálica, para la formación de enlaces carbono-carbono; a través de un mecanismo de adición oxidativa/eliminación reductiva. Los complejos de níquel y paladio también han sido usados como catalizadores para ATRP.

a) *Níquel*: Uno de los primeros acercamientos para el uso de níquel fue hacia el uso de $\text{Ni}(0)$ hecho por Otsu, con una eficiencia de iniciación muy baja [48]. Posteriormente, uno de los catalizadores más reactivos para ATRA fue $\text{Ni}\{\text{o},\text{o}'\text{-(CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{X}$ (denotado como $\text{Ni}(\text{NCN})\text{Br}$, pero inicialmente falló para ATRP de estireno debido a su inestabilidad a altas temperaturas [48], pero a temperaturas bajas como 80°C , fue exitosamente aplicado para controlar la polimerización de MMA. Algunos de los catalizadores usados para ATRP se muestran a continuación [Figura 1.28].

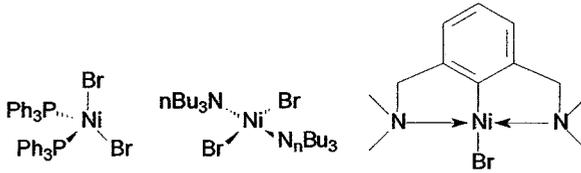


Figura 1.28.- Complejos de níquel utilizados como catalizadores en ATRP [6].

b) *Paladio*: El paladio ha sido usado para catalizar sistemas ATRP de MMA, p.ej. MMA ha sido sintetizado usando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a complejado con PPh_3 como catalizador y CCl_4 como iniciador, en tolueno al 63 % volumen a 70°C [40].

6) *Grupo 11: Cobre*: Los catalizadores de cobre son superiores en ATRP a los otros en términos de versatilidad y costos. Estirenos, acrilatos, metacrilatos y acrilonitrilo, han sido exitosamente polymerizados por ATRP mediados por cobre [27,28,49-50]. El primer sistema ATRP basado en complejos de cobre fue reportado en 1995 [3,4]. Desde entonces ha obtenido un gran auge; algunos de los catalizadores de cobre usados actualmente se muestran a continuación [Figura 1.29].

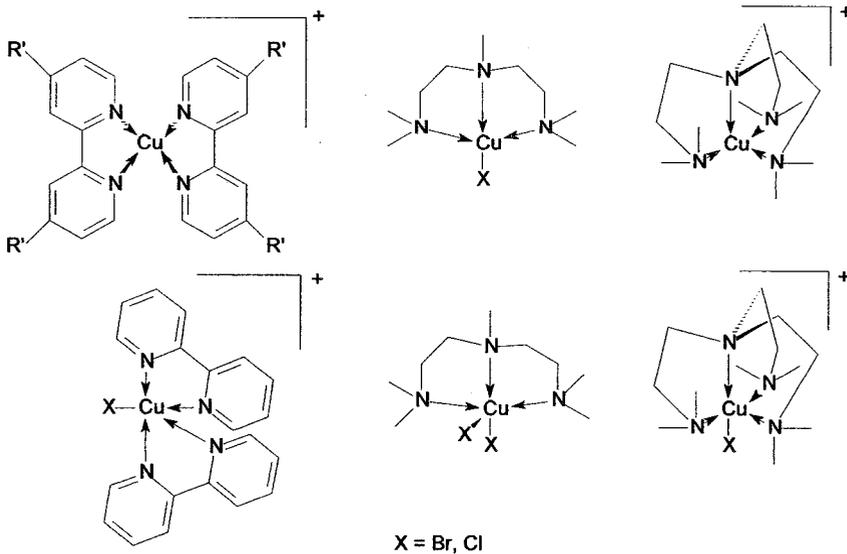


Figura 1.29.- Algunos complejos de cobre utilizados como catalizadores en ATRP [6].

Debido a la gran importancia tanto de los catalizadores de cobre como los de rutenio, éstos se tratan más adelante por separado.

1.7.3.1.- Proceso ATRP mediado por complejos de cobre (I).

Uno de los sistemas ATRP ampliamente estudiado, es el mediado por complejos de cobre. Los catalizadores de cobre son superiores en ATRP en términos de versatilidad y costos comparados con otros complejos de metal de transición. En una búsqueda en la base de datos SciFinder Scholar se encontró que más del 80% de las publicaciones de ATRP emplean sistemas basados en cobre.

Una gran variedad de monómeros vinílicos han sido exitosamente polimerizados usando sistemas ATRP mediados por complejos de cobre [10], algunos de los complejos de cobre usados en la polimerización monómeros vinílicos ya han sido mostrados [Figura 1.29].

Actualmente, el mecanismo de iniciación esta entendido para procesos de ATRP mediada por complejos de cobre, no así para derivados de rutenio, del cual aún no existen estudios sistemáticos bien definidos; que nos indiquen que el mecanismo para el cobre aplique a compuestos de rutenio.

1.7.3.2.- Proceso ATRP mediado por complejos de rutenio (II).

Uno de los primeros complejos de rutenio que demostraron que conducían a una polimerización controlada fue el complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. La polimerización fue llevada a cabo usando tetracloruro de carbono (CCl_4) como iniciador y adicionalmente fue utilizado un ácido de Lewis: $[\text{MeAl}(\text{ODBP})_2]$ (ODBP: 2,6-di-*tert*-butilfenoxido) como activador. La reacción se realizó a 60 °C usando tolueno como disolvente. En ausencia del ácido de Lewis no fue observada polimerización.

Con los datos de polimerización obtenidos se obtuvo una gráfica semilogarítmica lineal de conversión vs tiempo, lo cual indica un número constante de cadenas en propagación. Los pesos moleculares incrementaron linealmente con la conversión del monómero inicialmente, pero posteriormente se desviaron del valor teórico a altas conversiones. Las polidispersidades fueron de aproximadamente 1.3.

Polimerizaciones más controladas fueron obtenidas usando $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]/\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ y α -haloésteres (por ejemplo 2-bromo isobutirato de etilo) como iniciador. Este sistema catalítico dio muy estrechas polidispersidades ($M_w/M_n < 1.1$) y pesos moleculares controlados con precisión.

En general, Sawamoto y colaboradores proponen que estos sistemas de polimerización radical viviente proceden vía el rompimiento homolítico y reversible del enlace carbono-halógeno (del iniciador), causado por los complejos de rutenio, el cual actúa como un portador de el átomo de halógeno en un proceso redox reversible [51]. Esto se lleva a cabo en presencia de compuestos de aluminio como se observa en la [Figura 1.30].

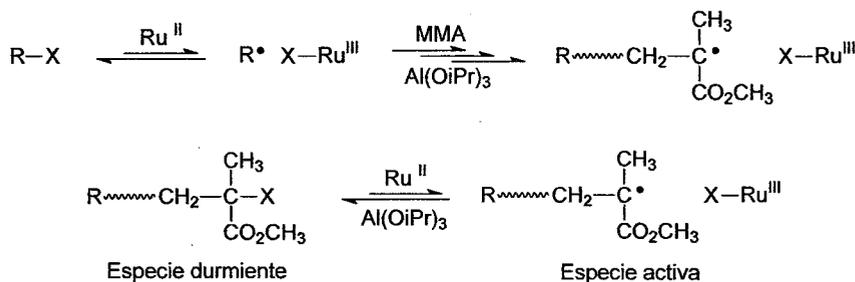


Figura 1.30.- Mecanismo propuesto para ATRP de metacrilato de metilo causado por complejos de rutenio (II).

Según los estudios mecanísticos detallados de las reacciones ATRP, el paso clave implica la formación de un radical intermedio transitorio y un centro paramagnético, Ru (III). Se ha propuesto que el radical reactivo sea confinado dentro de la esfera de coordinación de la especie de rutenio (III). Sin embargo, la caracterización de la especie de rutenio (III) en disolución o en el estado sólido ha resultado ser difícil [51,52].

Posteriormente, F. Simal y colaboradores [35] reportaron la actividad catalítica en ATRP de nuevos catalizadores basados en rutenio del tipo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})(\text{PR}_3)_2]$, donde PR_3 : PPh_2 , PCy_3 , PiPr_3 (Cy: ciclohexilo; p-cimeno: 4-isopropil tolueno) en ausencia de ácidos de Lewis [32]. El metacrilato de metilo fue elegido como sustrato modelo, usando como iniciador el 2-bromo-2-metilpropionato de etilo en presencia de varios complejos $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})(\text{PR}_3)_2]$ a 85 °C. Los cuales presentan alta actividad

catalítica y alto control en los procesos de polimerización, con polidispersidades de 1.1.

A continuación en la [Figura 1.31] se muestran algunos complejos de rutenio (II) usados como catalizadores.

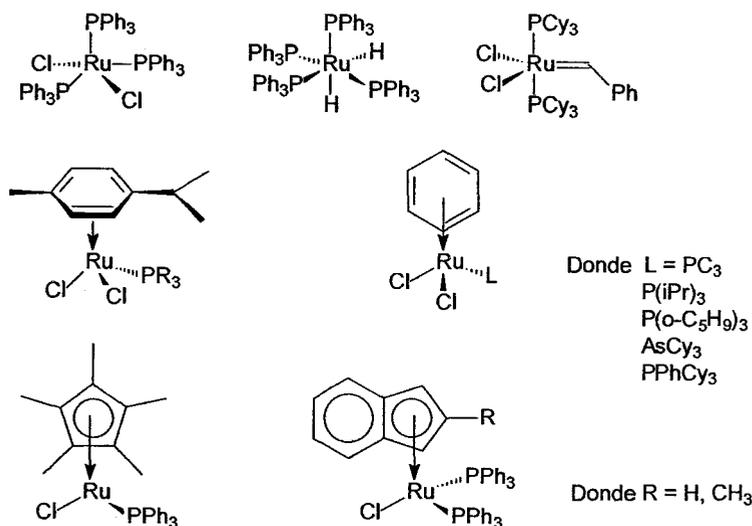


Figura 1.31.- Complejos de rutenio usados como catalizadores en procesos ATRP [6].

Recientemente en el Instituto de Química en colaboración con el Instituto de Investigaciones de Materiales, ambos de la UNAM, se desarrolló un nuevo método de síntesis de complejos ciclometalados de rutenio (II). Estos complejos muestran potenciales redox bajos. Resultados preliminares de polimerización usando algunos de estos complejos con estireno y metacrilato de metilo han confirmado su eficiencia, lo cual nos da esperanza de que estos tipos de complejos pueden ser usados como catalizadores en procesos ATRP; pero, para desarrollar un sistema de iniciación de alta efectividad con base en estos complejos de rutenio (II), es necesario entender el mecanismo de reacción de los complejos.

En la [Figura 1.32] se muestran algunos de estos complejos ciclometalados de rutenio (II).

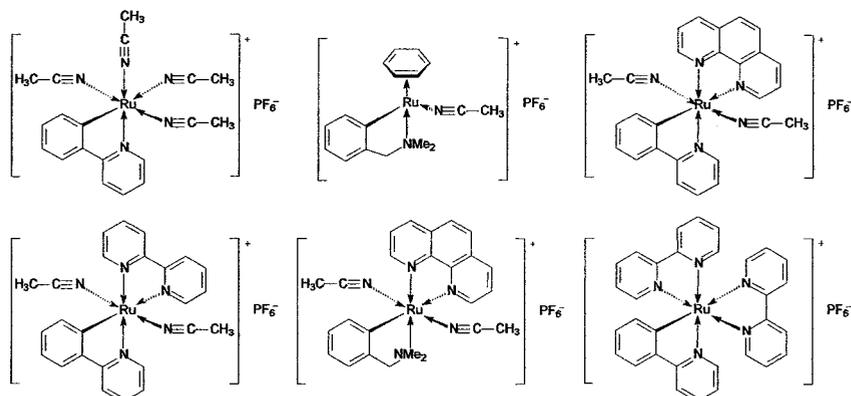


Figura 1.32.- Complejos ciclometalados de rutenio (II) usados como catalizadores en ATRP.

De esta forma, se tiene que estudiar el mecanismo particular de cada proceso ATRP, motivando con ello la continuación del estudio de este tipo de sistemas. El presente trabajo de investigación se ubica en este contexto, y tiene como objetivos particulares tanto la síntesis de catalizadores como la evaluación de los mismos, en procesos ATRP y, por supuesto, el estudio del mecanismo de iniciación.

Capítulo 2.- Desarrollo Experimental.

2.1.- Materias primas.

2.1.1.- Materias primas empleadas para la síntesis de catalizadores.

En la siguiente tabla se enlistan los reactivos empleados en la síntesis de los catalizadores.

Tabla 2.1.- Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores.

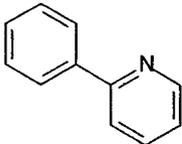
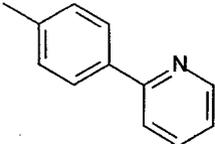
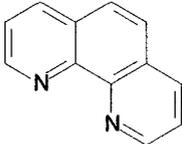
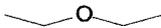
| Reactivo | Descripción |
|---|---|
| $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Tricloruro de rutenio. P.M. 261.47 g/mol p.f. Pureza: 99 % Proveedor: ALDRICH. |
|  | 1,4-Ciclohexadieno. P.M. 80.13 g/mol p.eb. 90° C Pureza: 97 % Proveedor: ALDRICH. |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | Etanol. P.M. 46.07 g/mol p.eb. 64.7° C Pureza: 99.9 % Proveedor: ALDRICH. |
|  | 2-Fenilpiridina. P.M. 155.20 g/mol p.eb. 268° C. Pureza: 98 % Proveedor: ALDRICH. |
|  | 2-Tolilpiridina. P.M. 169.23 g/mol p.eb. 180.1° C. Pureza: 97 % Proveedor: ALDRICH. |

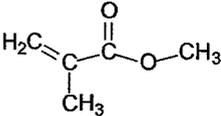
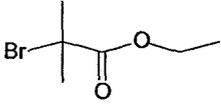
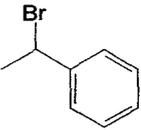
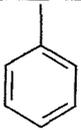
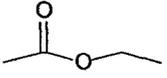
Tabla 2.1.- Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores (continuación).

| Reactivo | Descripción |
|---|--|
| NaOH | Hidróxido de sodio. P.M. 40.00 g/mol p.f. Pureza: >98 % Proveedor: FLUKA |
| KPF ₆ | Hexafluorofosfato. P.M. 184.06 g/mol p.f. 575°C Pureza: 98 % Proveedor: ALDRICH |
| CH ₃ CN | Acetonitrilo. P.M. 41.05 g/mol p.eb. 82° C Pureza: 99.9 % Proveedor: ALDRICH |
|  | 1,10-Fenantrolina. P.M. 180.21 g/mol p.f. 115° C Pureza: 99+ % Proveedor: ALDRICH. |
| CH ₂ Cl ₂ | Diclorometano P.M. 84.93 g/mol p.eb. 40° C Pureza: 99.9 % Proveedor: ALDRICH. |
|  | Éter etílico P.M. 74.12 g/mol p.eb. 34.6° C Pureza: 99.9 % Proveedor: ALDRICH. |

2.1.2.- Materias primas empleadas para la síntesis de polímeros.

En la siguiente tabla se enlistan los reactivos empleados en la síntesis de los polímeros.

Tabla 2.2.- Reactivos empleados en la síntesis de polímeros.

| Reactivo | Descripción |
|---|--|
|  | Metacrilato de metilo (MMA). P.M. 100.12 g/mol p.eb. 100° C Pureza: 99 % Proveedor: ALDRICH. |
| $\text{Al(O}i\text{Pr)}_3$ | Isopropóxido de aluminio P.M. 204.25 g/mol p.f. 135° C Pureza: 99.99 % Proveedor: ALDRICH. |
|  | 2-Bromoisobutirato de etilo (EBI). P.M. 195.06 g/mol p.eb. 160° C Pureza: 98 % Proveedor: ALDRICH. |
| CCl_4 | Tetracloruro de carbono. P.M. 153.82 g/mol p.eb. 77° C Pureza: 99 % Proveedor: ALDRICH. |
|  | 1-Bromoetil benceno (BEB). P.M. 185.06 g/mol p.eb. 94° C Pureza: 97 % Proveedor: ALDRICH. |
| CH_3CN | Acetonitrilo. P.M. 41.05 g/mol p.eb. 82° C Pureza: 99.9 % Proveedor: ALDRICH. |
|  | Tolueno. P.M. 92.14 g/mol p.eb. 110.6° C. Pureza: 99.9 % Proveedor: ALDRICH. |
|  | Acetato de etilo P.M. 88.11 g/mol p.eb. 77° C Pureza: 99.9% Proveedor: ALDRICH. |

2.1.3.- Purificación de los reactivos.

Todos los disolventes se secaron pasándolos a través de una columna de alúmina lavada y seca. Posteriormente se almacenaron en viales de 10 ml con tapa hermética y bajo atmósfera de inerte.

Generalmente los monómeros que pueden polimerizarse vía radicales libres se venden con algún inhibidor quinónico para evitar una polimerización parcial durante su almacenamiento; así que el metacrilato de metilo utilizado se purificó lavándolo con una disolución acuosa de sosa al 3% para quitarle el inhibidor, y posteriormente para secarlo se destiló a presión reducida; luego se almacenó en viales con tapa hermética bajo atmósfera inerte y en refrigeración. Todos los demás compuestos se utilizaron tal y como se recibieron del proveedor.

2.2.- Síntesis de catalizadores.

Los dos catalizadores utilizados se sintetizaron según los procedimientos descritos a continuación.

2.2.1.- Síntesis del catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.

La síntesis de este catalizador se realizó a través de tres pasos consecutivos, los cuales son:

- 1) Síntesis del dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$.
- 2) Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$.
- 3) Síntesis del catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.

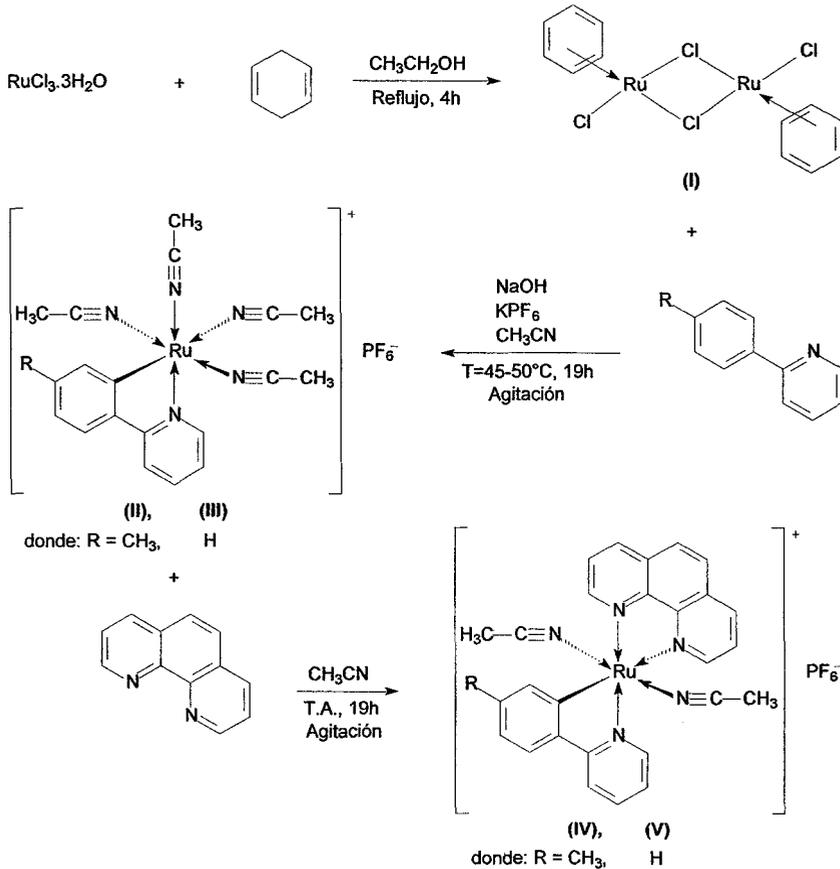


Figura 2.1.- Representación esquemática de la síntesis de los catalizadores $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.

1) *Síntesis del dímero de rutenio* $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (I): La síntesis se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [51], la cual fue como sigue: en un matraz de bola con barra magnética se agregó la cantidad adecuada de tricloruro de rutenio $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Luego se adicionó etanol cuya cantidad esta en relación con la cantidad de (I) que se desee sintetizar. Esta relación es de 10 ml de EtOH/1 mmol de (I). Posteriormente se adicionó el 1,4-ciclohexadieno en una proporción, de 10 mmol de 1,4-ciclohexadieno/1 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Esta mezcla se puso a reflujo durante 4 h a una temperatura entre 40-45 °C. Después de este tiempo se obtuvo un precipitado de color café, o café-rojizo.

Para purificar este compuesto; se filtró el precipitado con vacío; se lavó perfectamente con EtOH; y luego con éter. Para facilitar el secado se puso a vacío.

2) *Síntesis del complejo [Ru(tolpy)(NCMe)₄]PF₆ (II)*: La síntesis se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [51]. Se hizo para obtener 1 g de (II). En un tubo de Schlenk previamente purgado con nitrógeno o argón, se agregaron las siguientes cantidades:

- a) 3.01 mmol del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (I).
- b) 6.02 mmol de hidróxido de sodio, NaOH.
- c) 12.04 mmol de hexafluorofosfato de potasio, KPF₆.
- d) 30 ml de acetonitrilo, CH₃CN.
- e) 6.02 mmol de 2-tolilpiridina, tolpy.

Una vez agregados los reactivos (I), NaOH y KPF₆ se purgó con argón o nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos. Después de este tiempo se agregó el acetonitrilo y la 2-tolilpiridina. Una vez agregados todos los reactivos y que quedaron bajo atmósfera inerte, se agitó a una temperatura de entre 45-50°C durante 19 h.

Para purificar este compuesto se evaporó el disolvente con vacío; y luego se eluyó el compuesto por columna empacada con alúmina previamente lavada, utilizando diclorometano como eluyente. Se colectó la primera fracción o fracción amarilla, en un tubo de Schlenk previamente purgado; se evaporó el diclorometano con vacío hasta que quedaron 5 ml aproximadamente; entonces se precipitó con aproximadamente 10 ml de éter anhidro; posteriormente se decantó el disolvente; se secó completamente y se almacena bajo atmósfera inerte.

3) *Síntesis del catalizador [Ru(tolpy)(phen)(NCMe)₂]PF₆ (IV)*: La síntesis se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [51]. En un tubo de Schlenk previamente purgado con nitrógeno o argón; se agregaron 0.4000 g del compuesto (II); se purgó nuevamente con nitrógeno o argón durante 15 minutos; posteriormente se agregó una cantidad estequiométrica de 1,10-fenantrolina; luego se agregaron 30 ml de acetonitrilo. Después de que se agregaron todos los reactivos y que han quedado bajo atmósfera inerte; se agitó a temperatura ambiente durante 19 h.

Para purificar el catalizador, se evaporó todo el disolvente con vacío; posteriormente se eluyó el compuesto por columna, empacada con alúmina previamente lavada como se describió anteriormente, y utilizando diclorometano como eluyente; se colectó la primera fracción o fracción roja, en un tubo de Schlenk previamente purgado; se evaporó el disolvente a sequedad utilizando vacío; y el compuesto se cristalizó por difusión, como sigue:

- a) Se disolvió el compuesto en la mínima cantidad de diclorometano.
- b) Se agregaron 5 ml de una mezcla 50/50 (V/V) de diclorometano/éter etílico anhidro.
- c) Al final se agregó puro éter etílico, aproximadamente 30 ml y se dejó reposar durante 2 días, y se obtienen los cristales correspondientes.

Se filtraron los cristales; se lavaron con éter etílico anhidro; se secaron con vacío y se almacenaron bajo atmósfera inerte.

2.2.2.- Síntesis del catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.

La síntesis de este catalizador se realizó a través de tres pasos consecutivos, los cuales son:

- 1) Síntesis del dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$.
- 2) Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$.
- 3) Síntesis del catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$.

La síntesis del catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ (**V**), se realizó casi en su totalidad, igual que la síntesis descrita para el complejo $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$, excepto en la obtención de $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ (**III**), en el cual se utilizó 2-fenilpiridina en lugar de 2-tolilpiridina. La síntesis de este paso es como sigue:

1) *Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ (**III**):* La síntesis se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [51]. Se hizo para obtener 1 g de (**III**). En un tubo de Schlenk previamente purgado con nitrógeno o argón, se agregan las siguientes cantidades:

- f) 3.01 mmol del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (I).
- g) 6.02 mmol de hidróxido de sodio, NaOH.
- h) 12.04 mmol de hexafluorofosfato de potasio, KPF₆.
- i) 30 ml de acetonitrilo, CH₃CN.
- j) 6.02 mmol de 2-fenilpiridina, phpy.

Una vez agregados los reactivos (I), NaOH y KPF₆ se purgó con argón o nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos. Después de este tiempo se agregó el acetonitrilo y 2-fenilpiridina. Una vez agregados todos los reactivos y que han quedado bajo atmósfera inerte, se agitó a una temperatura de entre 45-50 °C durante 19 h.

La purificación este compuesto es similar al anterior (compuesto (II)). Primero se evaporó el disolvente con vacío; y luego se eluyó el compuesto por columna empacada con alúmina previamente lavada, utilizando diclorometano como eluyente. Se colectó la primera fracción, fracción amarilla, en un tubo de Schlenk previamente purgado; se evaporó el diclorometano con vacío hasta que quedaron 5 ml aproximadamente; entonces se precipitó con aproximadamente 10 ml de éter anhidro; posteriormente se decantó el disolvente; se secó completamente y se almacena bajo atmósfera inerte.

2.3.- Mezclas de metacrilato de metilo-catalizador.

Antes de empezar con las reacciones de polimerización, se realizó un experimento, en el cual se mezclaron el monómero metacrilato de metilo y cada uno de los catalizadores. Estas mezclas se realizaron para verificar si el catalizador induce o no la polimerización.

En todas las tablas de aquí en adelante, se utilizará la siguiente nomenclatura:

M = Monómero; **C** = Catalizador; **I** = Iniciador; **A** = Isopropóxido de aluminio (Al(O*i*Pr)₃); **T** = TEMPO; \bar{M}_n = Peso molecular promedio en número (experimental);

\bar{M}_{n-t} = Peso molecular teórico promedio en número; \bar{M}_w / \bar{M}_n = Polidispersidad (PDI).

Las mezclas entre el metacrilato de metilo y cada uno de los catalizadores se realizaron en tubos de Schlenk, en cantidades mínimas, para obtener 2 g de polímero.

Se realizaron en tolueno, al 50% (V/V) de monómero/disolvente y atmósfera inerte. Las relaciones molares se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.3.- Relaciones molares utilizadas en las mezclas metacrilato de metilo-catalizador.

| Mezcla | Catalizador | Relación molar M : C : I : A |
|--------|--|---------------------------------|
| 1 | [Ru(tolpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ | 200: 1 : 0 : 0 |
| 2 | [Ru(phpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ | 200: 1 : 0 : 0 |

El procedimiento fue como sigue: en un tubo de Schlenk previamente purgado con gas inerte; se agregó la cantidad correspondientes de catalizador, y se recirculó nitrógeno o argón durante 15 minutos; posteriormente con ayuda de jeringas apropiadas y purgadas, se agregaron el disolvente y el monómero, previamente burbujeados con nitrógeno o argón durante 15 minutos; luego se agitó durante 2-3 minutos a temperatura ambiente para disolver el catalizador; después se puso a reaccionar a 80 °C durante 6 h y con agitación. Transcurrido el tiempo de 6 h, se quitó la reacción y se determinó la conversión por gravimetría.

2.4.- Polimerización de metacrilato de metilo utilizando TEMPO como inhibidor.

Con el objetivo de verificar, si el mecanismo de polimerización en las reacciones que se realizarían es vía radicales libres, se llevó a cabo este experimento, en el que se utiliza una relación molar típica [Tabla 2.4], de las reacciones de polimerización. Sin embargo, en este caso también se agrega TEMPO a la reacción. Este compuesto funcionaría como trampa para radicales, entonces, se desea observar si hay o no polimerización.

Las reacciones se realizaron para obtener 2 g de polímero, se utilizó EBI como iniciador. Se realizaron en tolueno, al 50% V/V de monómero/disolvente y sin Al(OⁱPr)₃.

Tabla 2.4.- Relaciones molares de las reacciones realizadas con TEMPO.

| Reacción | Relación molar M : C : I : A : T |
|----------|-------------------------------------|
| 1 | 200: 1 : 1 : 0 : 5 |
| 2 | 200: 1 : 1 : 0 : 5 |

El procedimiento fue como sigue: en un tubo de Schlenk previamente purgado con gas inerte, se agregaron las cantidades correspondientes de catalizador y de TEMPO; se recirculó nitrógeno o argón durante 15 minutos; posteriormente con ayuda de jeringas, se agregaron el disolvente y el monómero, previamente burbujeados con nitrógeno o argón durante 15 minutos. Luego de agregarlos, y que la mezcla de reacción quedó bajo atmósfera inerte; ésta se agitó durante 2-3 minutos a temperatura ambiente para disolver el catalizador y el TEMPO. Después se puso a reaccionar a 80 °C, durante 6 h y con agitación. Transcurrido el tiempo de 6 h, se quitó la reacción y se determinó la conversión por gravimetría.

2.5.- Síntesis de polímeros.

Todas las síntesis de polímeros, se realizaron en tubos de Schlenk. Se utilizó una relación 50% V/V de monómero/disolvente, para obtener 2 g de polímero. Se manejaron diferentes condiciones de reacción, como son: atmósfera inerte, iniciadores, relaciones molares y disolventes. El esquema general de la síntesis se muestra adelante [Figura 2.2].

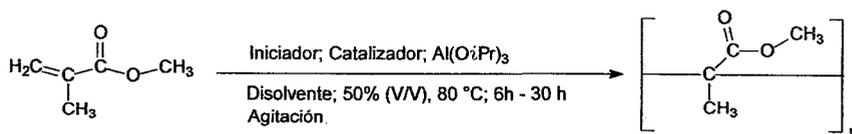


Figura 2.2.- Representación esquemática de la síntesis de PMMA.

2.5.1.- Síntesis de poli (metacrilato de metilo) utilizando alternativamente [Ru(tolpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ y [Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ como catalizadores.

Las relaciones molares en cada caso se muestran en las siguientes tablas [Tablas 2.5 y 2.6]

Tabla 2.5.- Relaciones molares empleadas en la síntesis de poli (metacrilato de metilo) utilizando $[Ru(tolpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ como catalizador.

| Reacción | Disolvente | Iniciador | Relación molar M : C : I : A |
|----------|--------------|-----------|---------------------------------|
| 1 | Tolueno | EBI | 200: 1 : 1 : 0 |
| 2 | Tolueno | EBI | 200: 1 : 1 : 4 |
| 3 | Acetonitrilo | EBI | 200: 1 : 1 : 0 |
| 4 | Acetonitrilo | EBI | 200: 1 : 1 : 4 |
| 5 | Tolueno | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 0 |
| 6 | Tolueno | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 4 |
| 7 | Acetonitrilo | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 0 |
| 8 | Acetonitrilo | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 4 |
| 9 | Tolueno | BEB | 200: 1 : 1 : 0 |
| 10 | Tolueno | BEB | 200: 1 : 1 : 4 |
| 11 | Acetonitrilo | BEB | 200: 1 : 1 : 0 |
| 12 | Acetonitrilo | BEB | 200: 1 : 1 : 4 |

Tabla 2.6.- Relaciones molares empleadas en la síntesis de poli (metacrilato de metilo) utilizando $[Ru(phpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ como catalizador.

| Reacción | Disolvente | Iniciador | Relación molar M : C : I : A |
|----------|--------------|-----------|---------------------------------|
| 1 | Tolueno | EBI | 200: 1 : 1 : 0 |
| 2 | Tolueno | EBI | 200: 1 : 1 : 4 |
| 3 | Acetonitrilo | EBI | 200: 1 : 1 : 0 |
| 4 | Acetonitrilo | EBI | 200: 1 : 1 : 4 |
| 5 | Tolueno | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 0 |
| 6 | Tolueno | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 4 |
| 7 | Acetonitrilo | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 0 |
| 8 | Acetonitrilo | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 4 |
| 9 | Tolueno | BEB | 200: 1 : 1 : 0 |
| 10 | Tolueno | BEB | 200: 1 : 1 : 4 |
| 11 | Acetonitrilo | BEB | 200: 1 : 1 : 0 |
| 12 | Acetonitrilo | BEB | 200: 1 : 1 : 4 |

El procedimiento fue como sigue: en un tubo de Schlenk previamente purgado con gas inerte; se agregaron las cantidades correspondientes del catalizador y $Al(OiPr)_3$, claro está, en el caso de las reacciones que lo llevan; luego se recirculó nitrógeno o argón durante 15 minutos; posteriormente con ayuda de jeringas apropiadas y purgadas, se agregó el disolvente, el monómero y el iniciador. Todos ellos fueron previamente burbujeados con gas inerte durante 15 minutos. Después de agregarlos y que la mezcla de reacción quedó bajo atmósfera inerte; ésta se agitó

durante 2-3 minutos a temperatura ambiente para disolver el catalizador y $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$. Las reacciones se pusieron a 80 °C durante 6 h y con agitación.

Transcurrido el tiempo de 6 h, se quitaron las reacciones y se determinaron las conversiones por gravimetría. El polímero restante en cada caso, se purificó como sigue: primero se precipitó en metanol; una vez que el metanol se evaporó el polímero restante se disolvió en acetato de etilo y se eluyó por una pequeña columna empacada con fluorosil, utilizando el mismo disolvente como eluyente; posteriormente se evapora el acetato de etilo, y el polímero libre de catalizador se disuelve en THF, aproximadamente 7 mg de polímero/ 5 ml de THF; luego se filtra y se caracteriza por GPC.

2.5.2.- Cinéticas de la polimerización de metacrilato de metilo utilizando alternativamente $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ como catalizadores y EBI como iniciador.

Una vez que se realizaron todas las reacciones anteriores, se seleccionó el mejor sistema para cada catalizador, y se realizaron las cinéticas correspondientes utilizando EBI como iniciador, tolueno como disolvente y sin $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$. Todas las polimerizaciones, se realizaron en tubos de Schlenk. Se utilizó una relación 50% V/V de monómero/disolvente, para obtener 5 g de polímero. Se manejaron diferentes relaciones molares y atmósfera inerte, Las relaciones molares utilizadas se muestran en las siguientes tablas [Tablas 2.7 y 2.8].

Tabla 2.7.- Relaciones molares utilizadas para las cinéticas de las polimerizaciones de metacrilato de metilo usando $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ como catalizador y EBI como iniciador.

| Reacción | Relación molar M : C : I : A |
|----------|---------------------------------|
| 1 | 200 : 1 : 0.5 : 0 |
| 2 | 200 : 1 : 1 : 0 |
| 3 | 200 : 1 : 2 : 0 |
| 4 | 200 : 0.1 : 1 : 0 |

Tabla 2.8.- Relaciones molares utilizadas para las cinéticas de las polimerizaciones de metacrilato de metilo usando $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ como catalizador y EBI como iniciador.

| Reacción | Relación molar M : C : I : A |
|----------|---------------------------------|
| 1 | 200 : 1 : 0.5 : 0 |
| 2 | 200 : 1 : 1 : 0 |
| 3 | 200 : 1 : 2 : 0 |
| 4 | 200 : 0.1 : 1 : 0 |

El procedimiento fue como sigue: en un tubo de Schlenk previamente purgado con gas inerte; se agrego la cantidad adecuada del catalizador correspondiente en cada caso, y se recirculó nitrógeno o argón durante 15 minutos; posteriormente con ayuda de jeringas apropiadas y purgadas se agregaron, el disolvente, el monómero y el iniciador. Todos ellos fueron previamente burbujeados con gas inerte durante 15 minutos. Después de agregarlos y que la mezcla de reacción quedó bajo atmósfera inerte; ésta se agitó durante 2-3 minutos a temperatura ambiente para disolver el catalizador. Las reacciones se pusieron a 80 °C durante 6 h, excepto la reacción 4 para cada catalizador [Tablas 3.7 y 3.8], a la cual se le dio un tiempo de reacción de 30h.

El muestreo se hizo con ayuda de una jeringa adecuada y purgada cada hora, excepto para la reacción 4 de cada catalizador, para la cual se muestreo cada 3 h, posteriormente a las 27 h y finalmente a las 30 h. La conversión se determina en todos los casos por gravimetría; y una vez determinada la conversión, se utilizan la mismas muestras, para purificarlas, como sigue: primero se disolvió el PMMA en acetato de etilo y se eluyó por una pequeña columna empacada con fluorosil utilizando el mismo disolvente como eluyente; posteriormente se evapora el acetato de etilo, y el polímero libre de catalizador se disuelve en THF, aproximadamente 7 mg de polímero/ 5 ml de THF; luego se filtra y se caracteriza por GPC.

2.6.- Caracterización.

2.6.1.-Caracterización de los catalizadores y polímeros obtenidos.

Los catalizadores y polímeros obtenidos fueron caracterizados por: espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear

(RMN) de ^1H y cromatografía de permeación en gel (GPC). Los resultados obtenidos se discute en el siguiente capítulo.

2.6.1.1.- Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).

Los análisis por espectroscopia infrarroja, se hicieron únicamente para los catalizadores, en un equipo FT-IR *Equinox 55* de Bruker con una resolución de 2 cm^{-1} y con 30 barridos para cada muestra. Todas las muestras fueron analizadas en forma de pastilla, utilizando KBr como soporte. Las asignaciones se hicieron con la ayuda de tablas de caracterización [53], y ChemWindow®, software de Biorad Laboratories.

2.6.1.2.- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Estos análisis se realizaron únicamente a los catalizadores; se realizaron en un equipo Bruker Avance 400 con una sonda BBI 400 multinuclear de 5 mm, utilizando acetonitrilo deuterado como disolvente. Las asignaciones se hicieron con ayuda de tablas de caracterización [53], ChemWindow®, software de Biorad Laboratories, y ChemDraw Ultra®, software de ChemOffice 2002.

2.6.1.3.- Cromatografía de permeación en gel (GPC).

Estos análisis se realizaron únicamente a los polímeros sintetizados. Se llevaron acabo en un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separación Module, cuenta con un detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, con des-gasificador en línea y un banco de dos columnas Waters HPLC: HSPgel HR MB-L con intervalo de Mw de 5×10^2 a 7×10^5 y HSPgel HR MB-M con Mw de 1×10^3 a 4×10^6 . 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 a las condiciones anteriormente descritas, utilizando estándares de poliestireno y poli (metacrilato de metilo).

Capítulo 3. Resultados y Discusión.

3.1.- Síntesis de catalizadores.

En este trabajo se sintetizaron dos catalizadores, *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-(4-CH₃)py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ (I) y *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ (II), en lo sucesivo se les llamará como: [Ru(tolpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ y [Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ [Figura 3.1]. Estos catalizadores, ya habían sido sintetizados y reportados previamente [54]. Además, de que ya han sido utilizados para controlar la polimerización de estireno [54,55]. Es por esta razón que únicamente se presentan de manera simplificada algunos resultados, necesarios, para poder abordar la discusión correspondiente. Los espectros de RMN y FT-IR se muestran en el anexo.

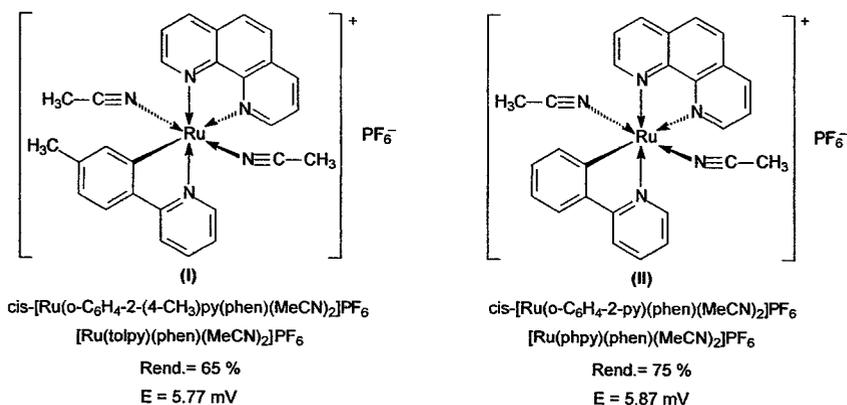


Figura 3.1.- Estructuras de los catalizadores de rutenio (II) sintetizados.

3.2.- Mezcla de metacrilato de metilo-catalizador.

Una vez sintetizados y caracterizados los catalizadores se realizaron mezclas entre el metacrilato de metilo y cada uno de los catalizadores, obteniendo los resultados que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.1.- Resultados obtenidos de las mezclas metacrilato de metilo-catalizador.

| Mezcla | Catalizador | Relación molar M : C : I : A | Conversión (%) |
|--------|--|---------------------------------|----------------|
| 1 | [Ru(tolpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ | 200: 1 : 0 : 0 | — |
| 2 | [Ru(phpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ | 200: 1 : 0 : 0 | — |

Estas mezclas se realizaron para verificar que el catalizador no inducía ningún tipo de polimerización, y como se puede observar en la tabla anterior, de estas mezclas no se obtuvo polímero. De esta manera se prueba que ninguno de los catalizadores que se utilizan, es capaz de iniciar la polimerización por sí mismo.

3.3.- Polimerización de metacrilato de metilo utilizando TEMPO como inhibidor.

Con el objetivo de verificar, si el mecanismo de polimerización en las reacciones que se realizaron, es vía radicales libres, se llevó a cabo este experimento, en el que se utiliza una relación molar típica, de las reacciones de polimerización. Sin embargo, en este caso también se agrega TEMPO a la reacción. Este compuesto funcionaría como trampa para radicales. Los resultados obtenidos de estas reacciones se muestran en la siguiente tabla [Tabla 3.2].

Tabla 3.2.- Relaciones molares de las reacciones realizadas con TEMPO.

| Reacción | Catalizadores | Relación molar M : C : I : A : T | Conversión (%) |
|----------|--|-------------------------------------|----------------|
| 1 | [Ru(tolpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ | 200: 1 : 1 : 0 : 5 | — |
| 2 | [Ru(phpy)(phen)(MeCN) ₂]PF ₆ | 200: 1 : 1 : 0 : 5 | — |

Como se puede observar en la tabla anterior, en ninguno de los casos hay polimerización; lo cual indica que el TEMPO actuó como una trampa para los radicales formados en la mezcla de reacción; lo que indica que hubo radicales en la reacción. Este hecho es muy importante, ya que, constituye una prueba de que las reacciones proceden vía radicales libres. Si hubiera existido reacción sin importar que el TEMPO estuviese presente, sería una prueba de que la reacción no procede vía radicales libres, sino por otro tipo de mecanismo.

3.4.- Reacciones de polimerización.

Una vez realizadas las mezclas entre el monómero (MMA) y el catalizador correspondiente, se realizaron las reacciones de polimerización, utilizando varias condiciones, no obstante, todas las reacciones se realizaron en solución.

3.4.1.-Polimerización de metacrilato de metilo utilizando alternativamente [Ru(tolpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ y [Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ como catalizadores.

En las tablas 3.3 y 3.4 se muestran los resultados obtenidos de las polimerizaciones de metacrilato de metilo, utilizando alternativamente [Ru(tolpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ y [Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ como catalizadores.

Tabla 3.3.- Resultados de las reacciones hechas con el catalizador [Ru(tolpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆.

| Reacción | Disolvente | Iniciador | Relación molar M : C : I : A | Conv. (%) | M_{n-1} | M_n | M_w / M_n |
|----------|--------------|------------------|---------------------------------|--------------|-----------|--------|-------------|
| 1 | Tolueno | EBI | 200: 1 : 1 : 0 | 43 | 9 000 | 21 100 | 1.28 |
| 2 | Tolueno | EBI | 200: 1 : 1 : 4 | 78 | 16 000 | 28 000 | 1.63 |
| 3 | Acetonitrilo | EBI | 200: 1 : 1 : 0 | 4 | 1 000 | 2 600 | 1.74 |
| 4 | Acetonitrilo | EBI | 200: 1 : 1 : 4 | 9 | 1 900 | 4 300 | 2.16 |
| 5 | Tolueno | CCl ₄ | 200: 1 : 1 : 0 | 4 | 900 | 13 000 | 1.84 |
| 6 | Tolueno | CCl ₄ | 200: 1 : 1 : 4 | 37 | 7 000 | 7 100 | 2.49 |
| 7 | Acetonitrilo | CCl ₄ | 200: 1 : 1 : 0 | 4 | 1000 | ----- | ----- |
| 8 | Acetonitrilo | CCl ₄ | 200: 1 : 1 : 4 | 5 | 6 300 | 27 200 | 2.10 |
| 9 | Tolueno | BEB | 200: 1 : 1 : 0 | 56 | 11 200 | 21 800 | 1.37 |
| 10 | Tolueno | BEB | 200: 1 : 1 : 4 | 73 | 14 700 | 30 800 | 1.46 |
| 11 | Acetonitrilo | BEB | 200: 1 : 1 : 0 | 4 | 1 000 | ----- | ----- |
| 12 | Acetonitrilo | BEB | 200: 1 : 1 : 4 | 7 | 1 600 | 3 000 | 1.82 |

Tabla 3.4.- Resultados de las reacciones hechas con el catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$.

| Reacción | Disolvente | Iniciador | Relación molar M : C : I : A | Conv. (%) | \overline{M}_{n-1} | \overline{M}_n | $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ |
|----------|--------------|----------------|---------------------------------|--------------|----------------------|------------------|-----------------------------------|
| 1 | Tolueno | EBI | 200: 1 : 1 : 0 | 58 | 11 800 | 26 200 | 1.28 |
| 2 | Tolueno | EBI | 200: 1 : 1 : 4 | 71 | 27 800 | 31 600 | 1.80 |
| 3 | Acetonitrilo | EBI | 200: 1 : 1 : 0 | 4 | 920 | 17 000 | 1.78 |
| 4 | Acetonitrilo | EBI | 200: 1 : 1 : 4 | 8 | 1 800 | 14 500 | 1.83 |
| 5 | Tolueno | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 0 | 12 | 2 500 | 5 200 | 1.37 |
| 6 | Tolueno | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 4 | 22 | 4 500 | 9 000 | 1.21 |
| 7 | Acetonitrilo | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 0 | 4 | 920 | ----- | ----- |
| 8 | Acetonitrilo | CCl_4 | 200: 1 : 1 : 4 | 2 | 4 200 | 6 000 | 2.01 |
| 9 | Tolueno | BEB | 200: 1 : 1 : 0 | 55 | 11 200 | 21 800 | 1.37 |
| 10 | Tolueno | BEB | 200: 1 : 1 : 4 | 73 | 14 700 | 30 800 | 1.46 |
| 11 | Acetonitrilo | BEB | 200: 1 : 1 : 0 | 3 | 850 | ----- | ----- |
| 12 | Acetonitrilo | BEB | 200: 1 : 1 : 4 | 5 | 1 200 | 2 300 | 1.07 |

La discusión de los resultados obtenidos se unifica, tanto para las reacciones hechas con $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, como para las hechas con $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, ya que, el comportamiento en para los dos casos es muy similar. En las tablas 3.3 y 3.4, se pueden observar todas las reacciones realizadas, bajo diferentes condiciones. El análisis de estos resultados, se divide de la siguiente forma: con respecto al $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$, los iniciadores, y a los disolventes empleados.

1) Con respecto al $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$:

En esta parte el análisis se divide en dos aspectos, primero se discute cuando se utiliza $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ y después cuando no.

Cuando se utiliza $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$: Al realizar el análisis correspondiente a los resultados obtenidos, es claro que en todas las reacciones realizadas en tolueno, y cuando se emplea $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ como agente activador para ambos catalizadores, es decir, reacciones 2, 6 y 10 [Tablas 3.3 y 3.4], se obtienen polidispersidades en el intervalo de 1.2-2.5, y conversiones mayores, que cuando no se utiliza. La explicación para este comportamiento, es que dichas reacciones son más rápidas, a causa del agente activador, la presencia de éste en el medio de reacción, incrementa la labilidad de los ligantes del catalizador, causando un incremento en su actividad catalítica y como lo indican las polidispersidades, en general se conserva la uniformidad en el

tamaño de las cadenas. Excepto en la reacción 6 de la tabla 3.3. Y, aunque el valor de los pesos moleculares experimentales, es el doble que el teórico: hay un control eficiente del peso molecular \bar{M}_n .

*Cuando no se utiliza Al(O*i*Pr)₃*: En las reacciones en las cuales se utiliza tolueno como disolvente, pero, no se emplea Al(O*i*Pr)₃ como agente activador, es decir, reacciones 1,5 y 9 [Tablas 3.3 y 3.4], contrario a lo que se esperaría, hay polimerización. La explicación para este comportamiento, es que en general la actividad catalítica de los complejos, se relaciona de forma inversamente proporcional a su potencial redóx, por lo que a valores bajos de potencial redox, mayor actividad catalítica, en este caso 5.77 mV para el catalizador [Ru(tolpy)(phen)(NCMe)₂]PF₆, y 5.87 mV para el catalizador [Ru(phpy)(phen)(NCMe)₂]PF₆ [51]. También los ligantes lábiles tienen un efecto positivo hacia dicha actividad catalítica. La reacción 5 es un caso más especial que se discute mas adelante; sin embargo, tal y como lo indican las polidispersidades que en promedio son de 1.3 [Tablas 3.3 y 3.4], en todas estas reacciones se tienen cadenas de tamaños mas uniformes. Y, no obstante, que los pesos moleculares experimentales son el doble que los pesos moleculares teóricos, existe un buen control del peso molecular \bar{M}_n .

Tomando en cuenta los dos aspectos mencionados, en general, en ambos casos se obtienen cadenas uniformes y buen control del peso molecular, sin embargo, la gran ventaja que presentan las reacciones 1,5 y 9 para ambos catalizadores [Tablas 3.3 y 3.4], es que no se utiliza Al(O*i*Pr)₃, y esto facilita el estudio del mecanismo de reacción (iniciación).

2) Con respecto a los iniciadores:

En lo que respecta a los iniciadores empleados, los que dan mejores resultados son: EBI y BEB, sin importar si se utiliza o no Al(O*i*Pr)₃, pero, solamente cuando las reacciones se realizan en tolueno, es decir, reacciones 1, 2, 9 y 10 [Tablas 3.3 y 3.4]. Una explicación para estos resultados es: que la estructura del iniciador es similar a la del monómero [6] (sobre todo, el EBI). Pero en general, es porque estos iniciadores tienen un buen grupo saliente, y eso los hace más reactivos. En el caso del tetracloruro de carbono (CCl₄), reacciones 5 y 6 son dos casos especiales, ya que este tipo de iniciador al reaccionar con el catalizador, genera dos especies con uno y dos

radicales activos respectivamente; lo cual dificulta el estudio de este sistema, y por eso no se profundiza en él en este trabajo.

3) *Con respecto a los disolventes:*

Un factor muy importante que obviamente no debe pasarse por alto, es el caso de los disolventes empleados. Se empleó tolueno como disolvente porque el polímero obtenido es soluble en él; además de que es volátil, lo cual facilita la determinación de la conversión; sin embargo, el punto más importante es que permite que algún ligante sea cual sea, salga de la estructura del complejo. Ahora bien, el acetonitrilo se empleó como disolvente en las reacciones 3, 4, 7, 8, 11 y 12 [Tablas 3.3 y 3.4], porque, el catalizador tiene dos acetonitrilos en su estructura, y se deseaba saber si, para que la reacción de polimerización se llevara a cabo, el ligante lábil o saliente es o no acetonitrilo; de tal manera que si el acetonitrilo fuera el ligante lábil; cuando la reacción se realizará en este disolvente, simplemente no se llevaría a cabo. Debido a que existiría un exceso de acetonitrilos y bloquearían al catalizador; lo contrario pasaría en tolueno, es decir, si habría reacción. Y, como se puede observar en la tabla anterior, en todos los casos, en los cuales se utilizó acetonitrilo como disolvente, no hay reacción, aún cuando se utilizan 4 equivalentes de $Al(OiPr)_3$. Lo cual implica que efectivamente el ligante que sale del catalizador es el acetonitrilo, y deja un espacio vacante, que ocupará el átomo de halógeno proveniente del iniciador y, así dar paso a la iniciación; lo cual se prueba con las reacciones realizadas en tolueno, donde, siempre hay reacción, excepto cuando no se utiliza $Al(OiPr)_3$ y además se utiliza CCl_4 como iniciador, como en la reacción 5 [Tablas 3.3 y 3.4].

Finalmente, se eligió en cada serie de experimentos el mejor sistema, en este caso, la reacción 1 [Tablas 3.3 y 3.4]. Estas reacciones tienen buena conversión, baja polidispersidad y no se utiliza $Al(OiPr)_3$. La ausencia de este compuesto facilita el estudio del mecanismo de reacción. Con dichos sistemas se realizan los estudios cinéticos correspondientes, para verificar, que el catalizador es efectivo en el control de la polimerización del MMA.

3.4.2.- Cinéticas de polimerización de metacrilato de metilo utilizando alternativamente [Ru(tolpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ y [Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ como catalizadores y EBI como iniciador.

En las tablas 3.5 y 3.6 se muestran los resultados obtenidos de las cinéticas de MMA, utilizando alternativamente [Ru(tolpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ y [Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ como catalizadores y EBI como iniciador.

Tabla 3.5.- Resultados obtenidos de las cinéticas de las polimerizaciones de metacrilato de metilo, utilizando [Ru(tolpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ como catalizador y EBI como iniciador.

| Reacción | M : C : I : A | t(h) | C (%) | \bar{M}_{n-1} | \bar{M}_n | \bar{M}_w / \bar{M}_n |
|----------|-------------------|------|-------|-----------------|-------------|-------------------------|
| 1 | 200 : 1 : 0.5 : 0 | 1 | 23 | 9 400 | 8 100 | 1.50 |
| | | 2 | 25 | 10 200 | 9 500 | 1.61 |
| | | 3 | 27 | 11 000 | 9 800 | 1.53 |
| | | 4 | 29 | 11 800 | 10 600 | 1.44 |
| | | 5 | 31 | 12 600 | 12 600 | 1.40 |
| | | 6 | 34 | 13 800 | 14 300 | 1.30 |
| 2 | 200 : 1 : 1 : 0 | 1 | 13 | 2 900 | 10 900 | 1.71 |
| | | 2 | 25 | 5 300 | 11 200 | 1.70 |
| | | 3 | 38 | 7 800 | 11 400 | 1.63 |
| | | 4 | 47 | 9 500 | 11 500 | 1.57 |
| | | 5 | 55 | 11 200 | 12 600 | 1.54 |
| | | 6 | 60 | 12 200 | 13 000 | 1.53 |
| 3 | 200 : 1 : 2 : 0 | 1 | 23 | 2 400 | 3 100 | 1.55 |
| | | 2 | 40 | 4 200 | 3 300 | 1.54 |
| | | 3 | 50 | 5 200 | 3 400 | 1.52 |
| | | 4 | 64 | 6 500 | 3 600 | 1.54 |
| | | 5 | 73 | 7 500 | 4 100 | 1.45 |
| | | 6 | 82 | 8 400 | 5 700 | 1.36 |
| 4 | 200 : 0.1 : 1 : 0 | 3 | 9 | 1 900 | 2 200 | 1.60 |
| | | 6 | 10 | 2 200 | 2 500 | 1.62 |
| | | 9 | 11 | 2 400 | 2 800 | 1.81 |
| | | 12 | 12 | 2 600 | 3 000 | 1.63 |
| | | 27 | 13 | 2 800 | 3 100 | 1.86 |
| | | 30 | 15 | 3 200 | 3 400 | 1.63 |

El comportamiento de las reacciones con respecto al tiempo, se muestra en las siguientes gráficas [Figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5]. Más adelante [Figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9], se muestra el comportamiento de \bar{M}_{n-1} , \bar{M}_n , y PDI con respecto a la conversión.

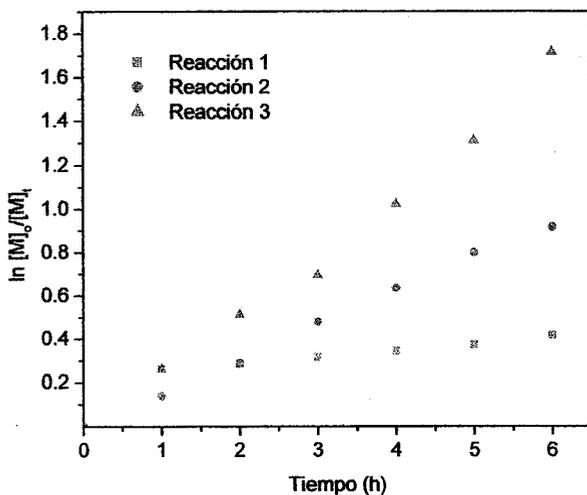


Figura 3.2.- Cinética de las polimerizaciones de MMA utilizando como catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (Tabla 3.5). Reacción 1: $[\text{MMA}]_0 = 8.3819 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0211 \text{ M}$; $[\text{C}]_0 = 0.0414 \text{ M}$. Reacción 2: $[\text{MMA}]_0 = 8.3819 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0423 \text{ M}$; $[\text{C}]_0 = 0.0423 \text{ M}$. Reacción 3: $[\text{MMA}]_0 = 8.0595 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0822$; $[\text{C}]_0 = 0.0409 \text{ M}$.

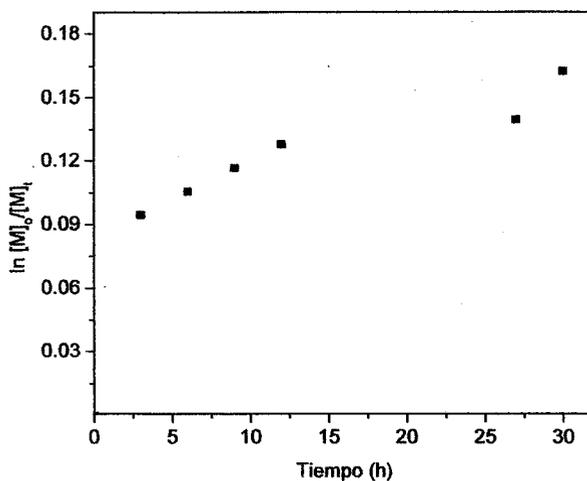


Figura 3.3.- Cinética de la polimerización de MMA utilizando como catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (Tabla 3.5). Reacción 4: $[\text{MMA}]_0 = 8.3819 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0423 \text{ M}$; $[\text{C}]_0 = 0.0042 \text{ M}$.

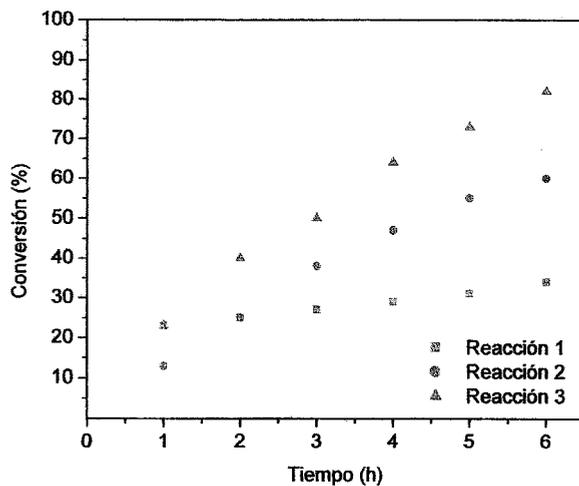


Figura 3.4.- Comportamiento de la conversión vs tiempo de las polimerizaciones de MMA utilizando como catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (Tabla 3.5).

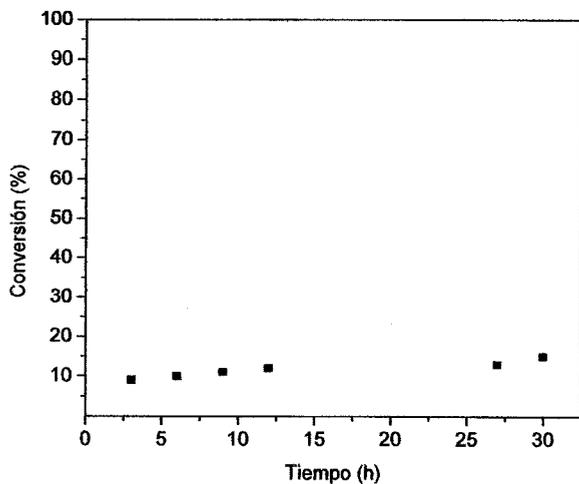


Figura 3.5.- Comportamiento de la conversión vs tiempo de la reacción 4 en la polimerización de MMA utilizando como catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (Tabla 3.5).

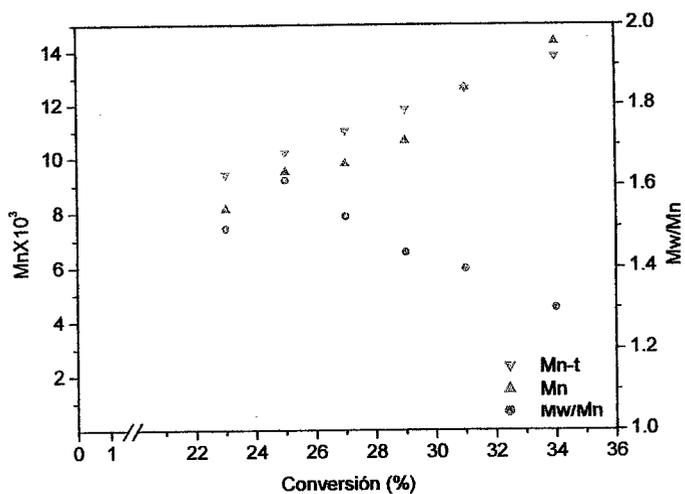


Figura 3.6.- Comportamiento de \bar{M}_n , \bar{M}_{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 1 (Tabla 3.5).

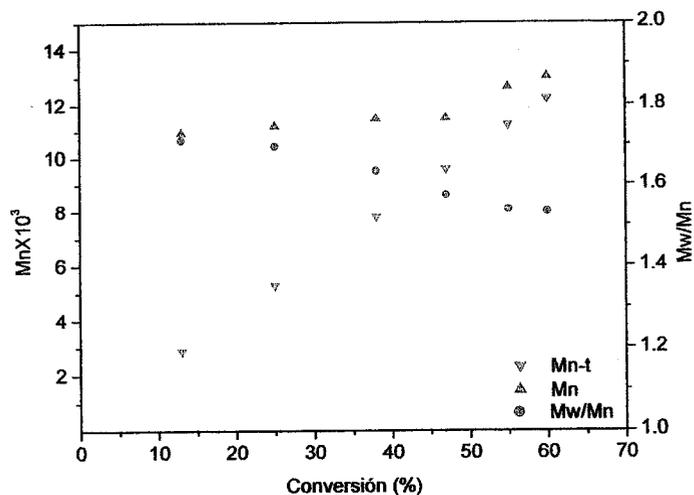


Figura 3.7.- Comportamiento de \bar{M}_n , \bar{M}_{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 2 (Tabla 3.5).

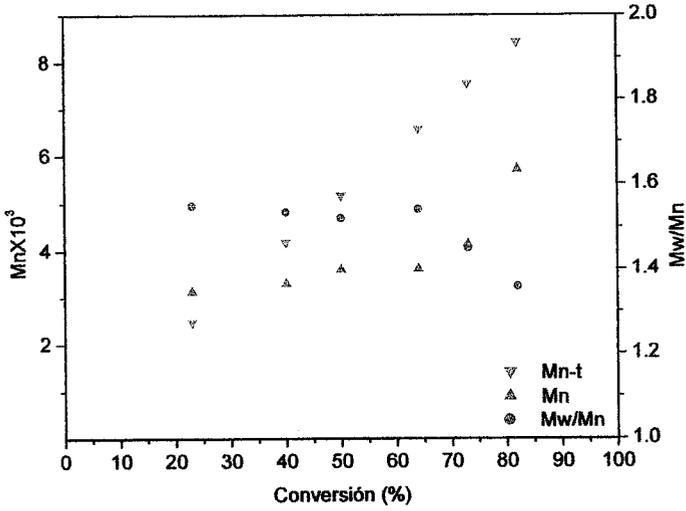


Figura 3.8.- Comportamiento de \bar{M}_n , \bar{M}_{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 3 (Tabla 3.5).

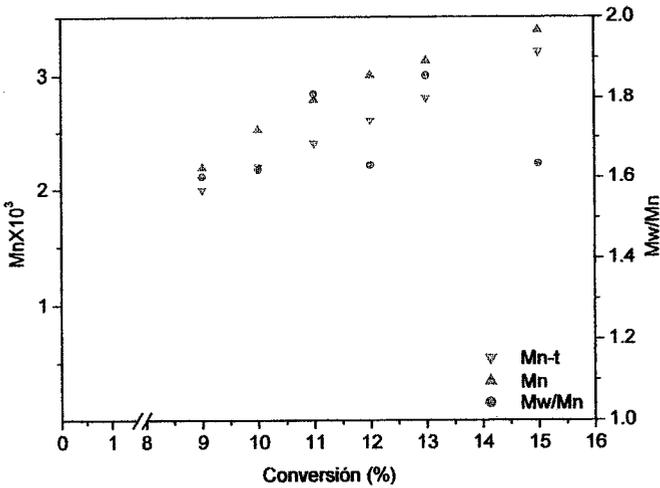


Figura 3.9.- Comportamiento de \bar{M}_n , \bar{M}_{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 4 (Tabla 3.5).

Tabla 3.6.- Resultados de las cinéticas de las polymerizaciones de metacrilato de metilo, utilizando $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ como catalizador y EBI como iniciador.

| Reacción | M : C : I : A | t(h) | C(%) | \bar{M}_{n-t} | \bar{M}_n | \bar{M}_w / \bar{M}_n |
|----------|-------------------|------|------|-----------------|-------------|-------------------------|
| 1 | 200 : 1 : 0.5 : 0 | 1 | 26 | 10 600 | 8 200 | 1.41 |
| | | 2 | 27 | 10 900 | 9 600 | 1.55 |
| | | 3 | 28 | 11 500 | 9 900 | 1.53 |
| | | 4 | 29 | 11 700 | 10 400 | 1.48 |
| | | 5 | 31 | 12 600 | 12 300 | 1.32 |
| | | 6 | 33 | 13 400 | 14 200 | 1.30 |
| 2 | 200 : 1 : 1 : 0 | 1 | 45 | 9 200 | 6 300 | 1.44 |
| | | 2 | 49 | 9 900 | 8 200 | 1.42 |
| | | 3 | 52 | 10 600 | 8 300 | 1.40 |
| | | 4 | 55 | 11 200 | 8 500 | 1.38 |
| | | 5 | 57 | 11 500 | 8 600 | 1.34 |
| | | 6 | 58 | 11 800 | 10 400 | 1.24 |
| 3 | 200 : 1 : 2 : 0 | 1 | 49 | 5 100 | 2 100 | 1.55 |
| | | 2 | 57 | 5 900 | 3 200 | 1.51 |
| | | 3 | 61 | 6 300 | 3 500 | 1.50 |
| | | 4 | 69 | 7 100 | 3 400 | 1.56 |
| | | 5 | 73 | 7 500 | 4 100 | 1.51 |
| | | 6 | 82 | 8 300 | 5 300 | 1.26 |
| 4 | 200 : 0.1 : 1 : 0 | 3 | 11 | 2 400 | 2 700 | 1.89 |
| | | 6 | 12 | 2 500 | 2 800 | 1.91 |
| | | 9 | 13 | 2 500 | 2 800 | 1.86 |
| | | 12 | 14 | 2 600 | 2 900 | 1.69 |
| | | 27 | 15 | 2 800 | 3 000 | 1.86 |
| | | 30 | 16 | 2 900 | 3 300 | 1.64 |

El comportamiento de las reacciones con respecto al tiempo, se muestra en las siguientes gráficas [Figuras 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13]. Y, en las otras gráficas [Figuras 3.14, 3.15, 3.16 y 3.17], se muestra el comportamiento de \bar{M}_{n-t} , \bar{M}_n , y PDI con respecto a la conversión.

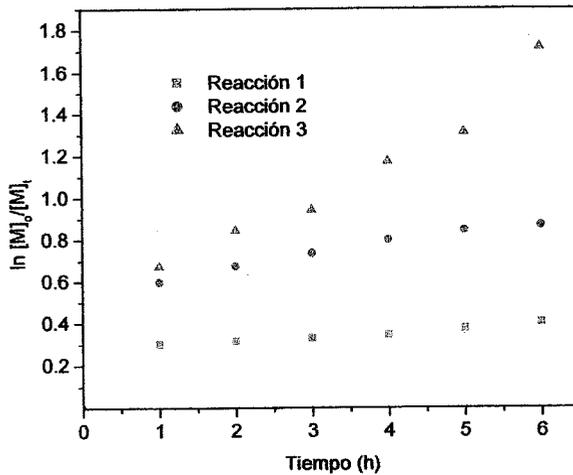


Figura 3.10.- Cinéticas de las polimerizaciones de MMA utilizando como catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (Tabla 3.6). Reacción 1: $[\text{MMA}]_0 = 8.3819 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0211 \text{ M}$; $[\text{C}]_0 = 0.0414 \text{ M}$. Reacción 2: $[\text{MMA}]_0 = 8.3819 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0423 \text{ M}$; $[\text{C}]_0 = 0.0423 \text{ M}$. Reacción 3: $[\text{MMA}]_0 = 8.0595 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0822$; $[\text{C}]_0 = 0.0409 \text{ M}$.

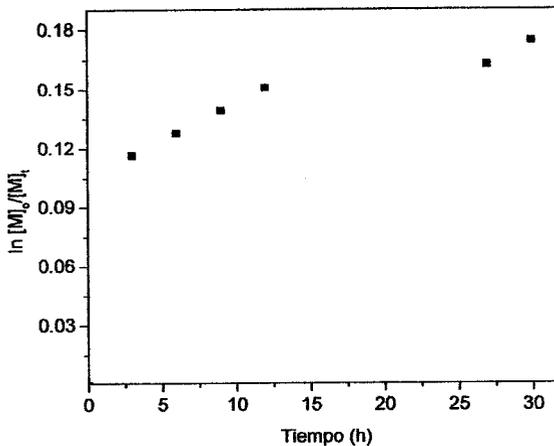


Figura 3.11.- Cinética de la polimerización de MMA utilizando como catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (Tabla 3.6). Reacción 4: $[\text{MMA}]_0 = 8.3819 \text{ M}$; $[\text{I}]_0 = 0.0423 \text{ M}$; $[\text{C}]_0 = 0.0042 \text{ M}$.

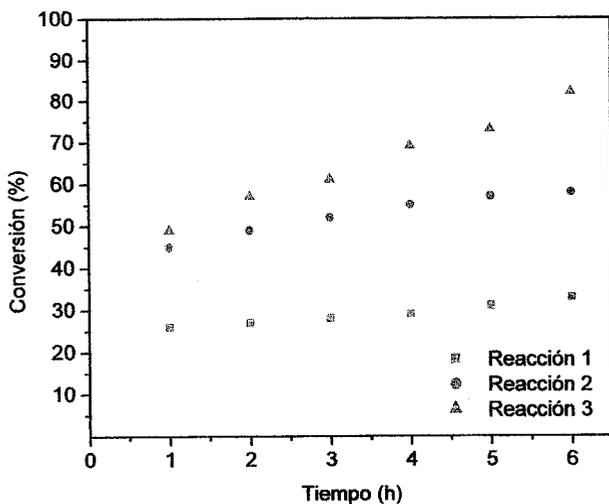


Figura 3.12.- Comportamiento de la conversión vs tiempo de las polimerizaciones de MMA utilizando como catalizador $[Ru(phpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ (Tabla 3.6).

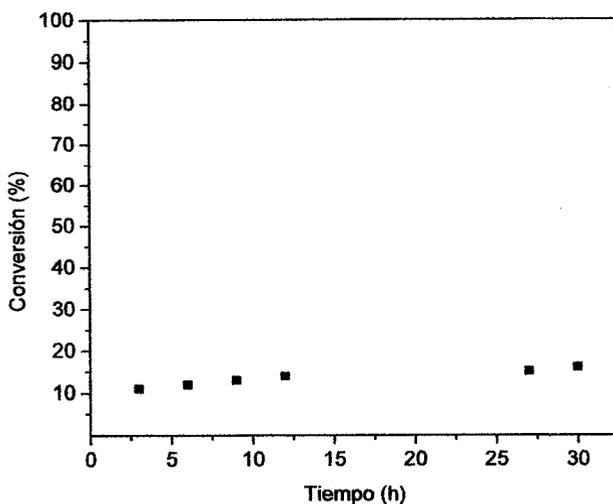


Figura 3.13.- Comportamiento de la conversión vs tiempo de la reacción 4 en la polimerización de MMA utilizando como catalizador $[Ru(phpy)(phen)(MeCN)_2]PF_6$ (Tabla 3.6).

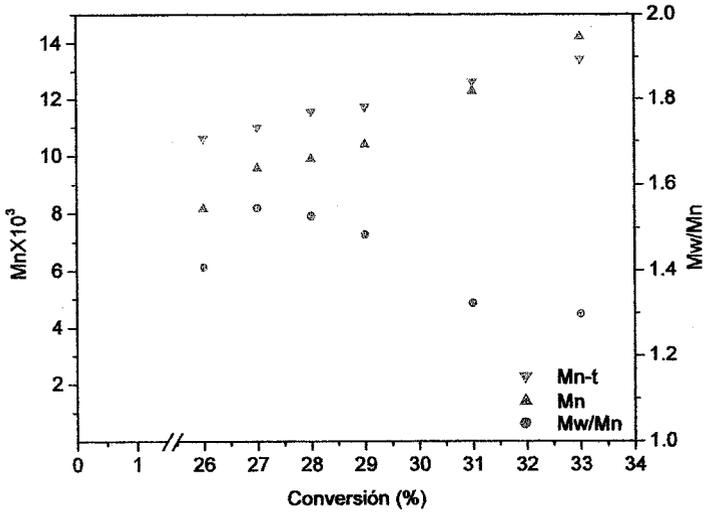


Figura 3.14.- Comportamiento de \bar{M}_n , \bar{M}_{n-1} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 1 (Tabla 3.6).

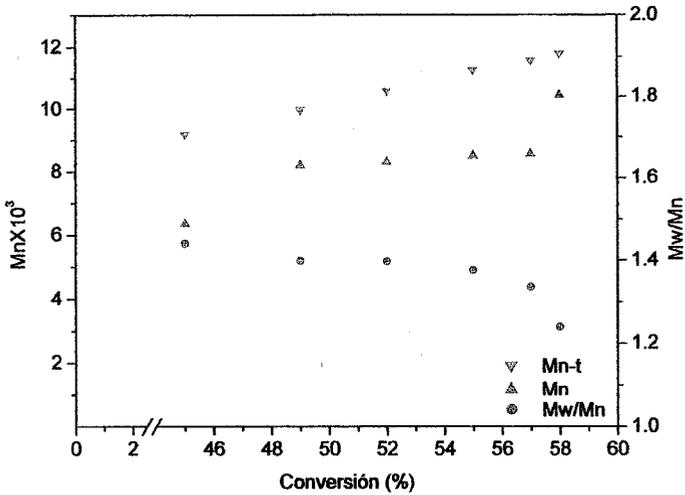


Figura 3.15.- Comportamiento de \bar{M}_n , \bar{M}_{n-1} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 2 (Tabla 3.6).

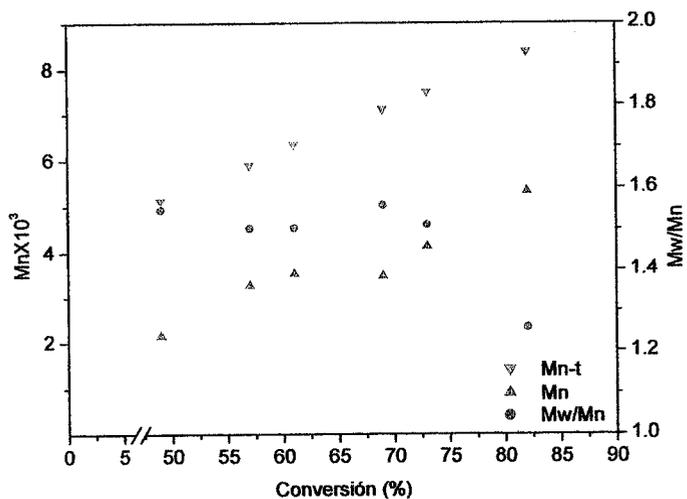


Figura 3.16.- Comportamiento de \bar{M}_n , \bar{M}_{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 3 (Tabla 3.6).

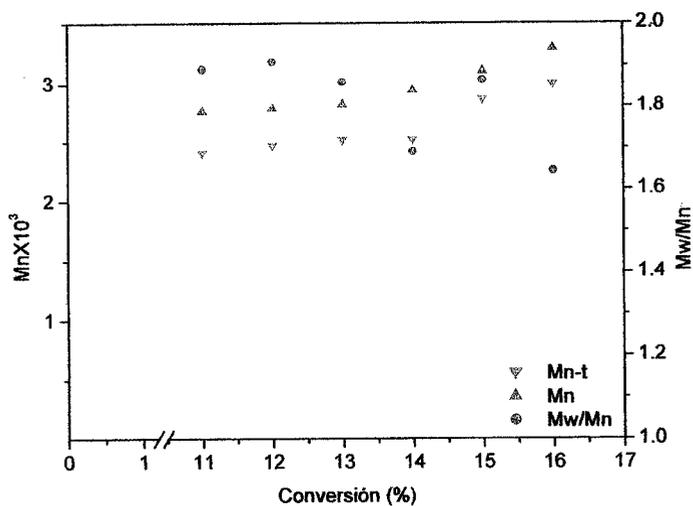


Figura 3.17.- Comportamiento de \bar{M}_n , \bar{M}_{n-t} y PDI vs conversión de la polimerización de MMA correspondiente a la reacción 4 (Tabla 3.6).

A continuación, la discusión de los resultados obtenidos se unifica, tanto para las reacciones hechas con $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, como para las hechas con $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, ya que, el comportamiento en para los dos casos es muy similar.

Para verificar si las polimerizaciones realizadas tienen carácter viviente, y a demás, son controladas; se tomarán en cuenta los criterios definidos en la parte de los antecedentes. Tomando en cuenta esto, se procede a realizar el análisis de los resultados obtenidos.

El comportamiento de las reacciones 1-3 para ambos catalizadores [Figuras 3.2 y 3.10], es de tendencia lineal, al graficar el $\ln [M]_0/[M]_t$ vs tiempo. Si bien la conversión (%) vs tiempo no es un criterio establecido para PRC en éste caso también se observa una tendencia lineal [Figuras 3.4 y 3.12]. No obstante, las reacciones 2 y 3 de la figura 3.10, cuando se utiliza $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_3$ como catalizador, se observa una desviación al principio, esto se debe porque inician muy rápido, pero después de la primera hora de reacción, el comportamiento es mejor para las dos. Esto también se puede observar en la figura 3.12. Ahora bien, cada reacción posee una velocidad que depende de la cantidad de iniciador, de esta forma, tanto para las reacciones hechas con $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ como para las hechas con $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, la más lenta es la reacción 1 y la más rápida es la reacción 3 [Figuras 3.2 y 3.10]; dichas velocidades son congruentes con las cantidades de iniciador utilizadas.

En la otras graficas [Figuras 3.3 y 3.11] se muestran por separado el comportamiento de la reacción 4, cuya relación molar para ambos catalizadores es de 0.1 mol. Estas reacciones son muy lentas, comportamiento que también se observa en las figuras 3.5 y 3.13, esto es debido a la poca cantidad de catalizador presente en este sistema, esto también causa que las reacciones tengan poca tendencia lineal, no obstante, como se observa en las graficas [Figuras 3.3 y 3.11], la polimerización es controlada, eso, da lugar a otra discusión que se aborda mas adelante. Pero, hasta este momento, se esta en posibilidad de decir: que únicamente las reacciones 1-2 para ambos catalizadores presentan carácter viviente.

Con respecto al comportamiento del peso molecular promedio en número (\bar{M}_n); el peso molecular teórico promedio en número ($\bar{M}_{n,t}$); y la polidispersidad;

todos ellos en función de la conversión. Como se puede observar en las gráficas anteriores [Figuras 3.7-3.9 y 3.14-3.17], es en la reacción 1 [Figuras 3.7 y 3.14], en las que, se obtienen los mejores resultados de control del peso molecular ya que el peso molecular teórico \bar{M}_{n-t} es similar al peso molecular experimental \bar{M}_n , y las polidispersidades, disminuyen con el incremento de la conversión. En un sistema controlado sucede lo mismo; porque, a medida que transcurre el tiempo de reacción, se establece mejor el equilibrio, entre las especies durmientes y activas. Esta situación, explica, además, porque en las gráficas correspondientes a la reacción 2 para ambos catalizadores [Figuras 3.7 y 3.15], parecen, fuera de control hasta la tercera hora, y después, gradualmente, la diferencia entre los pesos moleculares teóricos y experimentales disminuye, y al final, son muy similares, se controla. Una explicación adicional es: que el equilibrio, entre las especies durmientes y activas, es más rápido, cuando la cantidad de iniciador, es menor o igual, que la de catalizador. Es por esta razón, que en las gráficas correspondientes a la reacción 3 [Figuras 3.8 y 3.16], se observa una diferencia entre los pesos moleculares teóricos y experimentales, durante todo el tiempo de reacción. No obstante, que la tendencia de las polidispersidades es descendente. En este punto es importante recordar, que, si bien la polidispersidad indica una uniformidad en las cadenas, no indica control. Ahora bien, el comportamiento en las gráficas correspondientes a la reacción 4 para ambos catalizadores [Figuras 3.9 y 3.17], indican que hay control, pero, las conversiones muy bajas, debido a que se utiliza una cantidad muy pequeña de catalizador.

Considerando la discusión hecha, se puede decir que sistema presenta carácter viviente y el mejor control. Este es el correspondiente a la reacción 1 para ambos catalizadores [Figuras 3.6 y 3.14]. Resultado que se toman en cuenta para deducir el mecanismo de iniciación.

Por otro lado, con respecto a los aspectos mecanísticos del proceso de iniciación. Considerando los resultados obtenidos cuando las reacciones se realizaron en acetonitrilo (discusión del punto 3.4.1, inciso 3), y el sistema correspondiente a la reacción 1 para ambos catalizadores [Tablas 3.5 y 3.6; Figuras 3.6 y 3.14]. Se puede decir: en primer lugar, la iniciación no es un proceso convencional, sino que es más complejo; se deduce que sale, el ligante acetonitrilo del catalizador, y considerando la relación de pesos moleculares (como ya se dijo en los sistemas correspondientes a la reacción 1), se puede decir que únicamente sale una molécula de acetonitrilo, porque si salieran dos; habría dos sitios activos en el catalizador, y por lo tanto, dos formas

de crecimiento de las cadenas poliméricas, y los pesos moleculares experimentales, tendrían un valor numérico de la mitad, con respecto al que tienen ahora. Es por esta razón, que se plantean las siguientes ecuaciones para la velocidad de iniciación R_i y de polimerización R_p .

De la (ec. 1.1) se tiene que:

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (3.1)$$

Dado, que solo se produce un radical en la iniciación, se tiene que:

$$R_i = fk_d[I] \quad (3.2)$$

A demás, de las graficas analizadas se observa que la iniciación no solo depende de la concentración de iniciador, sino también, de la concentración de catalizador. La velocidad de iniciación, en este caso, se expresa como:

$$R_i = K_{eq}fk_d[I][C] \quad (3.3)$$

donde:

f = Eficiencia del Iniciador.

k_d = Constante de descomposición del iniciador.

$[I]$ = Concentración del iniciador.

$[C]$ = Concentración del catalizador.

K_{eq} = Constante de equilibrio del complejo que se forma, entre el catalizador y el iniciador.

La (ec. 1.10) no es necesariamente valida, sino que ahora, en acuerdo con la propuesta de K. Mathyjaszewski para el cobre [6]. Se propone la siguiente ecuación para la velocidad de polimerización:

$$R_p = K_{eq}k_p[M][I]_o x \left(\frac{[Ru^{II}]}{[Ru^{III} - X]} \right) \quad (3.4)$$

El mecanismo propuesto para la iniciación se presenta como parte de las conclusiones.

3.5.- Determinación de la estereoquímica del PMMA obtenido.

Con el propósito de determinar la estereoquímica de los polímeros obtenidos en las reacciones realizadas, se llevó a cabo este experimento, en el cual se emplea espectroscopia de RMN ^1H [Figura 3.18].

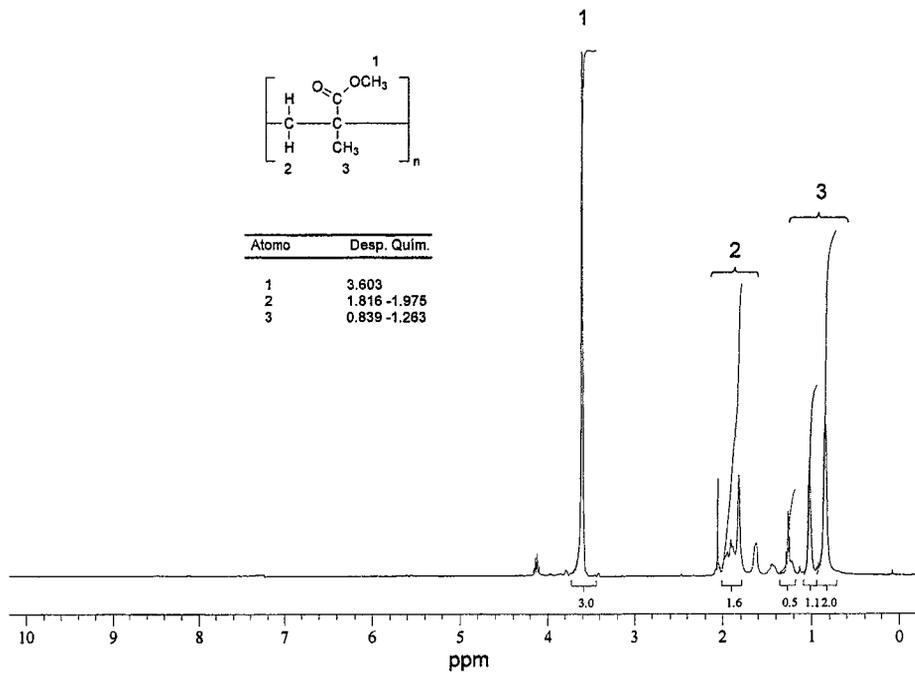


Figura 3.18.- Espectro de RMN ¹H del PMMA sintetizado.

Como se puede observar en la figura anterior [Figura 3.18]. En las reacciones llevadas a cabo, tanto con el catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ como con el catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, se obtiene el mismo patrón de señales en el espectro de RMN ^1H . De los tres grupos de señales esperadas, únicamente las dos señales correspondientes a los protones 2 y 3, son las importantes en los aspectos estereoquímicos. La señal 2 en 1.816 ppm corresponde a un singulete, presente en un sistema sindiotáctico, donde el entorno químico para ambos protones es el mismo. La señal 3 en 1.263 ppm, corresponde a los protones del grupo metilo, los cuales no tienen acoplamiento con otros protones. Así mismo, cuando se tiene un arreglo isotáctico, dicho entorno es diferente y se observan dos dobletes [Figura 3.19]. Después de interpretar el espectro de RMN ^1H y compararlo con el que se reporta en la literatura [56] [Figura 3.19]. Se puede decir que la estereoquímica obtenida es sindiotáctica. Esta estereoquímica era la esperada, ya que durante la reacción los catalizadores utilizados están en un sistema homogéneo, y existe mucha movilidad; lo que permite que las interacciones entre los catalizadores y el MMA se realicen libremente.

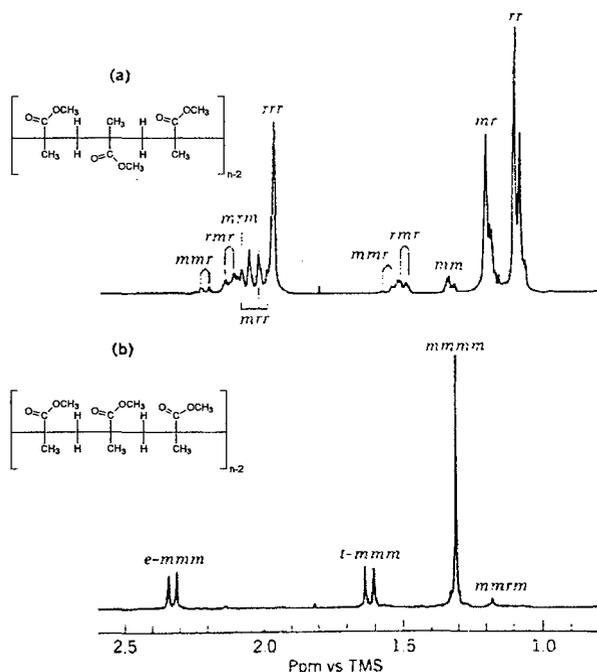


Figura 3.19.- Espectros de RMN ^1H del PMMA [56]. (a) sindiotáctico, rr (estereoquímica obtenida) y (b) isotáctico, mm.

Capítulo 4.- Conclusiones.

Una vez que se realizó la parte experimental y de analizados los resultados obtenidos se llega a las conclusiones correspondientes.

- a) Se realizó la síntesis y caracterización de los siguientes complejos ciclometalados de rutenio (II) para estudios en procesos ATRP.



- b) Se realizaron estudios de la polimerización de metacrilato de metilo usando los dos catalizadores sintetizados y diferentes condiciones de reacción. Se encontraron las condiciones adecuadas para polimerizar el MMA y realizar los estudios cinéticos correspondientes. Dichas condiciones fueron, utilizando tolueno como disolvente, EBI como iniciador, una relación molar de Monómero/Catalizador/Iniciador/ $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ de 200/1/1/0 y 6 h de reacción a 80 °C.
- c) Se realizaron los estudios cinéticos correspondientes con ambos catalizadores, utilizando las condiciones óptimas encontradas. Variando la cantidad de iniciador, se observó que, aunque la relación molar de Monómero/Catalizador/Iniciador/ $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ de 200/1/1/0 dio buenos resultados en las reacciones cuando no se muestreo, en las cinéticas hechas, el mejor resultado se obtuvo con la relación molar de Monómero/Catalizador/Iniciador/ $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ de 200/1/0.5/0. Con esta relación molar se obtuvo PMMA con el mejor carácter viviente y el mejor control del peso molecular.
- d) Se encontró que los dos catalizadores utilizados controlan bien la polimerización de MMA, dicho comportamiento era el esperado; ya que ambos poseen estructuras muy similares. Otro punto importante es que los polímeros sintetizados con ambos catalizadores, poseen una estereoquímica sindiotáctica.

e) Una vez realizados los estudios cinéticos y analizados los resultados correspondientes, se propone un mecanismo de iniciación para la polimerización de metacrilato de metilo, utilizando los dos complejos ciclometalados de rutenio (II) sintetizados. Se plantea en primer lugar que se lleva a cabo la salida de un ligante acetonitrilo del complejo, causado por la temperatura empleada, 80 °C; esto resulta en una especie de rutenio (II) con 16 e⁻, y posteriormente se lleva a cabo una adición oxidativa del átomo de halógeno del iniciador hacia el metal central; resultando en la formación del radical alquilo iniciador, y una especie de rutenio (III) con 17 e⁻; se establece entonces un equilibrio entre esta especie y el iniciador, mientras que el radical formado inicia la reacción con el metacrilato de metilo.

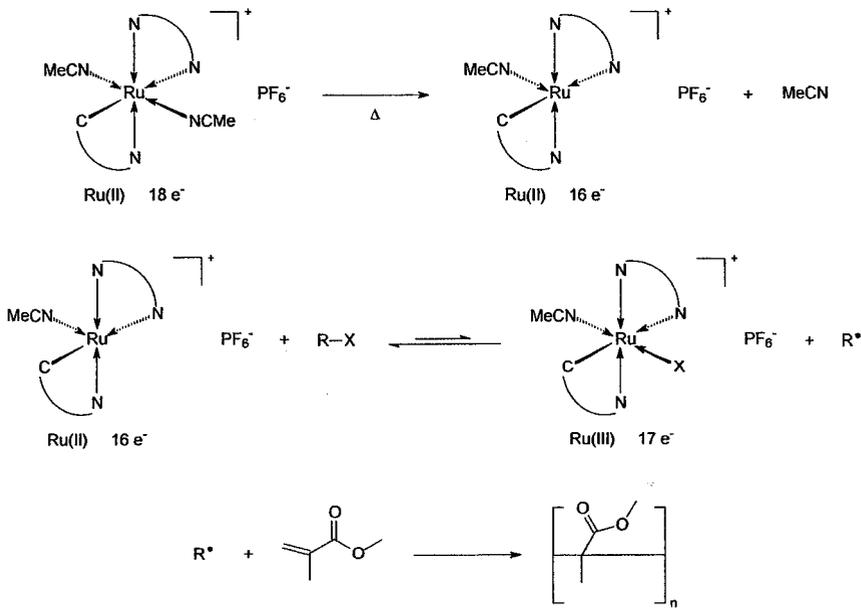
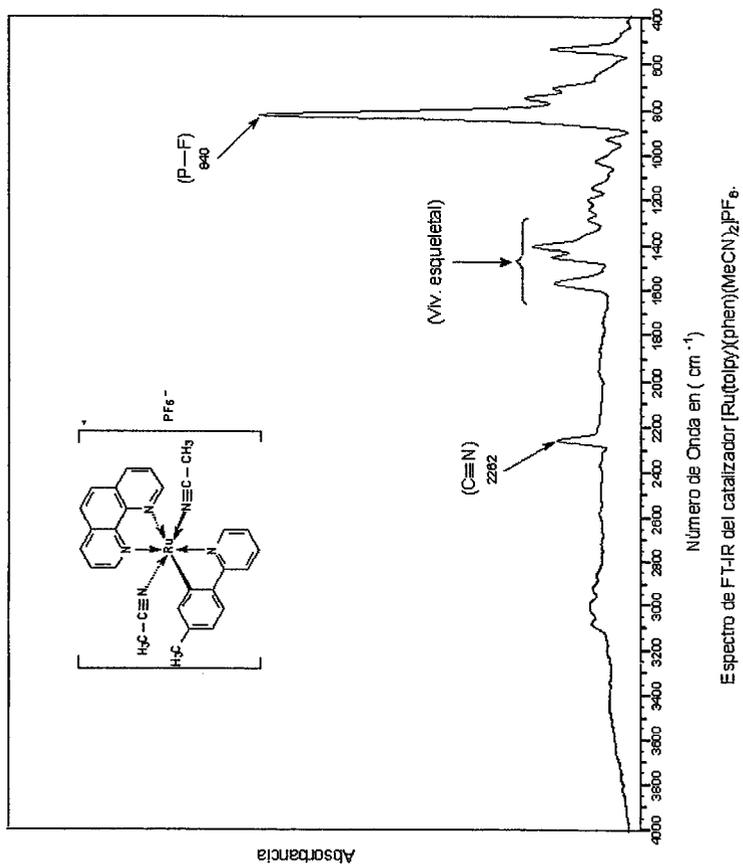


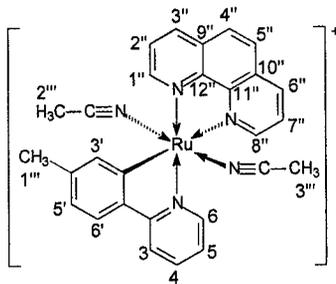
Figura 4.1.- Mecanismo de iniciación propuesto para la polimerización de metacrilato de metilo por ATRP, utilizando [Ru(tolpy)(phen)(MeCN)₂]⁺PF₆⁻ y [Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]⁺PF₆⁻ como catalizadores.

f) Finalmente, se concluye que en este trabajo se desarrolló un sistema de alta efectividad basado en complejos ciclometalados de rutenio (II), para realizar la polimerización controlada de metacrilato de metilo.

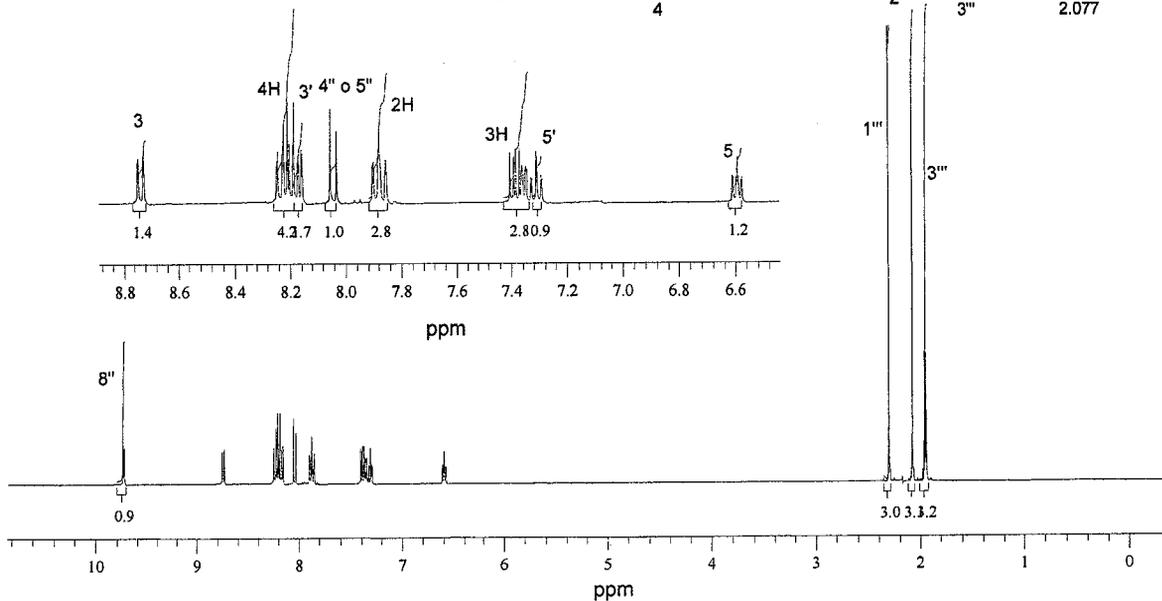
ANEXO

A continuación se muestran los espectros de FT-IR y de RMN de ^1H correspondientes a los catalizadores sintetizados: $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$.

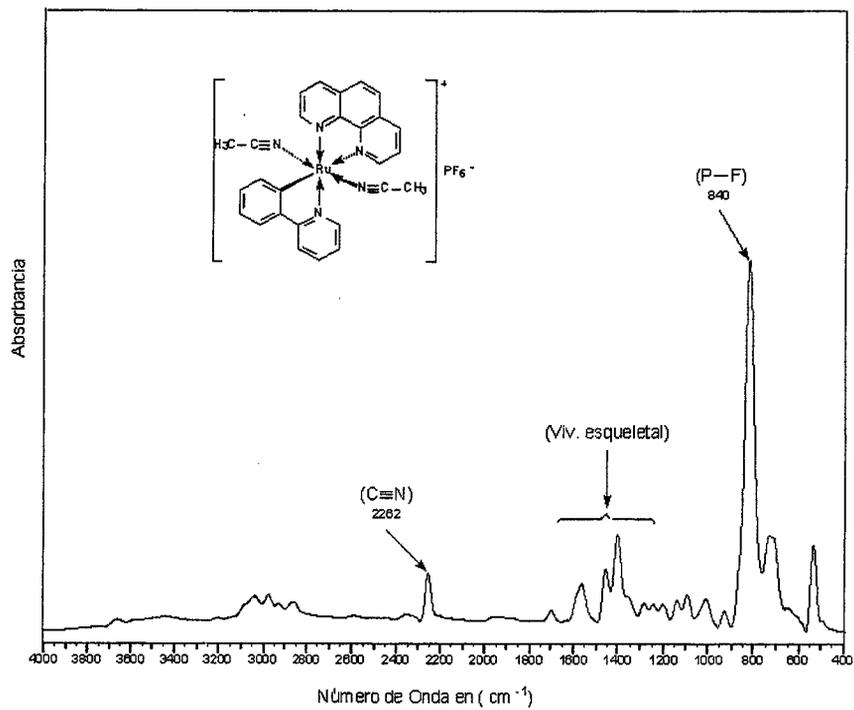




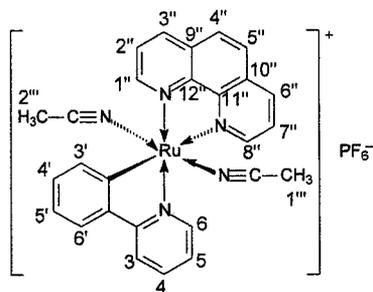
| Átomo | Desp. Quím. |
|-----------|-------------|
| 8'' | 9.690 |
| 3 | 8.702 |
| 4H | 8.206-8.140 |
| 3' | 8.183 |
| 4'' o 5'' | 8.031 |
| 2H | 7.783 |
| 3H | 7.490-7.281 |
| 5' | 7.139 |
| 5 | 6.592 |
| 1''' | 2.480 |
| 2''' | 2.304 |
| 3''' | 2.077 |



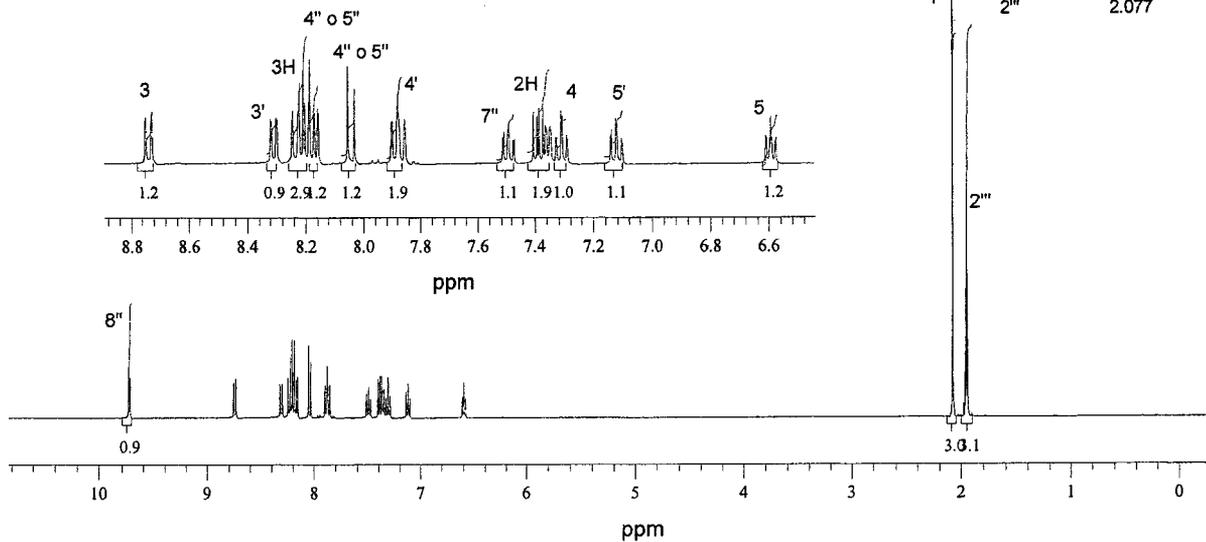
Espectro de RMN ^1H del catalizador $[\text{Ru}(\text{tolpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]^+\text{PF}_6^-$



Espectro de FT-IR del catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$.



| Átomo | Desp. Quím. |
|-----------|-------------|
| 8'' | 9.716 |
| 3 | 8.727 |
| 3' | 8.301 |
| 3H | 8.228-8.130 |
| 4'' o 5'' | 8.158 |
| 4' o 5' | 8.031 |
| 4' | 7.878 |
| 7'' | 7.490 |
| 2H | 7.371-7.320 |
| 4 | 7.291 |
| 5' | 7.139 |
| 5 | 6.592 |
| 1''' | 2.304 |
| 2''' | 2.077 |



Espectro de RMN ^1H del catalizador $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$

BIBLIOGRAFIA.

1. K. Matyjaszewski. Ed., *Cationic Polymerizations: Mechanics, Synthesis and applications*, Marcel Dekker, New York, USA, **1996**.
2. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
3. (a) J-S. Wang, K. Matyjaszewski. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *11*, 5614. (b) J-S. Wang, K. Matyjaszewski. *Macromolecules*. **1995**, *28*, 7901.
4. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
5. F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5689.
6. K. Matyjaszewski, J. Xia. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
7. J.A.M. Brandts, P. van de Geijn, E.E. van Faassen, J. Boersma, G. Van Koten. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 246.
8. M. A. Stump, D.M. Haddleton, A. McCamley, D. Duncalf, J. A. Segal, D. J. Irvine. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1997**, *38(1)*, 508.
9. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
10. K. Matyjaszewski, T.P. Davis. *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley Interscience, New York, USA, **2002**.
11. F. Díaz-Camacho. Tesis de Doctorado, IIM-UNAM. México D.F. **2006**
12. F. Díaz-Camacho, S. López-Morales, R. Le Lagadec, L. Alexandrova. *Macromolecular Symposia*, **2006**, *25-33*, 242
13. A. D. Ryabov, R. Le Lagadec et. al. *Inorganic Chemistry*, **2005**, *44*, 1626.
14. G. Odian. *Principles of Polymerization*, 2 da. ed., John Wiley & Sons, **1981**.
15. G. Challa. *Polymer Chemistry: An Introduction*, 1era. ed., Ellis Horwood, **1993**.
16. K. Matyjaszewski. Ed., *Controlled Radical Polymerization*, American Chemical Society: Washington, DC, USA, Vol. 685, **1998**.
17. J. McMurry. *Química Orgánica*, 6th. ed. Thomson, **2004**.
18. K. Matyjaszewski. Ed., *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, Vol. 768, **2000**.
19. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Tetrahedron*, **1997**, Vol. 53, No. 45, pp. 15445-15457.
20. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5825.
21. M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3698.
22. M. K. Georges, R.P. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.

23. N. A. Listigovers, M. K. Georges, P.G. Odell, B. Keoshkerian. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8992.
24. K. Onho, Y. Izu, S. Yamamoto, T. Miyamoto, T. Fukuda. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1619.
25. K. A. Davis, K. Matyjaszewski. *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, Springer, Berlin, Alemania, **2002**.
26. S. N. Lewis, J.J. Miller, S. Winstein. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1478.
27. K. Matyjaszewski. *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3095.
28. T.E Patten, K. Matyjaszewski. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 895.
29. J. Queffelec, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8629.
30. K. Matyjaszewski, J.S. Wang. WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5, 763, 548.
31. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N.E. McDermott. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161.
32. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6746.
33. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
34. J.S. Wang, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
35. F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 538.
36. M. Teodorescu, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2335.
37. T. Grimaud, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2216.
38. C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
39. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507.
40. P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631.
41. G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié. *Macromolecules* **1998**, *31*, 542.
42. K. Matyjaszewski, S. J. Jo, H. J. Palk, S. G. Gaynor. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6398.
43. S. M. Jo, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Polym. Div.)* **1996**, *37*(2), 272.
44. E. J. Ashford, V. Naldi, R. O'Dell, N. C. Billingham. *S. P. Armes. Cem. Commun.* **1999**, 1285.
45. J. S. Wang, K. Matyjaszewski. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
46. J. A. M. Brandts, P. van de Geijn, E. E. van Faassen, J. Boersma, G. van Koten. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 246.
47. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
48. V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3665.

49. T. Otsu, T. Tazaki, M. Yoshioka. *Chem. Express* **1990**, 5, 801.
50. T.E. Patten, K. Matyjaszewski. *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 901.
51. T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1996**, 29, 1070.
52. I. del Río, G. van Koten. *Organometallics* **2000**, 19, 361.
53. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter. *Structure Determination of Organic Compounds, Tables of spectral data*. 3th ed. Springer-Verlag, Berlin, **2000**.
54. V. Martínez. Tesis de Maestría. IIM-UNAM. México D.F. **2006**.
55. M.O. González. Tesis de Maestría. IIM-UNAM. México D.F. **2006**.
56. J. I. Kroschwitz. *Polymers: Polymer Characterization and Análisis*, John Wiley & Sons, **1990**.

"LAS COSAS IMPORTANTES SIEMPRE LLEGAN A TIEMPO"

NELSON VARGAS ALFREDO