



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“Polimerización de acetato de vinilo mediada por complejos  
ciclometalados de Ru(II) con ligantes lábiles”**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

**Q. Jessica Olvera Mancilla**



TUTOR: Dra. Larissa Alexandrova Z.

AÑO: 2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **Agradecimientos**

A la Dra. Larissa Alexandrova por todo el apoyo y conocimiento que me brindó.

Al Dr. Francisco Díaz Camacho, por su enseñanza y ayuda en la parte experimental de este trabajo.

Al M. en C. Salvador López, por su colaboración en GPC.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo económico para participar en el XIX Congreso Nacional de Polímeros SPM 2006.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme utilizar sus instalaciones.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico que me brindó.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de ser una de sus estudiantes.

Este trabajo se lo dedico a mi familia por todo su apoyo y a todos mis amigos por su amistad incondicional. El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM.

---

---

## ÍNDICE

	<b>Contenido</b>	<b>Página</b>
	Abreviaturas y símbolos	i
	<b>Resumen</b>	ix
	<b>Introducción</b>	1
<b>1.</b>	<b>Antecedentes</b>	5
1.1	Polimerización por radicales libres	6
1.2	Polimerización iónica	7
1.3	Polimerización Radicálica Controlada/Viviente	8
1.4.	Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo	11
1.4.1	Mecanismo de ATRP	13
1.4.2	Catalizadores de metal de transición	15
1.4.2.1	Rutenio	15
1.4.2.2	Ligantes	17
1.4.3	Iniciadores	19
1.4.4	Monómeros	21
1.4.5	Aditivos	23
1.4.6	Disolventes	24
1.4.7	Temperatura y tiempo de reacción	25
<b>2.</b>	<b>Objetivos e hipótesis</b>	26
<b>3.</b>	<b>Procedimiento experimental</b>	29
3.1	Materiales	30
3.2	Síntesis del dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$	30
3.3	Síntesis del complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$	31

3.4	Síntesis del complejo de rutenio [Ru(dmba)(bnz)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	32
3.5	Síntesis de polivinilacetato con los complejos de Rutenio: [Ru(phpy)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> y [Ru(dmba)(bnz)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> .	33
3.6	Caracterización de los complejos de rutenio.	33
3.7	Determinación de conversión del monómero.	34
3.8	Caracterización de los polímeros.	34
<b>4.</b>	<b>Análisis de resultados y discusión</b>	<b>35</b>
4.1	Polimerización de acetato de vinilo con el complejo de rutenio(II) [Ru(phpy)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> .	37
4.1.1	Sistema de polimerización a 65 °C: [VAc]:[[Ru(phpy)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:1:1:1	37
4.1.2	Sistema de polimerización a 80 °C: [VAc]:[[Ru(phpy)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:1:1:1	39
4.2	Polimerización de acetato de vinilo con el complejo de rutenio(II) [Ru(bnz)(dmba)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> .	41
4.2.1	Sistema de polimerización a 80 °C: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:1:1:1	43
4.2.2	Sistema de polimerización a 80 °C: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:0.5:1:1	44
4.2.3	Sistema de polimerización a 80 °C: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:0.5:0.5:1	47

---

4.3	Polimerización de acetato de vinilo con el complejo de rutenio(II) $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$ sin aditivo.	49
4.3.1	Sistema de polimerización a 80 °C: $[\text{VAc}]:[[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-]:[\text{CCl}_4]$ 200:1:1	49
4.4	Reacción de acetato de vinilo con el complejo de rutenio(II) $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{MeCN})_2]^+\text{PF}_6^-$ .	51
4.5	Otros sistemas de reacción para polimerizar acetato de vinilo.	52
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>55</b>
<b>5.1</b>	<b>Trabajo a futuro</b>	<b>58</b>
	<b>Anexos</b>	<b>60</b>
	Espectros de RMN $\text{H}^1$ de los compuestos de Ru(II)	61
<b>6.</b>	Referencias.	<b>62</b>

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1.1.1	Reacciones elementales para polimerización radicálica convencional.	6
1.3.1	Esquema General para Polimerizaciones Radicálicas Controladas.	10
1.4.1	Esquema de Adición Radicálica por Transferencia de Átomo.	11
1.4.2.	Esquema de Reacción de Adición de Kharasch	11
1.4.3	Esquema de ATRP catalizada por metales de Transición	12
1.4.1.1	Representación del equilibrio de transferencia de átomo por proceso redox.	15
1.4.2.2	Ligantes con nitrógeno utilizadas en catalizadores de cobre	17
1.4.3.1	Iniciadores: halogenuros orgánicos	20
1.4.4	Monómeros	21
4.5.1	Esquema de resonancia de los radicales triclorocarbono	54

---

---

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
4.1	Reacciones de polimerización con los diferentes compuestos ciclotalados de Ru(II)	36
4.1.1	Resultados de la polimerización de VAc a 65 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(phpy)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:1:1:1	37
4.1.2	Resultados de la polimerización de VAc a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(phpy)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:1:1:1	39
4.2.1	Resultados de la polimerización de VAc a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:1:1:1	42
4.2.2	Resultados de la polimerización de VAc a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:0.5:1:1	45
4.2.3	Resultados de la polimerización de VAc a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:0.5:0.5:1	47
4.3.1	Resultados de la polimerización de VAc a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ] 200:1:1	49
4.5.1	Energías de enlace C-X	53

---

---

## **INDICE DE GRÁFICAS**

	<b>Grafica</b>	<b>Página</b>
4.1.1	Comportamiento del peso molecular y polidispersidad en la conversión del monómero a 65 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(phpy)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:1:1:1	38
4.1.2	Comportamiento del peso molecular y polidispersidad en la conversión del monómero a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(phpy)(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:1:1:1	40
4.2.1	Comportamiento del peso molecular y polidispersidad en la conversión del monómero a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:1:1:1	42
4.2.2	Comportamiento del peso molecular y polidispersidad en la conversión del monómero a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:0.5:1:1	45
4.2.3	Comportamiento del peso molecular y polidispersidad en la conversión del monómero a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]:[CCl <sub>4</sub> ]:[Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> ] 200:0.5:0.5:1	47

---

#### 4.3.1 Comportamiento del peso molecular y

50

polidispersidad en la conversión del monómero

a 80 °C. Sistema:

[VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN)]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]:[CCl<sub>4</sub>]

200:1:1

---

---

## RESÚMEN

A nivel industrial se desea controlar el peso molecular de los polímeros, ya que de esto dependen las propiedades físico-mecánicas del polímero. Uno de los métodos para controlar el peso molecular del polímero es la polimerización iónica; sin embargo, éste método presenta algunas limitaciones que no le permiten competir con el método de radicales libres, siendo éste último método el más empleado en la industria fabricándose aproximadamente  $8 \times 10^7$  toneladas anuales de polímeros. Una alternativa para la solución de éste problema es la polimerización radicalica controlada/viviente, ya que permite controlar el peso molecular de una amplia gama de monómeros vinílicos con polidispersidades menores a 1.5. Para la realización de éste trabajo se empleo la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomo, la cual es una de las cuatro técnicas de polimerización radicalica controlada/viviente.

En el presente trabajo, se prepararon a través de la técnica Schlenk tres complejos de rutenio (II)  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$  y  $[\text{Ru}(\text{phen})\text{phpy})(\text{MeCN})_2]^+\text{PF}_6^-$ , los cuales se caracterizaron por RMN  $^1\text{H}$ . Estos complejos se emplearon para inducir la polimerización de acetato de vinilo.

El sistema de polimerización se llevó a cabo en masa, utilizando tetracloruro de carbono como iniciador e isopropóxido de aluminio como aditivo. Los sistemas de reacción se llevaron a 65 y 80 °C.

El complejo de rutenio  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$  induce la polimerización del acetato de vinilo, sin embargo el control sobre el peso molecular y polidispersidad es pobre. Cuando utilizamos el complejo  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$  se observa un mejor control sobre el peso molecular y polidispersidad, con una pequeña diferencia entre el peso molecular experimental y el calculado.

También se llevó a cabo el sistema de polimerización sin el uso de aditivo (isopropóxido de aluminio), obteniéndose mejor control en los pesos moleculares de poli(acetato de vinilo), que en presencia de éste.



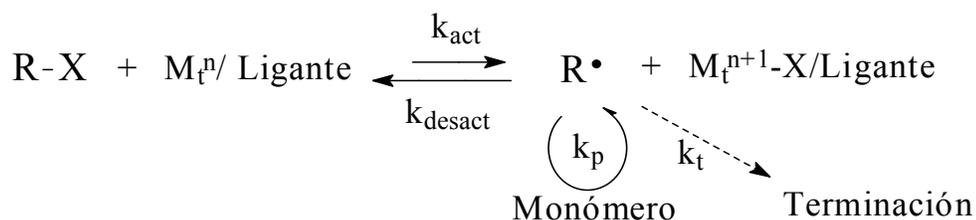
## **INTRODUCCIÓN**

---

---

## Introducción

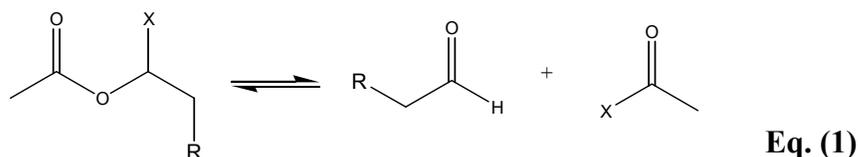
En años recientes se ha manifestado el rápido desarrollo de la polimerización radicalica "viviente"/controlada. Se han desarrollado diferentes métodos, en donde se establece un equilibrio dinámico entre radicales propagantes y cadenas poliméricas durmientes. Una de las más exitosas técnicas de polimerización radicalica "viviente"/controlada es la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP, por sus siglas en inglés). Una de las características más importantes de ATRP es la presencia de un complejo metálico de transición, el cual actúa como catalizador en las reacciones de polimerización; por eso también es llamada polimerización radicalica catalizada por metal. Una gran variedad de metales de transición, como cobre, rutenio, hierro, níquel, etc ha sido exitosamente empleada. En una polimerización típica de ATRP, normalmente un halogenuro orgánico es utilizado como iniciador. En la presencia del complejo metálico se generan los radicales iniciales ( $k_{act}$ ), los cuales reaccionan con el monómero para promover la propagación de una manera como en una polimerización radicalica convencional. El crecimiento de las cadenas poliméricas es desactivado por las especies metálicas en su estado oxidado para formar la especie durmiente R-X y regenerar el complejo metálico reducido ( $k_{desact}$ ) (Esquema A). La repetición de la generación del radical, la adición de monómero y la desactivación del proceso permite tener polímeros bien definidos con pesos moleculares controlados y baja polidispersidad.



**Esquema A.** ATRP catalizada por metales de transición.

Una gran variedad de monómeros han sido exitosamente polimerizados en una manera controlada; sin embargo, la polimerización radicalica “viviente”/controlada de acetato de vinilo (VAc, por sus siglas en inglés) permanece como una tarea desafiante. La importancia de controlar la polimerización de VAc crece no sólo de su importancia industrial, sino también del hecho que VAc ha sido polimerizado solamente vía el mecanismo de radicales libres.

La dificultad encontrada en ATRP para VAc puede ser atribuído a la pequeña constante de activación como se define en el esquema **A**, otro factor es la presencia de posibles reacciones laterales tal como la descomposición de la especie durmiente. Como se observa en el equilibrio **1**.



En el presente trabajo se prepararon 3 complejos ciclometalados de rutenio(II) a partir del dímero  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  vía activación del enlace C-H de la posición *orto* a la amina correspondiente, para generar los metalaciclos  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$  y  $[\text{Ru}(\text{phen})\text{phpy})(\text{MeCN})_2]^+\text{PF}_6^-$  los cuales se utilizaron como catalizadores en la síntesis de poli(vinilacetato).

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

### **Capítulo 1. Antecedentes.**

En este capítulo se presenta información general sobre polímeros, además de información relevante relacionada con la polimerización radicalica.

---

“viviente”/controlada (CRP, por sus siglas en inglés), en donde se explica lo más importante de la técnica utilizada en este trabajo: polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP).

## **Capítulo 2. Objetivos e Hipótesis.**

Se plantea la hipótesis y las expectativas del trabajo realizado.

## **Capítulo 3. Procedimiento Experimental.**

Se explican las técnicas experimentales empleadas en la síntesis de los complejos metálicos utilizados y de los polímeros obtenidos, además de los equipos y reactivos empleados.

## **Capítulo 4. Análisis de Resultados y Discusión.**

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos del trabajo desarrollado a través de las diferentes técnicas empleadas como Cromatografía por Permeación de Gel (GPC, por sus siglas en inglés), cuya técnica nos arroja resultados sobre el peso molecular y polidispersidad de los polímeros obtenidos.

## **Capítulo 5. Conclusiones.**

Se pretende dar un análisis concluyente con base en análisis de los resultados obtenidos.

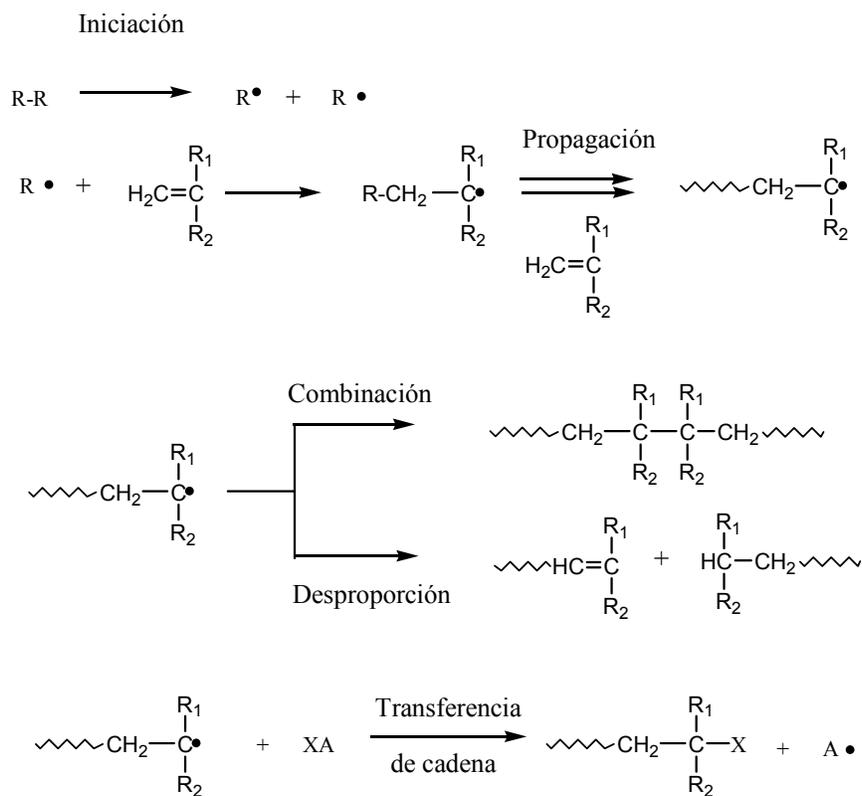


**CAPITULO UNO**  
**ANTECEDENTES**

## 1. Antecedentes

### 1.1 Polimerización por radicales libres.<sup>1</sup>

La producción de polímeros a través de la polimerización por radicales libres ha sido utilizada ampliamente en la industria y en procesos a escala de laboratorio, ya que aplica a casi toda la familia de monómeros vinílicos. Además, es tolerante a disolventes práticos como el agua y alcoholes, lo que permite realizar polimerizaciones en emulsión y suspensión. Además, presentan altas velocidades de reacción, se utilizan temperaturas moderadas entre 50 y 100 °C, no se requieren sistemas con alta pureza, entre otras ventajas. Sin embargo, las especies radicáticas en crecimiento usualmente sufren de reacciones de terminación bimolecular como recombinación y desproporción, además de reacciones de transferencia de cadena (Esquema 1.1.1).



**Esquema 1.1.1.** Reacciones elementales para Polimerización Radicállica Convencional.

---

Donde XA en la reacción de transferencia de cadena puede ser el monómero, iniciador, disolvente u otra sustancia y X es el átomo o especie transferida.

Debido a esto, la polimerización por radicales libres ha sido considerada inadecuada para la síntesis de polímeros con estructura controlada, en contraste con la polimerización iónica, donde el crecimiento de las especies es repulsivo entre cada una, ya que las cadenas propagantes tienen la misma carga. Por lo tanto, es posible evitar procesos de terminación y transferencia de cadena a ciertas condiciones de reacción.

## 1.2 Polimerización iónica.<sup>1</sup>

Casi todos los monómeros que tienen doble enlace C=C se polimerizan por radicales libres, mientras la polimerización iónica es mucho más selectiva. La polimerización catiónica está limitada a monómeros con sustituyentes electrodonadores como: alcóxi, fenilo, vinilo y 1,1- dialquilo. La polimerización aniónica toma lugar con monómeros que poseen grupos electroattractores como: nitrilos, carboxilo, fenilo y vinilo. La selectividad de la polimerización iónica se debe a los estrictos requerimientos para la estabilización de las especies propagantes aniónicas y catiónicas. Debido a estos inconvenientes la utilidad de las polimerizaciones iónicas es limitada comercialmente, comparada con la polimerización radicalica.

Para la formación de iones con tiempo de vida suficientemente largo se requiere generalmente, de la estabilización por solvatación del centro propagante, para obtener productos con peso molecular alto. Para mejor efecto de solvatación se utilizan disolventes con alta polaridad; sin embargo, estos no pueden ser empleados, ya que forman especies muy estables con las especies activas (carbocationes o carboaniones), inhibiendo la polimerización. Por lo que se emplean disolventes como benceno, tolueno, ciclohexano, también se utilizan disolventes apróticos como tetrahidrofurano, eter etílico, dioxano, N,N'-

---

---

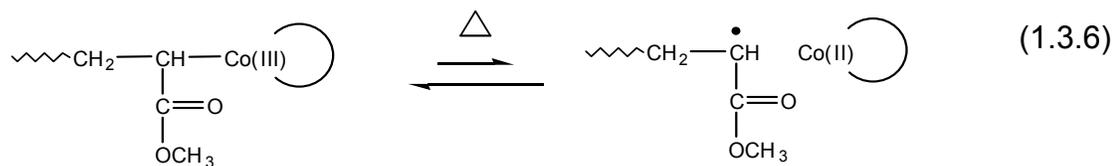
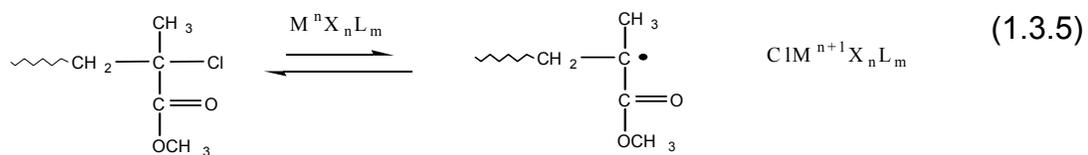
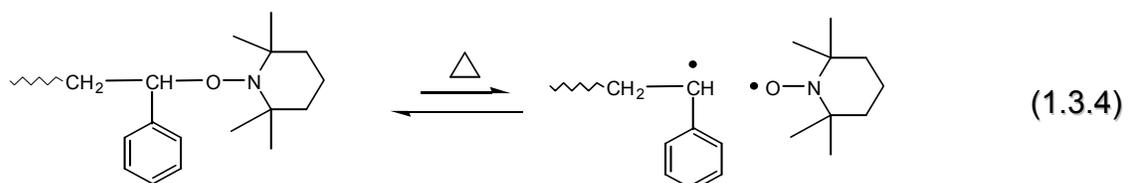
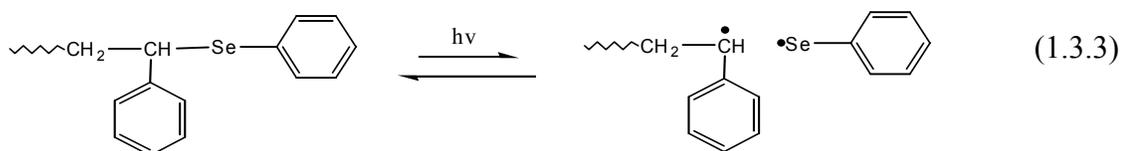
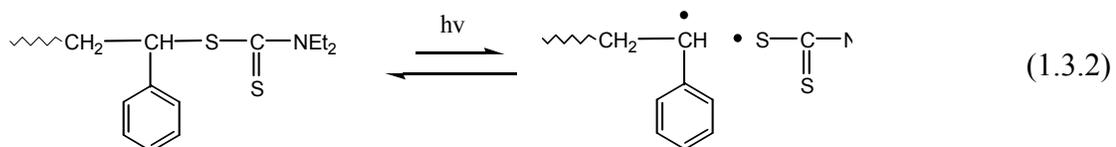
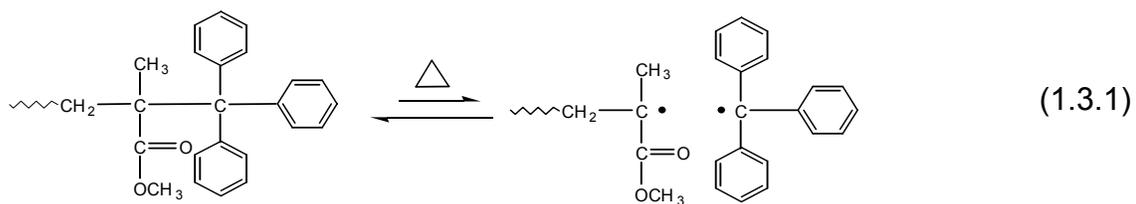
dimetilformamida, dimetilsulfoxido, hexametilfosforamida. Normalmente se requieren temperaturas muy bajas o moderadas para suprimir reacciones de terminación o transferencia, las cuales destruyen los centros activos. Además se requieren condiciones de alta pureza.

Uno de los métodos más efectivos para la síntesis de polímeros con estructura y composición bien definida es la polimerización “viviente”. El primer ejemplo de este tipo de polimerización fue descubierto a través de la polimerización aniónica de estireno con naftaleno de sodio en 1956.<sup>2</sup>

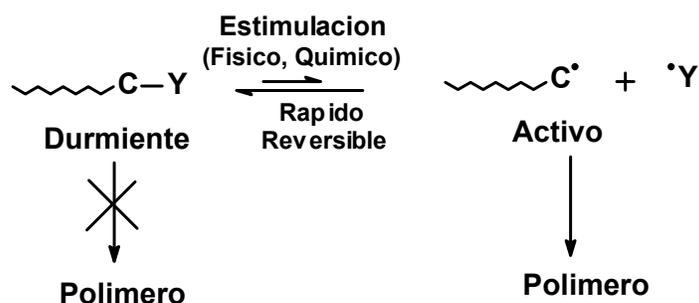
### **1.3 Polimerización Radicálica “Viviente”/ Controlada.<sup>3</sup>**

En la polimerización viviente las reacciones laterales de terminación y transferencia de cadena pueden ser despreciables, lo que genera polímeros con arquitectura bien definida y pesos moleculares controlados (una cadena polimérica por una molécula de iniciador). Cuando la iniciación es más rápida, o al menos comparable a la velocidad de propagación, los polímeros obtenidos tienen distribuciones estrechas de pesos moleculares, donde la relación de peso molecular ponderal promedio y peso molecular numeral promedio ( $M_w/M_n$ ) es cercano a 1. Sin embargo, la polimerización aniónica viviente fue limitada al principio a monómeros hidrocarbonados no polares como estireno, pero ahora se ha extendido para monómeros polares como metacrilatos y otros derivados funcionales.

La polimerización radicálica “viviente”/controlada comenzó con los trabajos pioneros de Otsu en 1980. A partir de estos trabajos, se han desarrollado numerosos estudios de polimerización viviente, especialmente en los 90's. Ahora hay una gran variedad de sistemas y metodologías propuestas para polimerizaciones radicálicas controladas. Ejemplos típicos de estos sistemas se observan en los siguientes equilibrios:



A primera vista los ejemplos varían en los reactivos utilizados; sin embargo, el concepto o la estrategia para polimerización radicalica controlada parece ser el mismo (ver esquema 1.3.1): disminución en la concentración de especies radicalicas en crecimiento introduciendo especies durmientes covalentes que existen predominantemente, y el rápido equilibrio con las especies radicalicas activas en crecimiento. El equilibrio dinámico y activo que se establece no sólo minimiza la concentración de radicales y reacciones de terminación bimolecular, sino también da una igual oportunidad de propagación a todos los polímeros terminales (durmientes) vía la interconversión entre la especie activa y durmiente (Esquema 1.3.1). Estos factores permiten obtener cadenas poliméricas con longitud uniforme de peso molecular, determinado por la relación molar del monómero y el iniciador.



**Esquema 1.3.1.** Esquema General para Polimerizaciones Radicalicas Controladas (CRP).

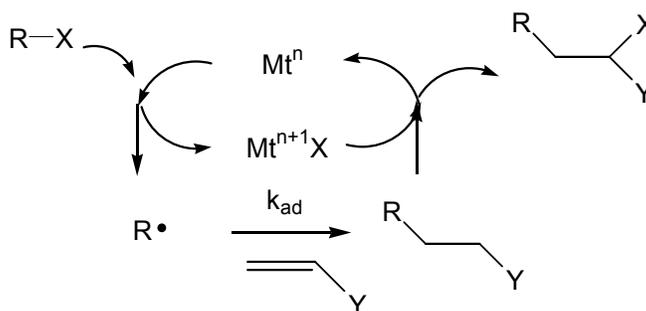
Los enlaces covalentes para las especies durmientes incluyen C-C (eq. 1.3.1), C-S (eq 1.3.2), C-Se (eq 1.3.3), C-O (eq 1.3.4), C-halógeno (eq 1.3.5) y C-metal (eq 1.3.6), los cuales pueden ser reversiblemente y homolíticamente activados en el crecimiento de especies radicalicas por estimulación física como calor o luz, o estimulación química como un catalizador metálico u otras especies. Una amplia variedad de monómeros vinílicos como estireno, metacrilatos, acrilatos y dienos pueden ser polimerizados con control a través del uso de estos sistemas o sistemas parecidos.

---

---

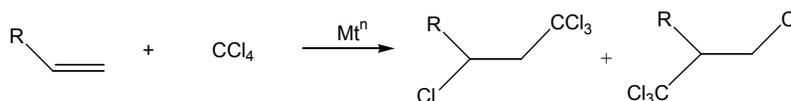
## 1.4 Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP).

La ATRP tiene sus raíces en la adición radicalica por transferencia de átomos (ATRA), la cual genera la formación 1:1 del aducto halogenuro de alquilo:alqueno, reacción que también es catalizada por un complejo de metal de transición (Esquema 1.4.1).<sup>4</sup>



**Esquema 1.4.1.** Esquema de Adición Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRA)

ATRA es una modificación de la reacción de adición de Kharasch (Esquema 1.4.2), la cual usualmente se lleva a cabo por la presencia de luz o por iniciadores radicalicos.

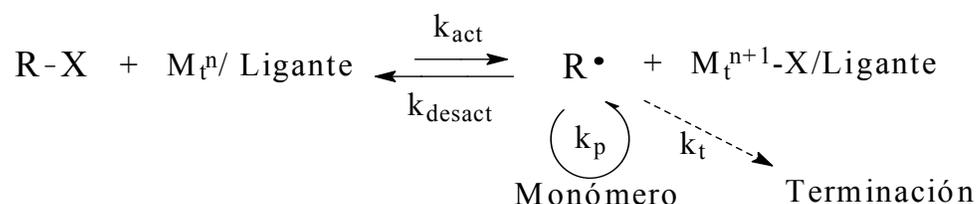


**Esquema 1.4.2.** Reacción de Adición de Kharasch.

En algún caso estas características deberían permitir la siguiente hipótesis: si el enlace C-X en el aducto es sucesivamente activado por el complejo metálico, en presencia de un gran exceso de alqueno procedería entonces una polimerización radicalica controlada/viviente, vía la asistencia del metal, activando el enlace C-X en la cadena final del polímero.

Esta idea fue propuesta y confirmada en 1995, se reportó el primer ejemplo de polimerización viviente de metacrilato de metilo catalizada por rutenio(II) con tetracloruro de carbono como iniciador.<sup>5</sup> Poco tiempo después se publicó la polimerización de estireno con un catalizador de cobre.<sup>6</sup> En estos casos, el peso molecular numeral promedio ( $M_n$ ) de los polímeros se incrementa en proporción directa con la conversión del monómero y en acuerdo con los valores teóricos calculados suponiendo que una molécula de iniciador genera una cadena polimérica. La distribución del peso molecular fue muy estrecha, comparable a las polimerizaciones aniónicas vivientes.

Los factores claves de la polimerización radicalica viviente catalizada por metales, son la baja concentración de las especies radicalicas intermediarias a un tiempo dado y su rápida pero reversible transformación a especies durmientes antes de sufrir reacciones de terminación o transferencia de cadena (Esquema 1.4.3).



**Esquema 1.4.3.** ATRP catalizada por metales de transición.

Esta reacción se inicia usualmente por la activación (rompimiento homolítico) del enlace carbono-halógeno del iniciador (R-X) vía oxidación del centro metálico ( $M_t^n L_m$ ) para formar un radical inicial ( $R\cdot$ ) y el complejo oxidado ( $M_t^{n+1} X_n L_m$ ). Los  $R\cdot$  reaccionan con el halógeno del complejo metálico oxidado para regenerar R-X o bien, se agrega el monómero para generar una especie radical en crecimiento  $[R-CH_2-C(R^1)(R^2)\cdot]$ . Este es transformado en el aducto  $[R-CH_2-C(R^1)(R^2)-X]$ , vía abstracción de un átomo de halógeno de la especie

---

---

( $M_t^{n+1}X_nL_m$ ). El enlace C-halógeno del aducto es subsecuentemente activado por el complejo metálico reducido. Por este motivo es importante que la estructura del iniciador sea similar a la del monómero, para que resulte un enlace R-X parecido a la del polímero terminal vía un ciclo repetitivo de reacciones.

Complejos metálicos efectivos incluyen varios metales de transición como rutenio, cobre, hierro, níquel; generalmente los iniciadores son haloalquilbencenos, haloésteres, sulfonil haluros. Con este sistema de reacción se puede controlar la polimerización radicalica de varios monómeros conjugados incluyendo metacrilatos, acrilatos y estirenos.

#### 1.4.1 Mecanismo de ATRP <sup>7</sup>

El mecanismo general de ATRP se muestra en el esquema 1.4.3. En todos los sistemas reportados de ATRP se ha propuesto un camino por radicales libres. Sin embargo, se requiere de una observación muy cuidadosa para las especies radicalicas propagantes en ATRP. Ya que es difícil detectar por EPR los radicales libres en crecimiento, debido a la baja concentración de metales de transición en la reacción.

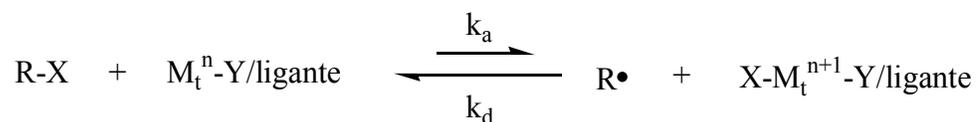
Se propuso la existencia de radicales libres en ATRP mediada por complejos de cobre basada en las siguientes observaciones experimentales.<sup>8</sup> 1) El equilibrio de ATRP se aproximó a ambos lados de la reacción:  $RX/M_t^n$  y  $R\cdot/X-M_t^{n+1}$  (ATRP reversa). 2) La quimioselectividad es similar a la polimerización radicalica convencional. En polimerizaciones, la quimioselectividad determina la actividad de agentes de transferencia para un determinado monómero y la reactividad para llevar a cabo copolimerizaciones. Se ha observado que el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) inhibe la polimerización, además las polimerizaciones son retrazadas por la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno. 3) La estereoselectividad en ATRP es parecida a la polimerización radicalica

convencional. Todos los polímeros formados por ATRP tienen estructuras regulares cabeza-cola con la especie durmiente de las estructuras del halogenuro

alquílico secundario/terciario, siendo evidenciadas por RMN <sup>9</sup>. Además, los polímeros tienen la misma tacticidad que los preparados por el proceso de radicalica convencional. 4) Algunos estudios de EPR han revelado la presencia de especies de X-Cu(II) resultado del efecto radical persistente.<sup>10</sup> Adicionalmente, se ha observado el entrecruzamiento en sistemas iniciadores multifuncionales como un resultado de terminaciones radical-radical.<sup>11</sup> 5) El intercambio observado entre diferentes halógenos y diferentes sistemas de polimerización (térmicos, mediado por nitroxidos y ATRP mediada por metales) demuestra que tienen los mismos intermediarios y apoya la suposición del mecanismo radicalico.<sup>12</sup> También, mezclas equimolares de iniciadores para la polimerización mediada por nitroxidos y ATRP generan poliestireno con una distribución del peso molecular unimodal.

El mecanismo detallado propuesto por K.Matyjaszewski (esquema 1.4.1) representa cuatro reacciones elementales de la interacción entre el complejo metálico y el halogenuro de alquilo. En éstas reacciones se puede observar que la actividad catalítica de los complejos esta fuertemente relacionada con el potencial redox (1) y la halogenofilicidad (4) del centro metálico. Las reacciones (2 y 3) se relacionan con la afinidad electrónica del halógeno y la ruptura homolítica del enlace carbono-halógeno (R-X) del iniciador.

#### Equilibrio completo de transferencia de átomo.



#### Reacciones contribuyentes.





**Esquema 1.4.1.1** Representación del equilibrio de transferencia de átomo por proceso redox. Disociación homolítica de halogenuros de alquilo y rompimiento heterolítico del enlace Cu-X.

### 1.4.2 Catalizadores de metal de transición.<sup>3</sup>

Uno de los más importantes componentes en la polimerización radicalica viviente catalizada por metales es el complejo metálico de transición. El complejo induce la activación reversible (ruptura homolítica) del enlace R-X del iniciador y de la especie durmiente C-X. Sin embargo, aún no hay una regla consistente para el diseño de catalizadores eficientes, en algunos artículos se estudia la relación entre el centro metálico, estructura del catalizador, ligantes coordinados y actividad catalítica<sup>13, 14</sup>. En general, se sugiere que la actividad catalítica se incrementa cuando se aumenta la densidad electrónica del centro metálico o reduciendo el potencial redox del complejo, debido al principio que rige la generación de radicales: el catalizador deberá dar un electrón al halógeno terminal (ver esquema 1.4.1).

#### 1.4.2.1 Rutenio.<sup>15</sup>

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

---

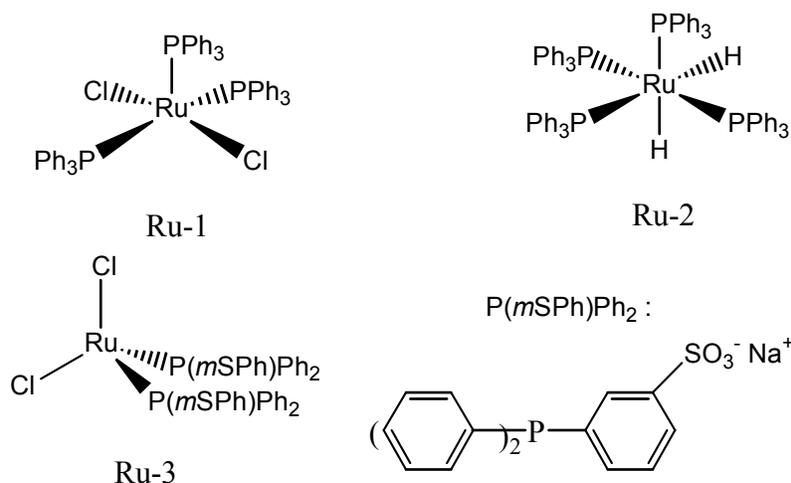
lo tanto, una amplia variedad de geometrías de coordinación en cada configuración electrónica.

En los principales estados de oxidación (Ru(0), Ru(II) y Ru(III)), los complejos de rutenio normalmente prefieren estructuras de bipiramide trigonal y octaédrica, respectivamente. Por estas características se ha podido sintetizar gran cantidad de complejos de rutenio, los cuales representan gran potencial para la explotación de sus propiedades en nuevas reacciones catalíticas y novedosos métodos sintéticos.

Los complejos de rutenio tienen una variedad de características útiles, incluyendo una alta capacidad de transferencia de electrones, alta acidez (ácidos de Lewis) y relativamente bajos potenciales redox.

Los complejos de rutenio fueron de los primeros que se utilizaron para inducir la polimerización radicalica viviente: el complejo de rutenio  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **Ru-1** fue el primer reportado en polimerizar metacrilato de metilo (MMA) utilizando  $\text{CCl}_4$  como iniciador y  $\text{MeAl(ODBP)}_2$  (ODBP =2,6-di-ter-butilfenoxi) como aditivo<sup>16</sup>, en tolueno a 60 °C. La polimerización se lleva a cabo homogéneamente para dar polímeros con pesos moleculares controlados y polidispersidades relativamente estrechas ( $M_w/M_n = 1.3$ ). Más tarde se llevó a cabo la polimerización utilizando  $\text{CHCl}_2\text{COPh}$  y  $\text{Al(O-}i\text{-Pr)}_3$  en lugar de  $\text{CCl}_4$  y  $\text{MeAl(ODBP)}_2$ , respectivamente, resultando polidispersidades muy estrechas de PMMA ( $M_w/M_n=1.1$ ).<sup>17</sup> Este complejo puede aplicarse para polimerizar estireno utilizando un iniciador de yodo para dar polidispersidades relativamente estrechas ( $M_w/M_n=1.2$ ). Un complejo similar de Ru(II) basado en  $\text{PPh}_3$  e hidruro **Ru-2** ha resultado más activo que el **Ru-1**, induciendo polimerizaciones más rápidas.<sup>18</sup> El complejo **Ru-2** es aún activo a 30 °C obteniéndose polímeros con polidispersidades estrechas ( $M_w/M_n = 1.2$ ). La alta actividad de **Ru-2** se debe a que el H es menos electronegativo que el Cl, y esto permite que el enlace Ru-H sea más débil que el enlace Ru-Cl. Otro complejo de rutenio que se utiliza en polimerizaciones vivientes es el **Ru-3**, el cual tiene coordinadas fosfinas iónicas, las cuales son solubles en agua o metanol, por esta

propiedad, este complejo cataliza homogéneamente al 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) en metanol<sup>19</sup>.



#### 1.4.2.2 Ligantes.<sup>7</sup>

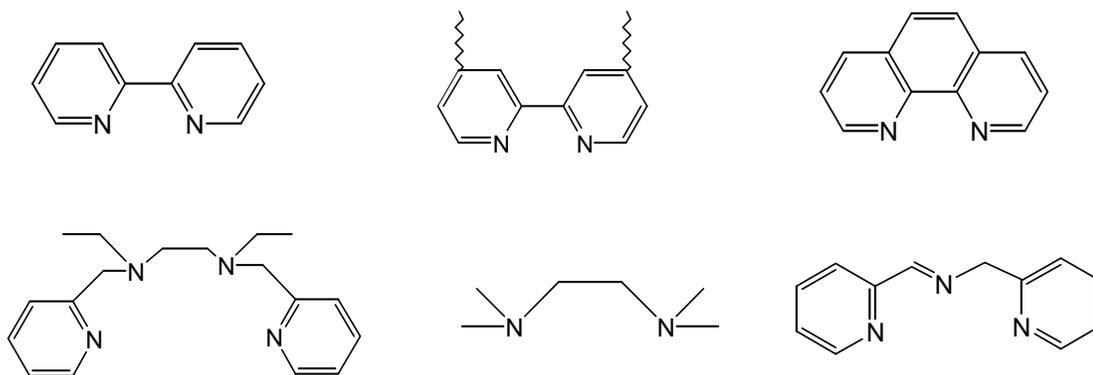
El rol principal del ligante en ATRP es solubilizar al metal de transición en el medio orgánico y ajustar el potencial redox del centro metálico para aumentar la reactividad y dinámica para la transferencia de átomo.<sup>20</sup> Hay algunos lineamientos para una catálisis eficiente en ATRP. Primero, iniciación rápida y cuantitativa; ésto permite que todas las cadenas poliméricas comiencen a crecer simultáneamente. Segundo, el equilibrio entre el halogenuro alquílico y el metal de transición debe ser fuertemente guiado hacia el lado de las especies durmientes. Tercero, una desactivación rápida de los radicales activos por transferencia del halógeno permite que todas las cadenas poliméricas crezcan aproximadamente en el mismo intervalo, permitiendo PDI's estrechas. Cuarta, activación relativamente alta del polímero durmiente dando una velocidad de polimerización alta. Quinto, no debería haber reacciones laterales tales como abstracción del  $\beta$ -H o reducción/oxidación de los radicales.

---

---

## A. Ligantes con nitrógeno.

Los ligantes con nitrógeno se han utilizado con cobre y hierro como catalizadores en ATRP, este tipo de complejos de cobre trabajan particularmente bien, en contraste, los ligantes que contienen oxígeno, azufre, fósforo, son menos efectivos; debido a los efectos electrónicos que presentan o constantes de enlace desfavorables.



**Figura 1.4.2.2.1.** Ligantes con nitrógeno utilizados en catalizadores de cobre.

Los ligantes pueden participar en reacciones laterales. Kubisa <sup>21</sup> estudió la ATRP de acrilatos con polímeros de bajo peso molecular ( $M_n = 2000$ ). Los análisis por MALDI TOF de las muestras del polímero, aisladas en diferentes etapas de la polimerización, revelan que, en el curso de la polimerización, las macromoléculas con bromuro terminal potencialmente activas fueron convertidas gradualmente, en macromoléculas inactivas por falta del bromuro. Para explicar esto, se propuso una posible transferencia de cadena al ligante de la amina alifática; lo cual parece razonable, pues las aminas (y fosfinas) reaccionan con halogenuros de alquilo por una reacción de sustitución nucleofílica, con pérdida de HX a través de un proceso de eliminación de Hoffman.<sup>22</sup> Por ejemplo, el metil-2-bromopropionato reacciona con n-butilamina a 25 °C en dimetilsulfóxido (DMSO) con una constante de reacción de  $k = 0.0046 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La reacción con aminas terciarias es más lenta y con aminas coordinadas a CuBr es tan lenta que no puede ser detectada.<sup>23</sup>

---

---

### 1.4.3 Iniciadores.<sup>7</sup>

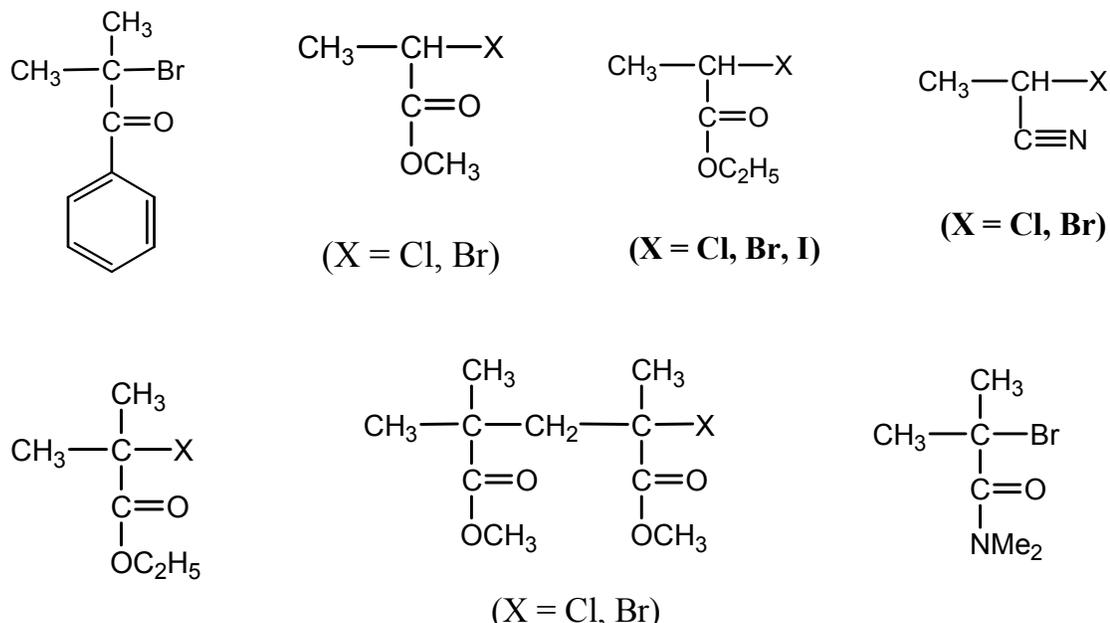
El principal rol del iniciador en la polimerización radicalica viviente es determinar el número de cadenas poliméricas en crecimiento, formando una especie radicalica inicial vía ruptura homolítica de su enlace C-X por el catalizador metálico. Si la iniciación es rápida comparable con la propagación, y las reacciones de transferencia y terminación son despreciables, entonces el peso molecular experimental es cercano al teórico y se incrementa inversamente con la concentración inicial del iniciador en una polimerización viviente (ec 1.4.3.1).

$$DP = [M]_0/[iniciador]_0 \times \text{conversión} \quad (1.4.3.1)$$

El iniciador se escoge para que la reacción de iniciación ocurra rápido y cuantitativamente, y permita que la cadena polimérica durmiente final sea estable durante la polimerización. Esto significa que el iniciador debe ser cuidadosamente seleccionado de acuerdo con la estructura y reactividad de los monómeros y complejo metálico. La rapidez de polimerización es de primer orden respecto a la concentración de R-X.

Muchos de los iniciadores exitosamente empleados son halogenuros orgánicos con un enlace C-X ampliamente activo, el cual puede generar especies radicales a través de efectos electrónicos y estéricos de sus sustituyentes (Figura 1.4.3.1). Estos halogenuros orgánicos por lo tanto poseen halógenos sobrantes o sustituyentes conjugados como alilo, arilo, carbonilo y grupos ciano para la estabilización de la especie radical generada por efecto inductivo y/o resonancia. Sin embargo, en algunos casos, una gran estabilidad del radical inicial puede afectar su adición al monómero, resultando una lenta iniciación, lo cual permite obtener pesos moleculares no controlados y/o polidispersidades anchas. La estructura del halogenuro orgánico preferentemente debe ser similar al polímero de la cadena durmiente.

Los halógenos (X) en los iniciadores (R-X) incluyen cloruros, bromuros y yoduros, donde la reactividad del enlace se incrementa en el orden  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ , decreciendo la estabilidad del enlace C-X. Los cloruros y bromuros han sido utilizados ampliamente, pues se ha observado un mejor control del peso molecular en presencia de éstos halógenos. Sin embargo, se han obtenido buenos trabajos en la polimerización de acrilato utilizando iniciadores con yoduro, mediados con complejos cobre<sup>24</sup>, también se ha permitido tener un buen control en la polimerización de estireno basada en complejos de rutenio y renio.<sup>25</sup> Los fluoruros no se utilizan debido a que el enlace C-F es muy fuerte para llevarse a cabo la ruptura homolítica. Otros tipos de iniciadores como tiocianatos y tiocarbamatos se han utilizado exitosamente en la polimerización de acrilatos y estirenos.<sup>26, 27</sup>



**Figura 1.4.3.1.** Iniciadores: halogenuros orgánicos.

Cuando el iniciador ataca a una especie macromolecular, se forman macroiniciadores y éstos pueden ser utilizados para sintetizar copolímeros en bloque.

Sin embargo, en algunos casos el enlace R-X puede ser activado no sólo homolíticamente sino también heterolíticamente, un ejemplo es el caso del grupo

---

electrodonador metoxi, del monómero *para*-metoxiestireno, este grupo metoxi puede dirigir la reacción hacia la heterólisis del enlace C-Br de la cadena durmiente para generar un catión. Otra posibilidad es que el radical *p*-metoxiestireno es oxidado al carbocatión por especies de Cu(II) en un proceso de transferencia de electrones.<sup>28</sup>

#### 1.4.4 Monómeros.<sup>3</sup>

El progreso rápido de la polimerización radicalica viviente catalizada por metales ha permitido polimerizar una gran variedad de monómeros vinílicos obteniendo pesos moleculares controlados y polidispersidades estrechas. La mayoría de ellos son conjugados como metacrilatos, acrilatos, estirenos, acrilonitrilos, acrilamidas, los cuales contienen sustituyentes que pueden estabilizar los radicales propagantes (figura 1.4.4.1). Este hecho certifica la versatilidad y flexibilidad de la catálisis metálica para polimerización controlada. Bajo las mismas condiciones de reacción, utilizando el mismo catalizador, cada monómero tiene su constante de equilibrio para su especie durmiente y activa. En la ausencia de reacciones laterales por acoplamiento o desproporción, la constante de equilibrio ( $K_{eq} = k_{act}/k_{deact}$ ) determina la rapidez de polimerización (Esquema 1.4.3). La ATRP no ocurre, u ocurre muy lentamente, si la constante de equilibrio es demasiado pequeña. En contraste, una constante de equilibrio muy grande permite una gran cantidad de reacciones de terminación debido a la alta concentración de radicales. Esto será acompañado por una gran cantidad de desactivante (complejo metálico en el estado de oxidación más grande), el cual dará el equilibrio hacia las especies durmientes y puede resultar en la aparente polimerización lenta.<sup>29</sup> También, para un monómero específico, la concentración de radicales propagantes y la constante de desactivación radicalica necesita ser ajustada para mantener la polimerización controlada. Sin embargo, ATRP es un proceso catalítico, la posición del equilibrio no sólo depende del radical

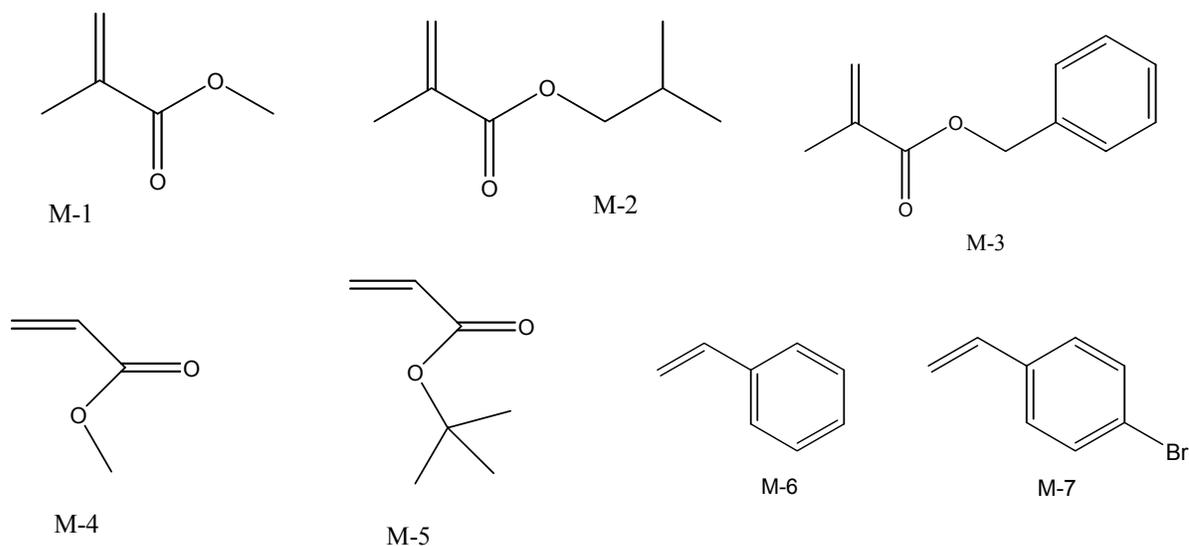
---

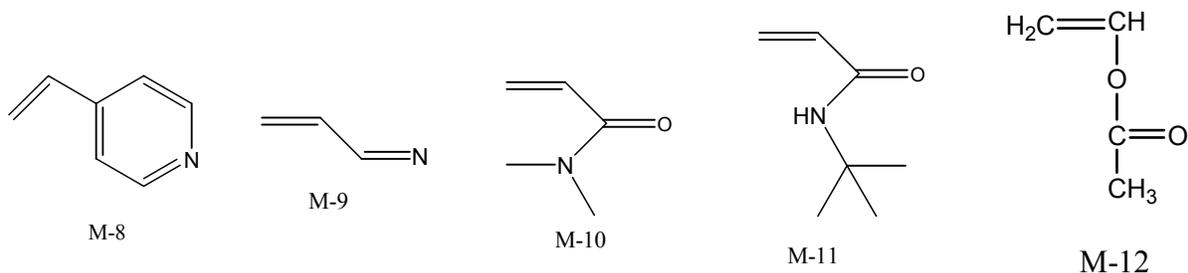
(monómero) y la especie durmiente, sino también de la concentración y reactividad del metal de transición agregado.

Sin embargo, algunos monómeros como acetato de vinilo, cloruro de vinilo y etileno son aún difíciles de polimerizar controladamente. Esto es más probable debido a la dificultad para activar su enlace C-X poco reactivo de la especie durmiente. En la polimerización de acetato de vinilo se presentó la activación irreversible del enlace C-X en  $\text{CCl}_4$  con  $\text{Fe}(\text{OAc})_2/\text{PMDETA}$  (PMDETA=N,N,N',N',N'-pentametildietilentríamina) generando el radical triclorometilo para inducir la polimerización radicalica vía el mecanismo de telomerización. Las PDIs fueron anchas ( $M_w/M_n = 1.8$ ).<sup>30</sup>

La polimerización heterogénea de acetato de vinilo ha sido llevada en miniemulsión, en masa a 30 °C en la presencia del complejo  $\text{Co}(\text{acac})_2$  y V-70 como iniciador. Obteniendo conversiones altas entre 65 y 90% en el paso de la homogenización a temperatura baja 0 °C, obteniéndose polidispersidades muy estrechas y pesos moleculares altos.<sup>31</sup>

Se estudió la actividad de 4 xantatos para inducir la polimerización radicalica viviente del acetato de vinilo. Esta polimerización se llevo a cabo a través de la técnica RAFT, dando polidispersidades muy estrechas del poli(acetato de vinilo) con pesos moleculares mayores a  $5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ .<sup>32</sup>





**Figura 1.4.4.1** Monómeros. M-1 – M-3 metacrilatos, M-4 - M-5 acrilatos, M-6 - M-7 estirenos, M-8 vinilpiridina, M-9 acrilonitrilo, M-10 - M-11 acrilamidas, M-12 acetato de vinilo.

### 1.4.5 Aditivos.<sup>3</sup>

La polimerización radicalica viviente catalizada por metales puede generalmente llevarse a cabo con sistemas iniciadores consistentes de un halogenuro orgánico como iniciador y un complejo metálico como catalizador, como ya se ha descrito. Sin embargo, estas polimerizaciones son lentas en muchos casos, debido a la baja concentración de la especie radicalica, como es requerido por el principio general.

Una solución para este problema es el uso de aditivos. Algunos aditivos se necesitan para acelerar y/o mejorar el control de las polimerizaciones.

Los alcóxidos metálicos como isopropóxido de aluminio  $[Al(O-i-Pr)_3]$  se usan para polimerizaciones catalizadas por rutenio, hierro, níquel, renio y cobre. Son efectivos porque aumentan la constante de polimerización y disminuyen la polidispersidad de los polímeros producidos. De hecho, el uso de aditivos se puede encontrar en el primer ejemplo de polimerización radicalica viviente. En condiciones suaves de reacción y en presencia del catalizador  $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$  (Ru-1), se agregó  $MeAl(ODBP)_2$  para dar una rápida y cuantitativa polimerización de MMA con  $CCl_4$  en tolueno a  $60\text{ }^\circ C$ .<sup>5</sup> El trialcóxido  $[Al(O-i-Pr)_3]$  es menos activo, pero controla mejor los pesos moleculares y PDI's que  $MeAl(ODBP)_2$ .<sup>33,34</sup>

---

Otros alcóxidos como  $Ti(OiPr)_4$  o  $Sn(OiPr)_4$  también aceleran la reacción sin afectar el carácter viviente del proceso. El uso de ácidos de Lewis más fuertes, como  $SnCl_4$  o  $TiCl_4$  no acelera la polimerización<sup>35</sup>. La función de los alcóxidos en éstas reacciones aún no es aclarada, pero generalmente se aceptan dos posibilidades 1) activa el enlace carbono-halógeno del iniciador y de especies durmientes y/o 2) estabiliza complejos en estado de oxidación elevado por interacción con el átomo de halógeno que se coloca en la esfera de coordinación del complejo. La presencia de aditivos complica aún más el estudio mecanístico de complejos de Ru(II) en comparación con los complejos de Cu, ya que los complejos de Ru(II) involucran diferentes geometrías y por eso es difícil realizar una comparación directa con Cu.

#### **1.4.6 Disolventes.<sup>3</sup>**

Las polimerizaciones radicálicas vivientes catalizadas con metales se pueden llevar a cabo en solución, en masa o en sistemas heterogéneos (emulsión, suspensión). El efecto Trommsdorff, es despreciable en la polimerización viviente en masa. Para el proceso en solución, se utilizan disolventes no polares o poco polares como: tolueno, xileno y benceno. A veces se utilizan disolventes polares, pues no solo solubilizan al monómero, sino también al polímero producido y al catalizador, además aceleran y mejoran el control de la polimerización. Debido a la naturaleza radicálica de las polimerizaciones, algunos disolventes próticos como alcoholes y agua pueden ser empleados. Algunos disolventes, como el tolueno, son conocidos como agentes de transferencia de cadena. Además, las interacciones entre el disolvente y el sistema catalítico se deben considerar, ya que el catalizador puede ser envenenado por el disolvente (por ejemplo: Ácidos carboxílicos o fosfinas en cobre)<sup>36</sup> pueden llevar a cabo reacciones laterales, como eliminación de HX de halogenuros del poliestiril, cuyas reacciones son más pronunciadas en disolventes polares.<sup>37</sup>

---

---

#### 1.4.7 Temperatura y tiempo de reacción.<sup>7</sup>

La temperatura es importante en el sistema de reacción, ya que se tienen las siguientes ventajas y desventajas: cuando aumentamos la temperatura la constante de polimerización en ATRP es más grande. Sin embargo, reacciones de transferencia de cadena entre otras reacciones laterales comienzan a temperaturas más elevadas.<sup>37</sup> En general, la solubilidad del catalizador se incrementa a temperaturas más altas; sin embargo, la descomposición del catalizador también ocurre con el incremento de la temperatura.<sup>38</sup> Por lo tanto la temperatura óptima depende del monómero, el catalizador y el peso molecular deseado.

A conversiones altas del monómero, la constante de propagación disminuye considerablemente; sin embargo, la constante de reacciones laterales no cambia significativamente, ya que muchas de ellas son independientes de la concentración del monómero. A tiempos de reacción prolongados se puede llegar a completar la conversión del monómero; sin embargo, esto inducirá a la pérdida de grupos finales<sup>39</sup>, ya que la conversión no debe excederse del 95%, para llevar a cabo la síntesis de copolímeros en bloque, pues a mayor conversión se pierden los grupos finales.



**CAPITULO DOS  
OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

---

## Objetivos

### Objetivo General

Polimerizar el monómero vinílico (acetato de vinilo) con pesos moleculares controlados y polidispersidades bajas ( $M_w/M_n < 1.5$ ), a través de la técnica ATRP en presencia de los complejos ciclometalados de Rutenio(II)  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$  y  $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{NCMe})_2]^+\text{PF}_6^-$ .

### Objetivos Particulares

Sintetizar el dímero de rutenio  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2)_2]$ , precursor de los complejos ciclometalados de Ru(II).

Sintetizar los complejos ciclometalados de rutenio  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$  y  $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{NCMe})_2]^+\text{PF}_6^-$ .

Llevar a cabo la polimerización del acetato de vinilo (VAc) en presencia de los complejos ciclometalados de Ru(II).

Estudio cinético del proceso, y en base a esto proponer un mecanismo de reacción.

---

## Hipótesis

Los complejos ciclometalados de Ru(II) como:  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$  y  $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+\text{PF}_6^-$  inducirán la polimerización de acetato de vinilo a través de una polimerización radicalica viviente, debido a que éstos complejos presentan potenciales redox relativamente bajos, con ligantes fácilmente lábiles (MeCN). De esta manera, optimizando las condiciones de reacción, tratar de obtener poli(acetato de vinilo) con pesos moleculares controlados y polidispersidades menores a 1.5.



**CAPITULO TRES**  
**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

---

### 3. Procedimiento Experimental

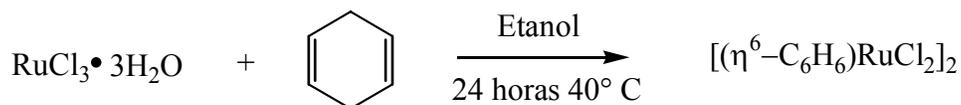
#### 3.1 Materiales.

El acetato de vinilo se lava tres veces con una solución de agua tridestilada y NaOH al 5% p/V utilizando 30 ml de solución en cada lavado para 100 ml de acetato de vinilo. Se deja secando con sulfato de magnesio anhidro durante 24 horas y posteriormente se destila bajo presión reducida a temperatura ambiente antes de su uso.

El reactivo tricloruro de rutenio trihidratado se compró en Stream Chemicals y se utilizó sin previa purificación. Los reactivos 1,4-ciclohexadieno, fenilpiridina, N,N- dimetilbencilamina, hexafluorofosfato de potasio, isopropóxido de aluminio, hidróxido de sodio, tetracloruro de carbono, yodo metano, 1-cloro butano, etil-2-bromoisobutirato y etil-2-bromobenceno se compraron en Aldrich Chemical Co y fueron utilizados sin previa purificación. El isopropóxido de aluminio y el hexafluorofosfato de potasio son guardados en una caja de vidrio libre de oxígeno.

Los disolventes utilizados diclorometano, acetonitrilo y tetrahidrofurano son grado HPLC, la acetona, etanol y dietil eter son de grado analítico.

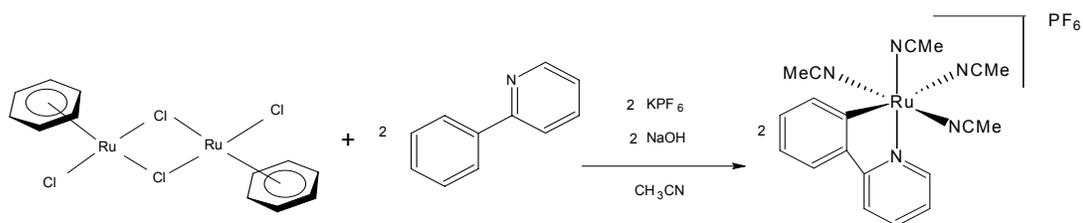
#### 3.2 Síntesis del dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ .



Se disuelven (2 g, 9.6 mmol) de tricloruro de rutenio hidratado en (100 ml) de etanol, se obtiene una solución café oscuro, se le agrega 1,4-ciclohexadieno

(10 ml, 106 mmol) formándose una solución rojiza; se deja a reflujo con agitación constante durante 24 horas a 40 °C. Se observa un precipitado café ladrillo, se deja enfriar y se filtra a vacío, se lava con etanol y posteriormente con dietil éter; se deja secando; se obtiene un sólido café ladrillo con un rendimiento del 60%.

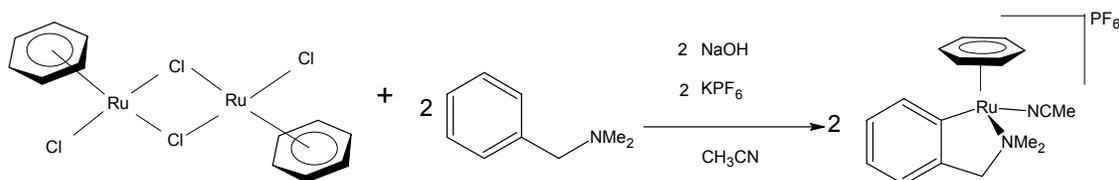
### 3.3 Síntesis del complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+ \text{PF}_6^-$ <sup>40,41</sup>



Se purga un tubo de Schlenk, se agrega bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  el dímero de rutenio (2 g, 4 mmol),  $\text{NaOH}$  (0.32g, 8 mmol) y  $\text{KPF}_6$  (1.45g, 8 mmol), los sólidos se purgaron tres veces, posteriormente se restablece la atmósfera de  $\text{N}_2$  y se le agrega 2-fenilpiridina (1.42 ml, 10 mmol) y 50 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  se cierra el tubo de Schlenk y se coloca en un baño de aceite a 45 °C, dejándose reaccionar por 19 horas. Posterior al tiempo de reacción se evapora la mezcla de reacción a presión reducida, el sólido obtenido se disuelve en 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se purifica la disolución por una columna de alúmina (la columna debe de ser ancha para evitar que se tape por las sales formadas), la disolución se eluye con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , recuperándose una fracción amarilla. La fracción se recupera en un tubo de Schlenk seco y limpio bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Cuando se termina de recuperar toda la primera fracción amarilla, la disolución se evapora con ayuda del vacío hasta sequedad. Posteriormente se purifica cristalizando por difusión, cuidando de trabajar bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . El sólido amarillo se disuelve en 10 ml de una mezcla 1:1 de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ . Sobre esta disolución se agrega lentamente, inyectando sobre las paredes del tubo de Schlenk 15 ml de una mezcla de

dietileter y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , de manera que se forme una segunda fase. Finalmente se satura con 60 ml de dietileter para obtener una tercera fase. Se tapa el tubo de Schlenk y se deja que cristalice por difusión durante 20 horas, obteniéndose cristales amarillos. Se desecha la mezcla de disolventes, los cristales se lavan con dietileter y se secan con ayuda del vacío. Se obtienen 3.38g (rendimiento 75%) de producto.

### 3.4 Síntesis del complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$ .<sup>40,41</sup>



Un tubo de Schlenk se purga, se agrega bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  el dimero de rutenio (1 g, 2 mmol), el NaOH (0.16g, 4 mmol) y la sal de  $\text{KPF}_6$  (0.73g, 4 mmol), los sólidos se purgan tres veces. Posteriormente se restablece la atmósfera de  $\text{N}_2$  y se le agrega N,N-dimetilbencilamina (0.8ml, 4 mmol) y 50 ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . El tubo se coloca dentro de un baño de aceite a  $45\text{ }^\circ\text{C}$  por 19 horas. Posterior al tiempo de reacción la mezcla de reacción se evapora a presión reducida y el sólido obtenido se disuelve con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la disolución se pasa por una columna de alúmina, se eluye con diclorometano, recuperándose una fracción amarilla en un matraz de Schlenk seco y limpio bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . La disolución se evapora con ayuda del vacío hasta sequedad. El sólido amarillo se disolvió en 15 ml de una mezcla 1:1 de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  y se purificó por cristalización con dietileter con la técnica de difusión, ya explicada en el punto 5.3. Se obtienen 1.61g de cristales amarillos (rendimiento 60%).

---

### 3.5 Síntesis de polivinilacetato con los complejos de rutenio $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$ .

Estas polimerizaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno a 65 y 80 °C en masa. Primeramente se purga el matraz de Schlenk (3 veces vacío-nitrógeno), posteriormente se agrega al matraz el catalizador y el isopropóxido de aluminio manteniendo el flujo del nitrógeno, enseguida se le agrega el monómero (VAc) y posteriormente se inyecta el iniciador ( $\text{CCl}_4$ ). Se tomaron muestras por medio de una jeringa a diferentes tiempos previamente establecidos para monitorear el progreso de la reacción utilizándose el método gravimétrico. Las muestras fueron diluídas en THF y purificadas a través de alúmina. Estas muestras poliméricas en disolución fueron utilizadas para determinar el peso molecular y su distribución por medio del GPC.

### 3.6 Caracterización de los complejos de rutenio.

Los complejos ciclometalados de rutenio fueron caracterizados a través de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , obtenidos en un espectrómetro JEOL GX300. Los desplazamientos químicos son reportados en ppm (a bajo campo).

*Complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$ .*  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{RuPF}_6$ . Análisis elemental calculado: C, 40.43; H, 3.57; N, 12.41. Experimental: C, 41.43; H, 3.84; N, 12.3. RMN  $^1\text{H}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: 1.95 (s, 3H), 1.99 (s 6H), 2.50 (s 3H), 6.94 (td 1H), 7.07 (td 1H), 7.15 (td 1H), 7.73 (m 2H), 7.86 (d 1H), 7.96 (dt 1H), 8.90 (ddd 1H). RMN  $^{31}\text{P}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: -144.02 (spt). EM [FAB $^+$ ]: 420 [( $\text{M}^+\text{+H}$ )], 379 [( $\text{M}^+\text{+H}$ )- $\text{CH}_3\text{CN}$ ], 338 [( $\text{M}^+\text{+H}$ ) - 2  $\text{CH}_3\text{CN}$ ], 297 [( $\text{M}^+\text{+H}$ ) - 3  $\text{CH}_3\text{CN}$ ], 256 [( $\text{M}^+\text{+H}$ ) - 4  $\text{CH}_3\text{CN}$ ].

*Complejo  $[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$ .*  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{RuPF}_6$ . Análisis elemental calculado: C, 40.83; H, 4.43; N, 5.5. Experimental: C, 40.81; H, 4.3; N, 5.61. RMN  $^1\text{H}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: 2.13 (s 3H), 2.72 (s 3H), 2.96 (s 3H), 3.28 (d 1H  $J = 11.01$  Hz),

---

3.69 (d 1H  $J = 13.80$  Hz), 5.63 (s 6H), 6.97 (m 3H), 8.05 (d 1H  $J = 9$  Hz). RMN  $^{31}\text{P}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: -144.02 (spt). EM [FAB $^+$ ]: 355 [( $\text{M}^+\text{+H}$ )], 314 [( $\text{M}^+\text{+H}$ ) -  $\text{CH}_3\text{CN}$ ], 236 [( $\text{M}^+\text{+H}$ ) - ( $\text{CH}_3\text{CN}$  y benceno)].

### 3.7 Determinación de conversión del monómero.

La conversión del monómero a polímero es determinada por el método gravimétrico, cuyo primer paso consiste en pesar la charola de aluminio vacía. Registrando el peso como (P1), se tara la balanza analítica. Posteriormente, se toma muestra de la mezcla de reacción (monómero + polímero) y se deposita en la charola de aluminio, se registra el peso de la muestra (P2). Se deja evaporar el monómero contenido en la muestra durante un tiempo aproximado de 24 horas y se vuelve a pesar la charola (P3), conteniendo sólo la muestra polimérica, ya que el monómero es volátil. El porcentaje de conversión de monómero a polímero para la muestra en cuestión se obtiene al realizar la siguiente operación.

$$\% \text{ conversión} = [(P3-P1)/P2] \times 100$$

### 3.8 Caracterización de los polímeros.

El peso molecular y la distribución de pesos moleculares de los polímeros fueron determinados por cromatografía de permeación en gel, utilizándose un equipo de HPLC, modelo Alliance 2695 equipado con los siguientes aditamentos: detector de índice de refracción modelo 2414; dos columnas de alta velocidad de ultra-alta resolución modelos HSPgel HR MB-L (500-700,000) y HSPgel HR MB (1000-4,000,000) termoestabilizadas a 35 °C. En todos los casos se utilizó THF grado HPLC como fase móvil.



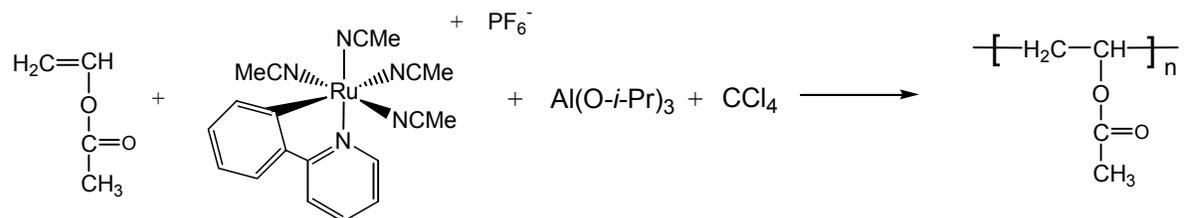
**CAPÍTULO CUATRO**  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### 4. Análisis de resultados y discusión.

**Tabla 4.1.** Reacciones de polimerización con los diferentes compuestos ciclotmetalados de Ru(II).

Monómero (mol)	Catalizador (mol)	Iniciador (mol)	Aditivo (mol)	Temperatura (mol)	Observaciones
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+ \text{PF}_6^-$ 1	$\text{CCl}_4$ 1	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 1	65 °C	Polimerizó vía radicales libres convencional. Reacción 4.1.1
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+ \text{PF}_6^-$ 1	$\text{CCl}_4$ 1	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 1	80 °C	Polimerizó vía radicales libres convencional. Reacción 4.1.2
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$ 1	$\text{CCl}_4$ 1	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 1	65 °C	No polimerizó.
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$ 1	$\text{CCl}_4$ 1	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 1	80 °C	Polimerizó como radicálica controlada/ viviente. Reacción 4.2.1
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$ 0.5	$\text{CCl}_4$ 1	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 1	80 °C	Polimerizó vía radicales libres convencional Reacción 4.2.2
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$ 0.5	$\text{CCl}_4$ 0.5	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 1	80 °C	Polimerizó vía radicales libres convencional Reacción 4.2.3
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$ 1	$\text{CCl}_4$ 1	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ -----	80 °C	Polimerizó como radicálica controlada/ viviente Reacción 4.3
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{MeCN})_2]^+ \text{PF}_6^-$ 1	BrEtBnz, eBriB, BuCl, MeI 1	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 1	65 y 80 °C	No se obtuvo polímero con ninguno de los 4 iniciadores mencionados. Reacción 4.4
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+ \text{PF}_6^-$ 1	BrEtBnz, eBriB, BuCl, MeI 1	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 1	65 y 80 °C	No se obtuvo polímero.
VAc 200	$[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$ 1	BrEtBnz, eBriB, BuCl, MeI 1	$\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 1	65 y 80 °C	No se obtuvo polímero.

**4.1 Polimerización de acetato de vinilo con el complejo de rutenio(II)**  
 **$[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+ \text{PF}_6^-$**

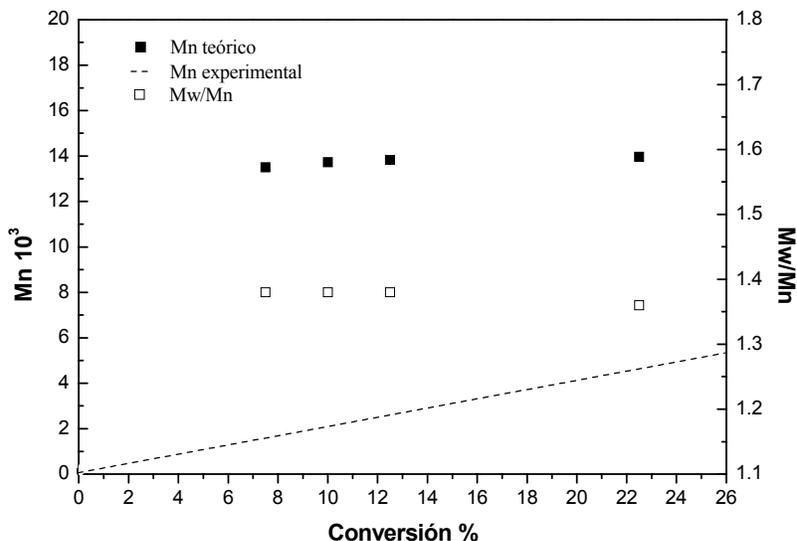


**4.1.1 Sistema de polimerización a 65 °C:**



**Tabla 4.1.1** Resultados de la polimerización de VAc con  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+ \text{PF}_6^-$  a 65 °C.

Tiempo (min)	Conversión (%)	$M_n \text{ exp}$ $\times 10^{-3}$	$M_n \text{ teo}$ $\times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
60	7.5	13.5	1.5	1.38
120	10	13.7	2.0	1.38
360	12.5	13.8	2.5	1.38
1440	22.5	13.9	4.5	1.36



**Gráfica 4.1.1** Comportamiento del peso molecular ( $Mn_{SEC}$ ,  $Mn_{TEO}$ ) y la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) con respecto a la conversión del monómero a 65 °C.

Sistema: [VAc]:[[Ru(phpy)(MeCN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]:[CCl<sub>4</sub>]:[Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>] 200:1:1:1

En la tabla 4.1.1 se puede observar que a tiempos de reacción largos (24 horas) se obtienen conversiones bajas, en el rango de 25% o menores. Lo anterior se debe a que la temperatura de reacción (65 °C) es baja para éste sistema de polimerización.

En cuanto a los pesos moleculares promedio obtenidos para éste sistema de polimerización, se observan algunas características particulares; primero, a conversiones bajas del 7% se obtienen pesos moleculares altos (13.5 comparado con el teórico de 1.6); segundo, no se observa dependencia del peso molecular promedio obtenido con la conversión (véase tabla 4.1.1 y gráfica 4.1.1), éste comportamiento cinético es típico de una polimerización radicalica convencional y se explica en términos de una rápida activación y una lenta desactivación hacia la especie durmiente en el esquema típico de ATRP (es decir, la reacción esta desplazada hacia las especies activas).

Los resultados muestran claramente que en este sistema de polimerización no se tiene control sobre el peso molecular obtenido debido a que se observa gran

---

---

diferencia entre el peso molecular experimental y el calculado, además el peso molecular no cambia durante el proceso.

Sin embargo, la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) obtenida es suficientemente estrecha (menores a 1.5) para polimerización radicalica convencional, este comportamiento se puede atribuir a una iniciación eficiente (rápida) y mínimas reacciones laterales.

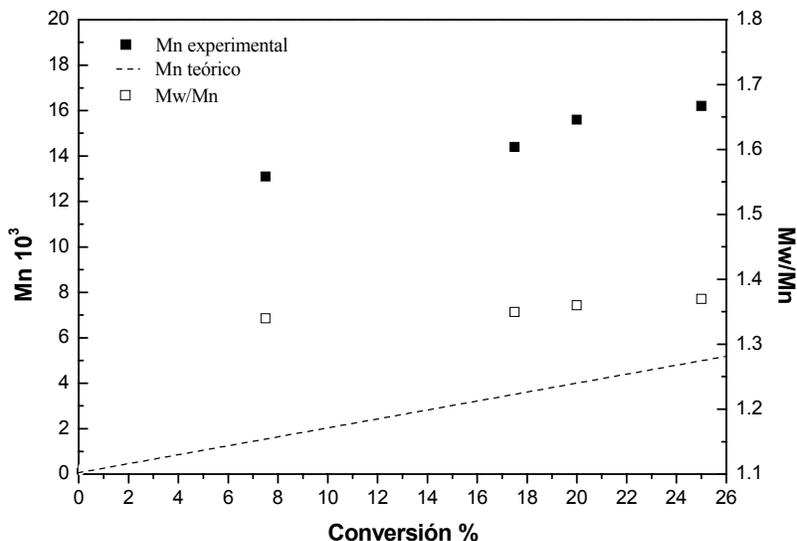
#### 4.1.2 Sistema de polimerización a 80 °C:



200 : 1 : 1 : 1

**Tabla 4.1.2** Resultados de la polimerización de VAc con  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$  a 80 °C.

Tiempo (min)	Conversión (%)	$M_n \text{ exp}$ $\times 10^{-3}$	$M_n \text{ teo}$ $\times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
30	7.5	13.1	1.5	1.34
60	17.5	14.4	3.5	1.35
120	20.0	15.6	4	1.36
240	25.0	16.2	5	1.37



**Gráfica 4.1.2.** Comportamiento del peso molecular ( $M_n$  SEC) y de la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) con la conversión del monómero a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(phpy)(MeCN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]:[CCl<sub>4</sub>]:[Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>] 200:1:1:1

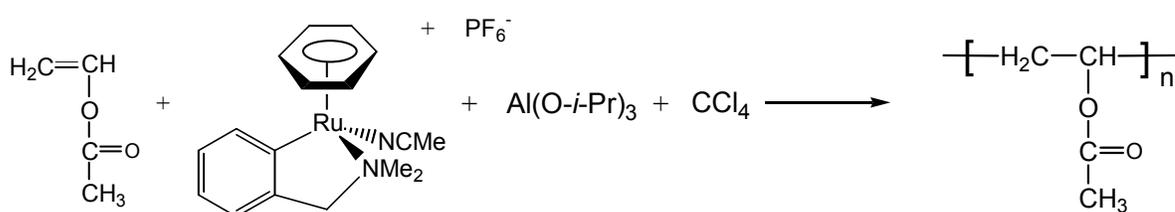
Para este sistema de polimerización, el cual es igual al anterior (4.1.1), solo se aumentó la temperatura hasta 80 °C. Se puede observar, que la velocidad de la polimerización aumenta casi dos veces. En el sistema de reacción de 65 °C se obtuvo a tiempos cortos (4 horas) conversiones de 11% y a 80 °C se obtuvo aproximadamente el 25% de conversión a ese mismo tiempo de reacción.

Por lo que respecta al peso molecular promedio, éste sigue el mismo comportamiento obtenido para el sistema de polimerización previo, es decir, a bajas conversiones (del 7.5%) se obtienen pesos moleculares altos ( $M_{n \text{ exp}} = 13.0$ ;  $M_{n \text{ teo}} = 1.5$ ). Se puede observar tanto en la tabla 4.1.2 como en la gráfica 4.1.2 que no se tiene dependencia del peso molecular promedio con la conversión, característica de una polimerización por radicales libres. Lo anterior se explica en términos de un desplazamiento de la reacción de polimerización hacia las especies activas.

No se observa control sobre el peso molecular obtenido, los pesos moleculares experimentales son 8 veces más altos que los teóricos.

El comportamiento cinético de este sistema de polimerización es típico de radicales libres. A esta temperatura más alta, aún hay mínimas reacciones de transferencia y otras laterales.

#### 4.2 Polimerización de acetato de vinilo con el complejo de rutenio(II) $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$

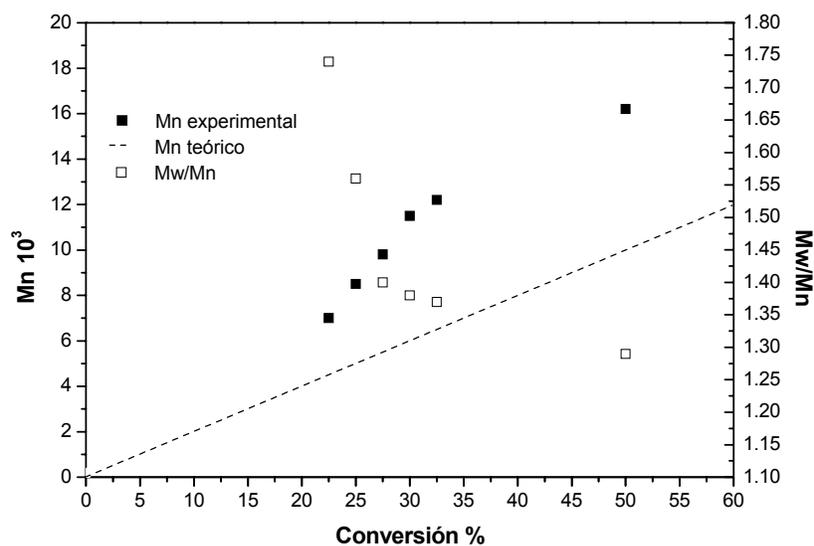


##### 4.2.1 Sistema de polimerización a 80 °C:



**Tabla 4.2.1.** Resultados de la polimerización de VAc con  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$  a 80 °C.

Tiempo (min)	Conversión (%)	$M_n \text{ exp} \times 10^{-3}$	$M_n \text{ teo} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
30	22.5	7.0	4.5	1.74
60	25.0	8.5	5.0	1.56
90	27.5	9.8	5.5	1.4
120	30.0	11.5	6.0	1.38
240	32.5	12.2	6.5	1.37
1440	50.0	16.2	10.0	1.29



**Gráfica 4.2.1.** Comportamiento del peso molecular ( $M_n \text{ SEC}$ ) y polidispersidad

( $M_w/M_n$ ) con la conversión del monómero a 80 °C. Sistema:

$[\text{VAc}]:[[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-]:[\text{CCl}_4]:[\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3] \text{ 200:1:1:1}$

---

Para este nuevo sistema de polimerización se cambió de catalizador, se sustituyó el complejo de rutenio ciclometalado  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+ \text{PF}_6^-$  por el complejo de rutenio también ciclometalado  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$ . La razón principal de este cambio fue la de introducir un catalizador más estable que nos pudiera generar un mejor control sobre la reacción de polimerización (control sobre el peso molecular y la polidispersidad). Los resultados de este cambio fueron exitosos ya que se observó primeramente un aumento en la conversión obtenida (de 25% de conversión en 4 horas de reacción con el anterior complejo de rutenio a una conversión del 22.5% en 30 minutos de reacción para el nuevo complejo). Este resultado se debe a una velocidad de propagación más grande que la del sistema 4.1.2. En cuanto a los pesos moleculares promedio obtenidos, se observó un mejor control sobre ellos, debido a que los pesos moleculares experimentales presentan valores muy cercanos a los pesos moleculares teóricos ( $M_{\text{nteo}}=4.5$ ,  $M_{\text{nexp}}=7.0$ ). Indicando que el nuevo catalizador permite que se genere un equilibrio más rápido hacia las especies durmientes.

Las polidispersidades van disminuyendo conforme avanza la conversión del monómero, característica de una polimerización radicalica controlada, al principio los valores de polidispersidad son altos debido a posibles reacciones laterales; sin embargo, a mayor tiempo de reacción la polidispersidad disminuye dando valores relativamente bajos ( $M_w/M_n=1.3$ ) a conversiones del 50%.

Los resultados muestran que en este sistema de polimerización se tiene un mejor control sobre los pesos moleculares obtenidos, conduciéndose como una polimerización radicalica controlada/viviente (el peso molecular se incrementa linealmente con la conversión).

Con este mismo sistema de reacción a 65 °C no se pudo llevar a cabo la polimerización del acetato de vinilo. Esto indica que el complejo  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$  es más estable a esa temperatura, en comparación al complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+ \text{PF}_6^-$ .

---

---

Esta diferencia de reactividades de un complejo a otro se debe a los diferentes ligantes que están coordinados al metal, el complejo  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$  (b) tiene coordinado un  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$  el cual es reemplazado por tres acetonitrilos (NCMe) en el complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]^+\text{PF}_6^-$  (a), esta diferencia permite que la densidad electrónica en el centro metálico sea diferente en ambos complejos. Permitiendo que en el esquema típico de ATRP cuando la especie metálica se encuentra en su estado oxidado (especies activas) el complejo b ayudará a que se desplace el equilibrio más rápidamente a la especie durmiente para así estar en su estado reducido más estable, en comparación al complejo a. Debido a que el centro metálico del metalacilo  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$  tiene menor densidad electrónica. De esta forma se logra un mejor control en los pesos moleculares de los polímeros.

Para observar el efecto del complejo ciclotmetalado  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$ , se plantearon los siguientes sistemas de polimerización, variando la relación molar entre iniciador y catalizador, y así observar el efecto en la conversión, pesos moleculares y polidispersidades, para proponer un mecanismo de reacción.

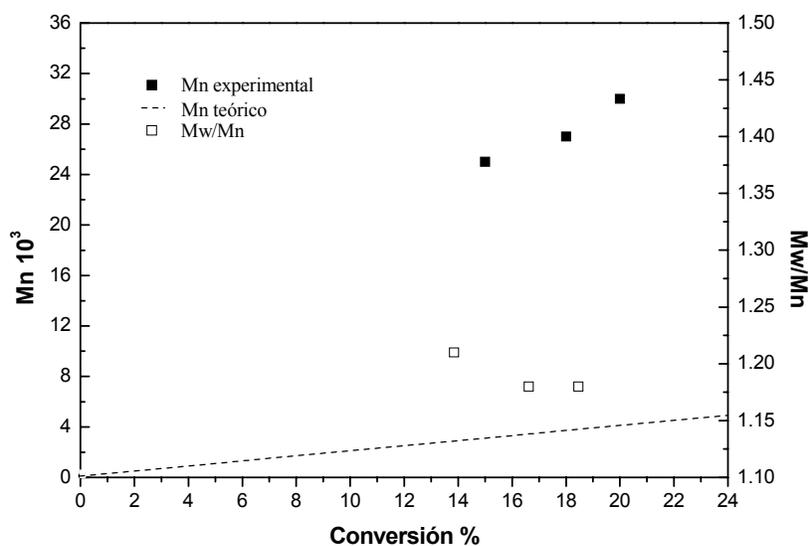
#### 4.2.2 Sistema de polimerización:



200 : 0.5 : 1 : 1

**Tabla 4.2.2.** Resultados de la polimerización de VAc con  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$  a 80 °C.

Tiempo (min)	Conversión (%)	$M_n \text{ exp} \times 10^{-3}$	$M_n \text{ teo} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
60	15.0	25.0	3	1.21
120	18.0	27.0	3.6	1.18
240	20.0	30.0	4	1.18



**Gráfica 4.2.2.** Comportamiento del peso molecular ( $M_n \text{ SEC}$ ) y polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) con la conversión del monómero a 80 °C. Sistema:



Al disminuir la concentración del catalizador en el sistema de polimerización hubo cambios drásticos en algunos valores obtenidos.

Se pueden observar claramente varias consecuencias inmediatas de la disminución de la concentración del complejo metálico. Primero, la conversión

---

disminuyó casi en la mitad de un sistema a otro (de 32.5% en 4 horas de reacción para el sistema que utiliza un mol de catalizador a 20% en el mismo tiempo de reacción para el sistema en el cual se utilizó solamente 0.5 mol del mismo catalizador). Este efecto se explica en una disminución de la velocidad de propagación. Segundo, se observó un incremento grande en los pesos moleculares obtenidos (de 8,000 para el sistema con un mol de catalizador a 25,000 para el sistema con 0.5 mol de catalizador, a un mismo tiempo de reacción). Lo anterior se debe a un desplazamiento de la reacción hacia especies activas. El control obtenido sobre el peso molecular en el sistema en el cual se utilizó un mol de catalizador se perdió totalmente para el sistema en el cual se usó la mitad de dicho catalizador (de tener pesos moleculares bajos, dependientes de la conversión y muy cercanos a los teóricos se paso a pesos moleculares altos, sin dependencia con la conversión y mas altos de los teóricos). Por lo tanto, el efecto inmediato de la disminución de la concentración del catalizador hace que se alcancen pesos moleculares 8 veces más altos que los teóricos.

En cuanto a la  $M_w/M_n$  se tiene un buen control sobre este parámetro, ya que se obtuvieron valores aproximados a 1.2, se puede explicar a una baja concentración de reacciones laterales.

Como se pudo observar la disminución de la concentración del catalizador afectó gravemente el control que se había logrado en la conversión y peso molecular, permaneciendo el parámetro  $M_w/M_n$  menor a 1.2. También se comprobó que para desplazar el equilibrio hacia las especies durmientes, es necesario, mantener la relación estequiométrica por lo menos 1:1 iniciador:catalizador. Por eso el siguiente experimento consistió en disminuir a la mitad la concentración de ambos reactivos.

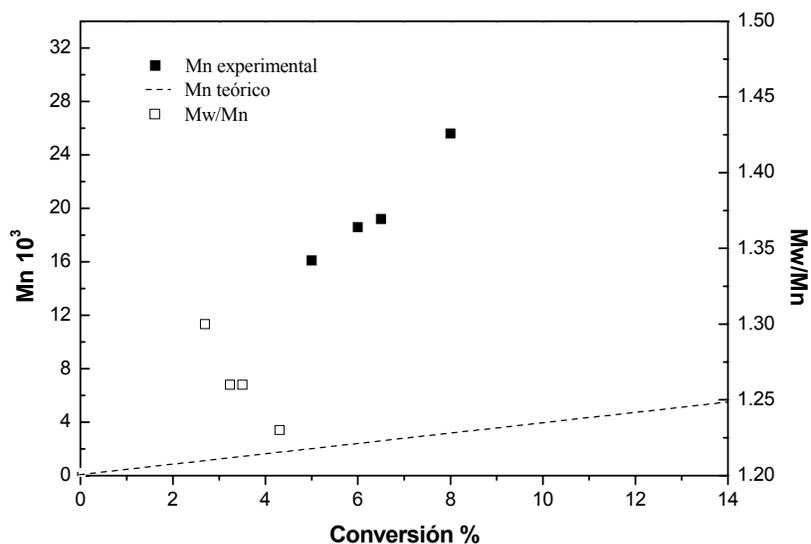
### 4.2.3 Sistema de polimerización:



200 : 0.5 : 0.5 : 1

**Tabla 4.2.3.** Resultados de la polimerización de VAc con  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$  a 80 °C.

Tiempo (min)	Conversión (%)	$M_n \text{ exp} \times 10^{-3}$	$M_n \text{ teo} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
60	5.0	16.1	2	1.3
120	6.0	18.6	2.4	1.26
240	6.5	19.2	2.6	1.26
3120	8.0	25.6	3.2	1.23



**Gráfica 4.2.3.** Comportamiento del peso molecular ( $M_n \text{ SEC}$ ) y polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) con la conversión del monómero a 80 °C. Sistema:

$[\text{VAc}]:[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-]:[\text{CCl}_4]:[\text{Al(O-}i\text{-Pr)}_3]$  200:0.5:0.5:1

---

---

Se puede observar claramente que los resultados obtenidos en este sistema de polimerización (tabla 4.2.3 y gráfica 4.2.3), las conversiones son muy bajas, alcanzando a las 52 horas de reacción apenas el 8% de conversión. Otra característica es que los pesos moleculares no son controlados, siendo éstos 8 veces mayores a los pesos moleculares calculados.

El hecho de disminuir la concentración de  $\text{CCl}_4$  para tener una relación estequiométrica 0.5:0.5 catalizador-iniciador, permitió disminuir en mucho la conversión del monómero teniendo para el sistema anterior a 4 horas de reacción el 20% y en éste sistema apenas el 6% en ese mismo tiempo de reacción. Esto se debe a la disminución de la velocidad de propagación.

En cuanto a los pesos moleculares podemos observar que no se tiene control sobre éstos, debido a que el equilibrio está desplazado a las especies activas.

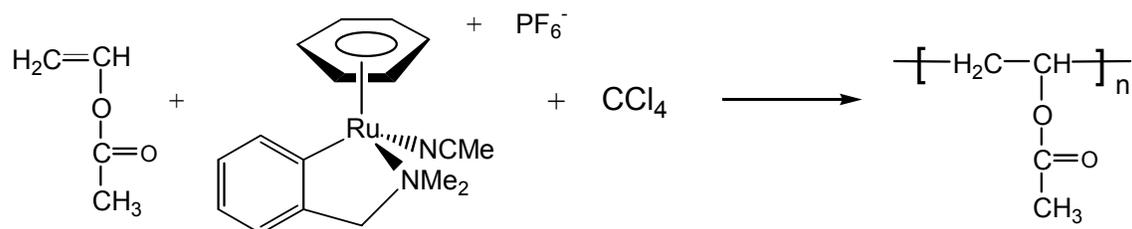
En cuanto a la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) igualmente se tiene buen control, ya que se obtuvieron valores aproximados a 1.3, lo cual también se puede atribuir a reacciones laterales despreciables.

Como se pudo observar en este sistema de polimerización, la disminución de la concentración del catalizador y del iniciador afectó gravemente el control que se logra en el sistema 4.2.1 sobre el peso molecular y conversión. También se comprobó que para desplazar el equilibrio hacia las especies durmientes, para un mayor control del peso molecular es necesario mantener cantidades estequiométricas y concentraciones mayores a 0.5 mol de catalizador e iniciador.

El siguiente sistema de reacción se llevó a cabo en la ausencia del aditivo (isopropóxido de aluminio) para observar si es necesario el uso de éste en la polimerización de acetato de vinilo, ya que algunos sistemas de polimerización en ATRP, no se requiere del uso de éste reactivo para la polimerización de otros monómeros.

### 4.3 Polimerización de acetato de vinilo con el complejo de rutenio

$[\text{Ru}(\text{dmba})(\text{bnz})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$  sin aditivo ( $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ ):



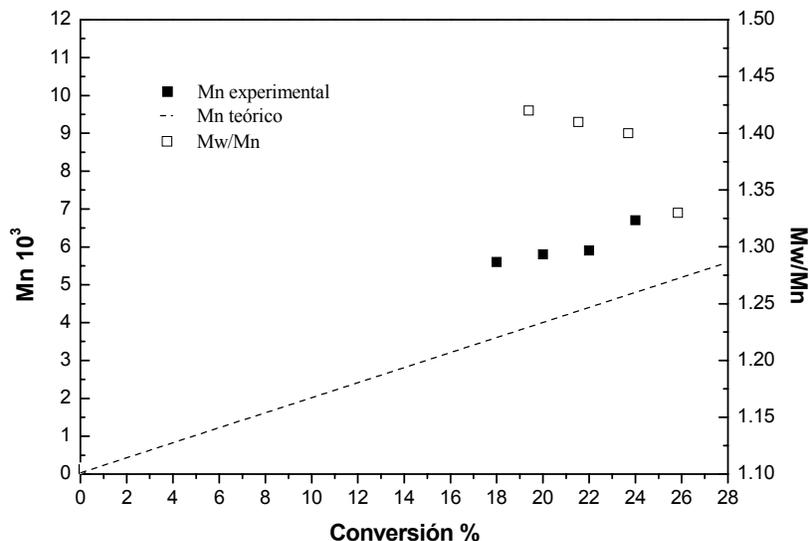
#### 4.3.1 Sistema de polimerización:

$[\text{VOAc}]:[\text{Ru(II)}]:[\text{CCl}_4]$

200 : 1 : 1

**Tabla 4.3.1** Resultados de la polimerización de VAc con  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+ \text{PF}_6^-$  a 80 °C sin isopropóxido de aluminio.

Tiempo (min)	Conversión (%)	$M_n \text{ exp} \times 10^{-3}$	$M_n \text{ teo} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
60	18.0	5.6	3.6	1.42
120	20.0	5.8	4	1.41
240	22.0	5.9	4.4	1.4
480	24.0	6.7	4.8	1.33



**Gráfica 4.3.1.** Comportamiento del peso molecular ( $M_n$  SEC) y polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) con la conversión del monómero a 80 °C. Sistema: [VAc]:[[Ru(bnz)(dmba)(MeCN)]<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]:[CCl<sub>4</sub>] 200:1:1

Con estos resultados podemos ver que se puede llevar a cabo la polimerización del acetato de vinilo sin el uso de un aditivo que en este caso es el isopropóxido de aluminio.

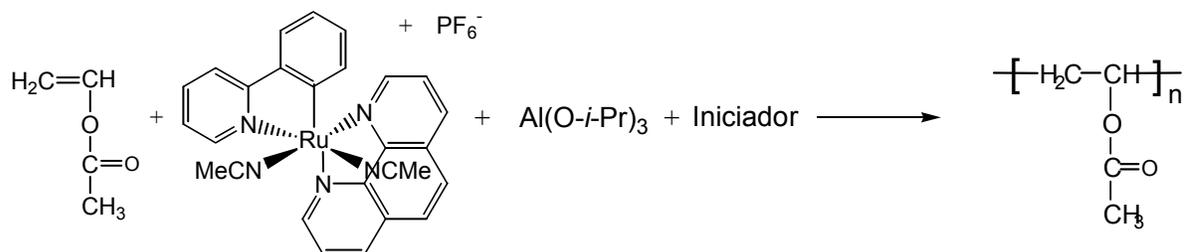
Se tienen conversiones relativamente altas, 25% en 8 horas.

En cuanto a los pesos moleculares obtenidos en éste sistema de polimerización, se observa que éstos son ligeramente más altos que los pesos moleculares teóricos. Se observa dependencia del peso molecular promedio obtenido con la conversión (véase tabla 4.3.1 y gráfica 4.3.1) siendo un comportamiento de una polimerización radicalica controlada, y se puede explicar en términos de una rápida desactivación, es decir, el equilibrio hacia las especies durmientes es relativamente alto (esquema de ATRP).

Se tiene cierto control en la polidispersidad, ésta va disminuyendo conforme aumenta la conversión, llegando a valores de 1.3 al 25% de conversión. Si comparamos los sistemas de polimerización con isopropóxido de aluminio y en ausencia de éste, en las mismas condiciones de reacción podemos observar

claramente que en el Sistema A  $\{[\text{VAc}]:[\text{Ru(II)}]:[\text{CCl}_4]:[\text{Al(o-}i\text{-Pr)}_3] 200:1:1:1\}$  el peso molecular está un poco menos controlado que en el Sistema B  $\{[\text{VAc}]:[\text{Ru(II)}]:[\text{CCl}_4] 200:1:1\}$ . Esto se puede explicar debido a que el isopropóxido de aluminio estabiliza al catalizador en su forma oxidada (especies activas), lo cual puede permitir que el equilibrio hacia las especies durmientes sea más lento que en el sistema B. Otra observación es la conversión del monómero; se tienen conversiones más bajas en mayor tiempo en el sistema B, debido principalmente a un desplazamiento en el equilibrio a las especies durmientes, disminuyendo así la velocidad de propagación.

#### 4.4 Reacción de acetato de vinilo con el complejo de rutenio(II)



##### 4.4.1 Sistema de reacción:



---

---

Este sistema de reacción se llevó a cabo con el complejo ciclometalado  $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{phpy})(\text{NCMe})_2]^+\text{PF}_6^-$ , se utilizaron diferentes iniciadores como: 2-bromoetil benceno, Etil-2-bromoisobutirato, n-clorobutano y yodometano.

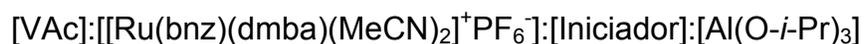
Sin embargo, estos sistemas de reacción no tuvieron éxito para obtener poli(acetato de vinilo). Las reacciones se llevaron a 65 y 80 °C. La posible explicación de este resultado en cuanto a los iniciadores se discute en el siguiente punto.

#### 4.5 Otros sistemas de reacción para polimerizar acetato de vinilo.

Los siguientes sistemas de reacción con los diferentes iniciadores mencionados a continuación no tuvieron éxito en la polimerización del acetato de vinilo. Se llevaron a cabo las reacciones a 65 y 80 °C.



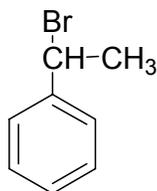
200 : 1 : 1 : 1



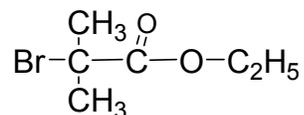
200 : 1 : 1 : 1

---

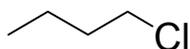
*Iniciadores utilizados en los sistemas de reacción antes mencionados:*



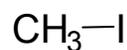
2-bromoetil benceno



Etil-2-bromoisobutirato



n-clorobutano



yodometano

**Tabla 4.5.1.** Energías de enlace C-X.

Enlace	KJ mol <sup>-1</sup>
C-Cl	327.2
C-Br	285
C-I	213

Tomando en cuenta los datos de energía de enlace C-X se esperaría que el yodometano hubiera funcionado mejor para la polimerización del monómero; sin embargo, debido a la baja estabilidad del radical alquil primario formado por la abstracción del yodo, éste es difícil que forme radicales estables. Otro factor importante es el tamaño del halógeno, ya que en el mecanismo de ATRP el

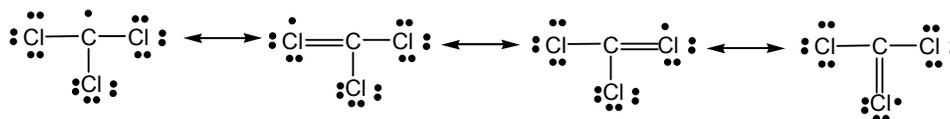
---

---

halógeno proveniente del iniciador se coordina al complejo metálico, y si la esfera de coordinación es reducida entonces se le dificultara más coordinarse al yodo debido a su tamaño.

Considerando el mismo factor de tamaño para los iniciadores con bromo ésto también pudo inferir en la polimerización del acetato de vinilo, ya que en cuestión de la estabilidad de los radicales el 2-bromo etil benceno formaría un radical secundario, además estabilizado por resonancia en el anillo aromático; y el iniciador etil-2-bromoisobutirato formaría un radical terciario estable.

En cuanto al n-clorobutano, el tamaño del halógeno no es lo que afectó la falta de polimerización del monómero, sino la formación del radical primario inestable, ya que utilizando  $\text{CCl}_4$  se tuvo éxito en la polimerización como se ha mencionado durante este trabajo. Además, el enlace C-Cl del  $\text{CCl}_4$  es especialmente débil debido a la excelente estabilización de los radicales trihalocarbonos formados por resonancia de los pares de electrones libres de los cloros (ver Esquema 4.5.1).



**Esquema 4.5.1.** Resonancia de los radicales triclorocarbono.

---

**CAPITULO CINCO**  
**CONCLUSIONES**

---

## 5. Conclusiones

1. Se sintetizaron y caracterizaron los complejos ciclometalados de Ru(II) con ligantes lábiles:  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$  (potencial redox = 684 mV) y  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$ , los cuales fueron aplicados para la polimerización de VAc.

2. La cinética de la polimerización fue corrida a dos temperaturas 65 y 80 °C. A 65 °C la polimerización mediada por el complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$  dió conversiones muy limitadas (22%, en 24 horas).

A 80 °C ambos complejos iniciaron la polimerización de VAc con una determinada velocidad de polimerización a ciertas condiciones de reacción.

3. El carácter radicalico de la polimerización fue establecido con experimentos, utilizando la metodología de un radical estable 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO).

4. Ambos complejos fueron muy selectivos al iniciador. Con iniciadores tradicionalmente utilizados en ATRP, 2-bromoetil benceno y Etil-2-bromoisobutirato, además de n-clorobutano y yodometano la polimerización no fue lograda. La selectividad tan alta a iniciadores en este caso  $\text{CCl}_4$  nunca había sido observada en la literatura. Probablemente es una característica especial de este tipo de complejos que tienen su esfera de coordinación saturada.

5. El complejo de rutenio  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$  induce la polimerización del acetato de vinilo pero el control sobre el Mn y PDI's es pobre. Los pesos moleculares experimentales son aproximadamente tres veces más altos que los teóricos y no dependen de la conversión. Se obtuvieron pesos moleculares altos al

---

inicio debido a que el equilibrio de reacción esta desplazada a las especies activas. Las polidispersidades se mantienen alrededor de 1.3. Este sistema se conduce como un mecanismo de radicales libres. Este comportamiento se explica en términos de una rápida activación y una pobre desactivación del catalizador en el esquema típico de ATRP.

6. Cuando utilizamos el complejo  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$  se observa un mejor control sobre el Mn y PDI, con una pequeña diferencia entre el peso molecular experimental y el calculado, el peso molecular aumenta linealmente con la conversión, siendo las polidispersidades menores a 1.3.

7. Si se disminuye la concentración de catalizador y/o iniciador se obtiene menor control en los pesos moleculares, además la velocidad de polimerización es más lenta. Las polidispersidades permanecen alrededor de 1.2.

8. Se obtiene poli(acetato de vinilo) sin el uso de aditivo (isopropóxido de aluminio), obteniéndose mejor control en los pesos moleculares, que en presencia de éste.

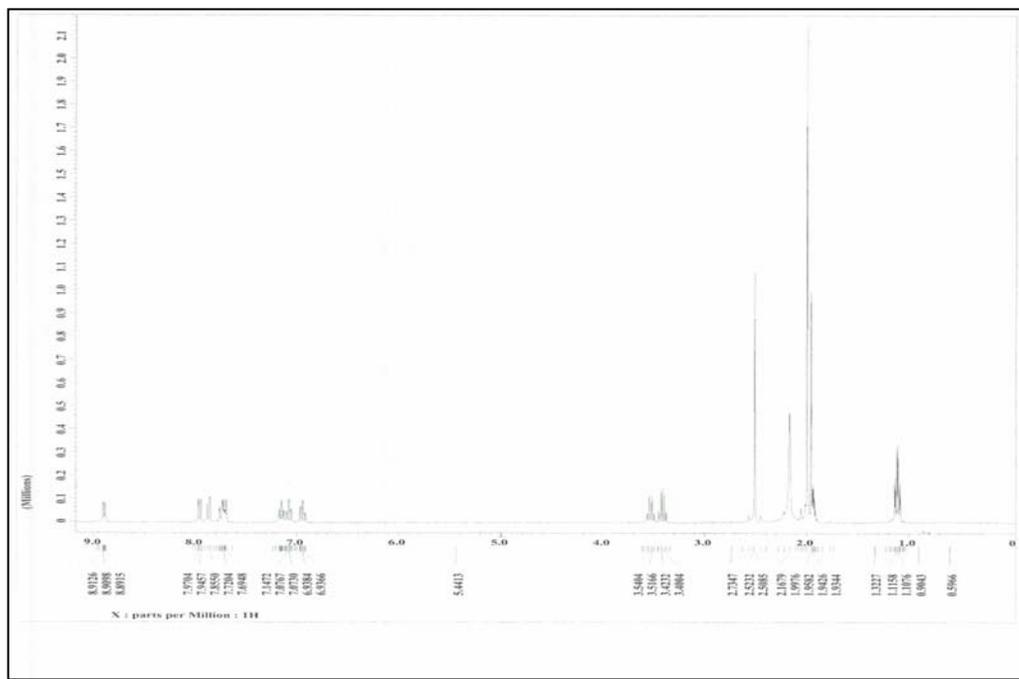
9. El mecanismo de reacción de los complejos utilizados que proponemos de manera preliminar, involucra la eliminación de ligantes lábiles de los complejos que en el caso del  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]^+\text{PF}_6^-$  son los acetonitrilos y en el complejo  $[\text{Ru}(\text{bnz})(\text{dmba})(\text{MeCN})]^+\text{PF}_6^-$  es posible desplazar el benceno o el acetonitrilo.



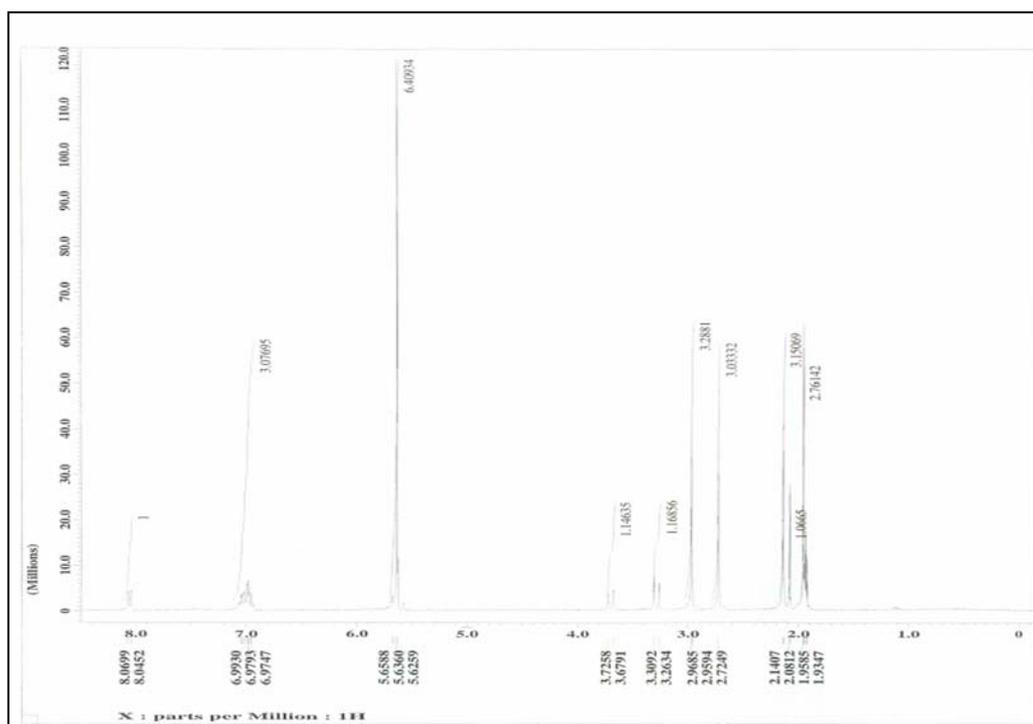
**ANEXO**

**Anexo A.** Espectros de RMN H<sup>1</sup> de los complejos ciclometalados de Ru(II).

1. Espectro de RMN H<sup>1</sup> del complejo [Ru(phpy)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.



2. Espectro de RMN H<sup>1</sup> del complejo [Ru(bnz)(dmba)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.



---

## 6. Referencias

1. Odian George. Principles of polymerization. Third Edition. Ed. John Wiley and Sons, INC. 1991. pp 1-36, 198-320, 356-357.
2. Szwarc, M. Nature. **1956**, *178*, 1168-1169.
3. Kamigaito M.; Ando T.; Sawamoto M. Chemical Review. **2001**, *101*, 3689-3745.
4. Speckamp, W. N. Journal Organic Chemistry. **1994**, *59*, 1993.
5. Kato, M; Kamigaito, M; Sawamoto M; Higashimura, T. Polymer Prepr. Jpn. **1994**. *43*, 1792-1793.
6. Wang, J; S Matyjaszewski, K. Journal of American Chemical Society. **1995**, *117*, 5614-5615.
7. Matyjaszewski K. and Xia J. Chemical Review. **2001**, *101*, 2921-2990.
8. Matyjaszewski, K. Macromolecules. **1998**, *31*, 4710.
9. Nishikawa, T.; Ando. T.; Kamigaito. M.; Sawamoto. M. Macromolecules. **1997**, *30*, 2244.
10. Matyjaszewski, K.; Kajiwarra, A. Macromolecules. **1998**, *31*, 548.
11. Zahng, X.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. Macromolecules. **2000**, *33*, 2340.
12. Matyjaszewski, K.; Shipp. D. A.; Wang, J-L.; Grimaud, T.; Patten, T. Macromolecules. **1998**, *31*, 6836
13. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules. **2000**, *53*. 3825.
14. Qiu, J.; Matejasweski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. Macromole. Chem. Phys. **2000**, *201*, 1625-1631.
15. Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S. Chemical Review. **1998**, *98*, 2599.
16. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Macromolecules. **1995**. *28*. 1721-1723.
17. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Macromolecules. **1996**. *29*. 1070-1072.
18. Takahashi, H. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Macromolecules. **1999**. *32*. 6461-6465.

- 
19. Fuji, Y.; Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Polymer Prepr. Jpn.* **1999**, *48*, 1123-1124.
  20. Xia, J.; Zangh, X.; Matyjaszewski, K. *ACS Symp Ser.* **2000**, *760*, 207.
  21. Bednarek, M.; Biedron, T.; Kubisa, P.; *Macromolecules Chem Phys.* **2000**, *201*, 58.
  22. Coessens, V.; Matyjaszewski, K. *J. Macromolecules. Sci. Pure Appl. Chem.* **1999**, *A36*, 653.
  23. Coessens, V.; Matyjaszewski, K. *J. Macromolecules. Sci. Pure Appl. Chem.* **1999**, *A36*, 811.
  24. Davis, K.; O'Malley, J.; Paik, H.-j.; Matyjaszewski, K. *Polymer Prepr (American Chemical Society, Div. Polym. Chem.)* **1997**, *38* (1), 687.
  25. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules.* **2000**, *33*, 6746.
  26. Singha, N. K.; Klumperman, B. *Macromolecules Rapid Communication.* **2000**, *21*, 1116.
  27. Nishimura, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Polym Prepr.* **1999**, *40*(2), 470.
  28. Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules.* **1997**, *30*, 5643.
  29. Queffelec, J.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules.* **2000**, *33*, 8629.
  30. Xia, J.; Paik, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules.* **1999**, *32*, 8310.
  31. Detrembleur, Ch.; Charleux, B.; Jerome, R. *Macromolecular Rapid Communications.* **2006**, *27*, 37.
  32. Martina, H.; Thomas, P.; Vana, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1160.
  33. Kotani, Y.; Kato, M.; T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules.* **1996**, *29*, 6979-6982.
  34. Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules.* **1996**, *29*, 1070.
  35. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules.* **2000**, *33*, 6732.

- 
36. Matyjaszewski, K. Patten, T.; Xia, J. *Journal of American Chemical Society*. **1997**, *119*, 674.
37. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M. *Tetrahedron*. **1997**, *53*, 15321.
38. Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto M. *Macromolecules*. **1997**, *30*, 2249.
39. Matyjaszewski, K. *ACS Symp Ser*. **2000**, *768*, 2.
40. Ryabov, A; Alexandrova, L; Le Lagadec, R. *Inorganic Chemistry*. **2001**, *40*, 6529.
41. Alexandrova L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Journal Inorganic Biochemistry*. **2001**, *86*, 120.