

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y  
METACRILATO DE METILO CON  
CATALIZADORES CICLOMETALADOS DE  
RUTENIO (II) CON LIGANTES BIDENTADOS”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES

PRESENTA

**M. en C. CARLA DINORAH AGUILAR LUGO**

**TUTOR:**

**DRA. LARISSA ALEXANDROVA**



México D.F.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Larissa Alexandrova por la asesoría y por todo el apoyo que me brindó para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo que me brindó a través de una beca para realizar mi trabajo de investigación.

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

Al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales, por el apoyo para presentar mi trabajo en el 236th American Chemical Society National Meeting, y 10th Pacific Polymer Conference 2007.

Al M. en C. Salvador López Morales, por su colaboración y apoyo en los análisis de GPC.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde, por su ayuda en la realización de los análisis de RMN.

A la Universidad Autónoma de México, por permitirme seguir creciendo como profesionista y persona.

## ÍNDICE

	Página
Índice de figuras.....	IV
Índice de tablas.....	VII
Glosario.....	VIII
Resumen.....	IX
Introducción.....	1
<b>1.- Antecedentes.....</b>	<b>3</b>
1.1 Polimerización por radicales libres.....	3
1.2 Cinética de la polimerización por radicales libres.....	7
1.3 Determinación de polimerización viviente.....	10
1.4 Polimerización radicalica viviente.....	12
1.4.1 Fundamentos de polimerización radicalica viviente.....	13
1.4.2 Técnicas empleadas en la polimerización radicalica viviente.....	15
1.4.3 Ventajas y desventajas de las diferentes técnicas existentes.....	16
1.5 Técnica de ATRP para la polimerización radicalica viviente.....	18
1.6 Fundamentos de ATRP.....	19
1.7 Componentes del sistema ATRP.....	22
1.7.1 Tipos de monómeros empleados en ATRP.....	22
1.7.2 Tipos de iniciadores empleados en ATRP.....	27
1.7.3 Tipos de catalizadores empleados en ATRP.....	32
1.7.3.1 Proceso ATRP mediado por complejos de cobre (I).....	36
1.7.3.2 Proceso ATRP mediado por complejos de rutenio (II).....	37
<b>2.- Objetivos e Hipótesis.....</b>	<b>41</b>
2.1 Objetivo General.....	41
2.1.1 Objetivos Particulares.....	41
2.2 Hipótesis.....	42

<b>3.- Desarrollo Experimental.....</b>	<b>43</b>
3.1 Reactivos.....	43
3.2 Síntesis de Catalizadores.....	44
3.2.1 Síntesis del dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ .....	44
3.2.2 Preparación del complejo $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ .....	44
3.2.3 Preparación de los complejos $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ , $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$ , $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{t-Bu}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$ .....	45
3.2.4 Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{t-Bu}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$ por medio de RMN y análisis elemental.....	46
3.3 Polimerizaciones.....	47
3.3.1 Reactividad de mezclas de estireno-catalizador y estireno-iniciador...	47
3.3.2 Polimerización de estireno usando TEMPO como inhibidor.....	49
3.3.3 Síntesis de poliestireno en masa utilizando complejos $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ , $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$ como catalizadores.....	50
3.3.4 Síntesis de poliestireno en solución utilizando los complejos $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ , $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$ , $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$ y $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{t-Bu}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$ como catalizadores.....	51
3.3.5 Síntesis de poliestireno en masa utilizando $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ como catalizador y EBiB como iniciador, variando la concentración de catalizador y aluminio.....	52
3.3.6 Síntesis de poliestireno en masa utilizando $\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ como catalizador en presencia de exceso de ligantes...	53
3.4 Análisis y Caracterización.....	53
3.4.1 Caracterización del poliestireno obtenido.....	54
3.4.1.1 Determinación de la conversión mediante cromatografía de gases..	54
3.4.1.2 Determinación del peso molecular y su distribución mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).....	54
3.4.1.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	55
3.4.2 Voltamperometría Cíclica (CV).....	55

3.4.3 Espectroscopia de UV-vis.....	55
3.4.4 Cromatografía de gases para determinación de consumo de iniciadores.....	56
<b>4.- Resultados y Análisis.....</b>	<b>57</b>
4.1 Síntesis de Catalizadores.....	57
4.1.1 Voltamperometría cíclica de los catalizadores.....	58
4.1.2 Estabilidad de los catalizadores.....	60
4.1.3 Datos de estructura de rayos-X para complejos 1-3.....	64
4.2 Reactividad de mezclas de estireno-catalizador y estireno-iniciador.....	65
4.3 Polimerización de estireno usando TEMPO como inhibidor.....	67
4.4 Determinación de consumo de iniciadores.....	68
4.5 Síntesis de poliestireno en masa utilizando 1 y 2 como catalizadores....	69
4.6 Cinéticas de polimerización de estireno en masa.....	72
4.7 Análisis de grupos terminales y extensión de cadena.....	83
4.8 Síntesis de poliestireno en solución utilizando 1-4 como catalizadores...	86
4.9 Influencia de la concentración del catalizador y del Al(OiPr) <sub>3</sub> .....	90
4.10 Influencia de la adición de ligantes libres.....	94
4.11 Polimerización de Metacrilato de Metilo.....	96
<b>5.- Conclusiones.....</b>	<b>99</b>
<b>Anexo.....</b>	<b>101</b>
<b>6.- Referencias.....</b>	<b>102</b>
<b>Congresos y artículos.....</b>	<b>109</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1.1 Monómeros vinílicos con a) grupos donadores de electrones y b) grupos atractores de electrones.....	10
1.2 Polimerización a) catiónica de isobutileno y b) aniónica de $\alpha$ -cianoacrilato de metilo.....	11
1.3 Comportamiento de $\ln [M]_0/[M]_t$ vs tiempo para una polimerización viviente.....	12
1.4 Comportamiento de $\bar{M}_n$ vs tiempo para una polimerización viviente.....	12
1.5 Comportamiento de $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ vs tiempo para una polimerización viviente.....	12
1.6 Equilibrio entre especies durmientes y activas.....	15
1.7 Representación esquemática general de NMP.....	16
1.8 Representación esquemática general de RAFT.....	16
1.9 Representación esquemática general de ATRP.....	16
1.10 Proceso ATRA.....	19
1.11 Mecanismo propuesto para ATRP; utilizando complejos de metal de transición.....	21
1.12 Algunos derivados del estireno polimerizados por ATRP.....	23
1.13 Algunos acrilatos polimerizados por ATRP.....	24
1.14 Algunos metacrilatos polimerizados por ATRP.....	25
1.15 Acrilonitrilo: un monómero polimerizado por ARTP.....	25
1.16 Metacrilamida: un monómero polimerizado por ATRP.....	25
1.17 Estructuras del ácido metacrílico y algunos monómeros protegidos utilizados para preparar poli(ácido metacrílico).....	26
1.18 Estructuras de a) 4-vinilpiridina, b) cloruro de vinilideno, c) isopreno y c) vinil acetato.....	27
1.19 Representación esquemática de la evolución del peso molecular y la polidispersidad con la conversión para una polimerización radicalica viviente.....	28

1.20 Algunos alcanos halogenados y haluros bencílicos utilizados como iniciadores en ATRP.....	29
1.21 Varios a) $\alpha$ -Bromoésteres y b) $\alpha$ -haloésteres usados como iniciadores en ATRP.....	30
1.22 Algunas $\alpha$ -halocetonas utilizadas para iniciar la polimerización de MMA por ATRP.....	30
1.23 $\alpha$ -Halonitrilo utilizado como iniciador en ATRP.....	31
1.24 Ejemplos de cloruros de sulfonilo usados como iniciadores en ATRP..	31
1.25 Complejos de molibdato (V) usados como catalizadores para ATRP...	33
1.26 Complejos de rutenio utilizados como catalizadores en ATRP.....	34
1.27 Complejos de hierro utilizados como catalizadores en ATRP.....	34
1.28 Complejos de níquel utilizados como catalizadores en ATRP.....	35
1.29 Algunos complejos de cobre utilizados como catalizadores en ATRP...	36
1.30 Mecanismo propuesto para ATRP de metacrilato de metilo causado por complejos de rutenio (II).....	38
1.31 Complejos de rutenio usados como catalizadores en procesos ATRP.....	39
1.32 Complejos ciclometalados de rutenio (II) usados como catalizadores en ATRP.....	40
4.1 Catalizadores de Rutenio (II) con ligantes bidentados.....	58
4.2 Esquema de reacción ATRP.....	59
4.3 Voltamperogramas de los cuatro catalizadores empleados.....	60
4.4 Espectro UV-vis de soluciones de 2 en anisol y del sistema de reacción en masa $[St]_0:[2]_0:[EBiB]_0 = 200:1:1$ . ....	61
4.5 $^1H$ RMN del catalizador 2 y la mezcla polimérica a $T_{amb}$ y a $100\text{ }^\circ C$ después de 6 horas en $d_7$ -DMF.....	63
4.6 Estructura de rayos-X para los catalizadores 1 - 3.....	64
4.7 Evolución de los pesos moleculares y polidispersidades usando EBiB como iniciador y $Al(OiPr)_3$ .....	73
4.8 Evolución de los pesos moleculares y polidispersidades usando EBiB como iniciador sin $Al(OiPr)_3$ .....	75

4.9 Evolución de los pesos moleculares y polidispersidades usando PEB como iniciador y Al(OiPr) <sub>3</sub> .....	77
4.10 Evolución de los pesos moleculares y polidispersidades usando PEB como iniciador sin Al(OiPr) <sub>3</sub> .....	79
4.11 Gráfica semilogarítmica para la polimerización en masa de estireno mediada por 1 y 2 usando EBiB como iniciador en presencia y ausencia de Al(OiPr) <sub>3</sub> a 100 °C .....	80
4.12 Curvas de GPC de [St] <sub>0</sub> /[1] <sub>0</sub> /[PEB] <sub>0</sub> /[Al] <sub>0</sub> = 200/1/1/1.....	83
4.13 <sup>1</sup> H RMN del poliestireno sintetizado por ATRP, [St] <sub>0</sub> : [1] <sub>0</sub> : [PEB] <sub>0</sub> : [Al(OiPr) <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> = 200:1:1:1, en masa a T=100 °C.....	84
4.14 Extensión de cadena para un macroiniciador de poliestireno usando el complejo 1 en solución de anisol (50/50 v/v) a 100 °C.....	85
4.15 Grafica semilogaritmica de la polimerización de estireno mediada por los complejos 1-4 usando EBiB como iniciador, en solución de anisol (50/50 v/v), 100 °C, sin Al(OiPr) <sub>3</sub> .....	87
4.16 Evolución de los pesos moleculares promedio número con respecto a la conversión la polimerización de estireno mediada por los complejos 1-4 usando EBiB como iniciador, en solución de anisol (50/50 v/v), 100 °C, sin Al(OiPr) <sub>3</sub> .....	89
4.17 Evolución de las polidispersidades con respecto a la conversión para las reacción en solución mediadas por los complejos 1-4.....	90
4.18 Efecto de las concentración de 1 y Al(OiPr) <sub>3</sub> en la cinética de polimerización de estireno iniciada por EBiB; 100 °C, en masa.....	91
4.19 Efecto de las concentraciones de 1 y Al(OiPr) <sub>3</sub> en los pesos moleculares y las PDIs para la polimerización de estireno iniciada por EBiB, 100 °C, en masa.....	93

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
3.1 Relaciones molares utilizadas en las mezclas estireno-catalizador.....	48
3.2 Relaciones molares utilizadas en las mezclas estireno-iniciador.....	48
3.3 Relaciones molares para la síntesis en masa de poliestireno usando los catalizadores 1 y 2.....	51
3.4 Relaciones molares para la síntesis en solución de poliestireno.....	52
3.5 Relaciones molares para la síntesis en masa de poliestireno variando la concentración de catalizador y de aluminio.....	52
3.6 Relaciones molares para la síntesis de poliestireno con exceso de ligante.....	53
4.1 Voltamperometría cíclica para los cuatro complejos.....	59
4.2 Datos de rayos-X más relevantes para los complejos 1 y 3.....	65
4.3 Resultados de las mezclas de estireno-catalizador.....	66
4.4 Resultados de las mezclas estireno- iniciador.....	66
4.5 Resultados de la polimerización de estireno usando TEMPO.....	67
4.6 Resultados de GC para mezclas poliméricas del catalizador 1 y diferentes iniciadores.....	68
4.7 Polimerización de estireno a 100 °C en masa.....	69
4.8 Polimerización de estireno con relación molar; St : 1 : EBiB : Al(OiPr) <sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 1.....	72
4.9 Polimerización de estireno con relación molar; St : 2 : EBiB : Al(OiPr) <sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 1.....	72
4.10 Polimerización de estireno con relación molar; St : 1 : EBiB : Al(OiPr) <sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 0.....	74
4.11 Polimerización de estireno con relación molar; St : 2 : EBiB : Al(OiPr) <sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 0.....	74
4.12 Polimerización de estireno con relación molar; St : 1 : PEB : Al(OiPr) <sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 1.....	76
4.13 Polimerización de estireno con relación molar; St : 2 : PEB :	

Al(OiPr) <sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 1.....	76
4.14 Polimerización de estireno con relación molar; St : 1 : PEB :	
Al(OiPr) <sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 0.....	78
4.15 Polimerización de estireno con relación molar; St : 2 : PEB :	
Al(OiPr) <sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 0.....	78
4.16 Polimerización de estireno en solución de anisol 50% usando EBiB como iniciador y sin Al(OiPr) <sub>3</sub> .....	86
4.17 Evolución de M <sub>n</sub> para las polimerizaciones de estireno en solución de anisol 50% usando EBiB como iniciador y sin Al(OiPr) <sub>3</sub> .....	89
4.18 Polimerización de estireno en masa a 100 °C mediada por 1 en presencia de exceso de diferentes ligantes.....	95
4.19 Polimerización de MMA, en masa a 100 °C;	
[MMA]:[1]:[EBiB]:[Al(OiPr) <sub>3</sub> ] = 200:1:1:1.....	97
4.20 Polimerización de MMA, en masa a 100 °C;	
[MMA]:[1]:[EBiB]:[Al(OiPr) <sub>3</sub> ] = 200:1:1:0.....	97
4.21 Polimerización de MMA, en masa a 100 °C;	
[MMA]:[2]:[EBiB]:[Al(OiPr) <sub>3</sub> ] = 200:1:1:1.....	97
4.22 Polimerización de MMA, en solución de DMF (50/50) a 85 °C;	
[MMA]:[2]:[EBiB]:[Al(OiPr) <sub>3</sub> ] = 200:1:1:1.....	98
4.23 Polimerización de MMA, en solución de DMF (50/50) a 85 °C;	
[MMA]:[2]:[EBiB]:[Al(OiPr) <sub>3</sub> ] = 200:1:1:0.....	98

## RESUMEN

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

Existen varios complejos de metales que funcionan efectivamente en la polimerización radicalica controlada. El mayor éxito se ha logrado con compuestos de cobre y rutenio. En el grupo de investigación se han desarrollado rutas sintéticas altamente efectivas para la preparación de complejos ciclometalados de rutenio (II) con ligantes bidentados;  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$  y  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{t-Bu}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$ , los cuales se emplearon con éxito en la polimerización controlada viviente de estireno y metacrilato de metilo. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en masa y solución de anisol, usando etil-2-bromoisobutirato y 1-bromoetilbenceno como iniciadores a temperaturas de 80 a 100 °C y usando isopropóxido de aluminio como aditivo. Estos catalizadores mostraron una gran eficiencia en procesos ATRP, se obtuvieron altas conversiones en 6 horas, los pesos moleculares promedio número fueron muy cercanos al valor calculado y las polidispersidades fueron cercanas a 1.2. Se logró la polimerización en ausencia del aditivo y con una concentración del 0.1 del catalizador en relación al iniciador, obteniéndose un buen control tanto en el peso molecular como en la polidispersidad.

Hasta el momento, el mecanismo de ATRP ha sido estudiado en gran medida para complejos de cobre. Para mejorar nuestros sistemas catalíticos fue necesario un estudio del mecanismo de iniciación, donde se trató de relacionar las propiedades electroquímicas y la estructura de los complejos con su actividad catalítica. Encontramos que, a diferencia del cobre, en los compuestos de rutenio (II) con ligantes bidentados no existe una relación entre el potencial redox del complejo y la actividad catalítica de éstos.

## INTRODUCCION

Por varias décadas, la polimerización por medio de un mecanismo de radicales libres ha sido el método más empleado en la industria para producir materiales poliméricos, ya que se aplica a una gran cantidad de monómeros vinílicos. Las razones fundamentales de este hecho radican en la versatilidad de este tipo de reacciones, en la posibilidad de realizarlas a temperaturas bajas (entre ambiente y 100 °C) y a los menores requerimientos de pureza necesarios, tanto en lo referente a monómeros como iniciadores. Sin embargo, la principal limitación de este método es el pobre control sobre algunos parámetros macromoleculares tales como el peso molecular del polímero, la polidispersidad, así como la arquitectura y la composición.

La polimerización iónica “viviente” (catiónica o aniónica) era la alternativa para solucionar el problema del mecanismo de polimerización por radicales libres. Este proceso provee una metodología para la síntesis de polímeros bien definidos, con parámetros estructurales controlados, debido a la ausencia de reacciones de terminación y de transferencia de cadena. Sin embargo, esta técnica polimerización iónica viviente también presenta limitaciones: requiere condiciones de alta pureza, bajas temperaturas y sólo se puede usar en un número limitado de monómeros.

En las dos últimas décadas, con el afán de encontrar un método de polimerización alternativo que combinara la simplicidad del método de radicales libres con las ventajas en el control de la polimerización iónica, se renovó el interés en reacciones de adición como las catalizadas por metales de transición o adición Karash (ATRA); ya que es una poderosa herramienta para la formación de enlaces carbono-carbono.<sup>1-3</sup> Este interés dio como resultado el descubrimiento de la polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo (ATRP), por Sawamoto y Matyjaszewski, usando complejos de rutenio y cobre respectivamente.<sup>4,5</sup> Se han desarrollado numerosos sistemas catalíticos

basados en diferentes metales de transición; sin embargo el cobre permanece como el catalizador más activo y versátil, y es capaz de inducir la polimerización en diversos monómeros vinílicos.<sup>6,8-33</sup> A pesar de que los complejos de rutenio (II) fueron los primeros reportados para este propósito,<sup>2,4</sup> no han tenido el mismo desarrollo, en gran parte debido a la dificultad que presentan los sistemas, lo que dificulta estudiar el mecanismo de iniciación. La reacción de iniciación es el paso clave para lograr una polimerización controlada con ATRP.

Hasta el momento todavía no existe una teoría general que pueda predecir la actividad catalítica de los complejos. En general se considera que conforme menor es el potencial redox del complejo, mayor es la alta actividad catalítica; pero no es una dependencia directa y estricta. Un centro vacante en la esfera de coordinación o la labilidad de ligantes también ayuda a aumentar la actividad catalítica.<sup>8-12</sup> El trabajo cinético del grupo de Matyjaszewski<sup>25,26,37-39</sup> reveló una correlación lineal entre la actividad catalítica y el potencial redox para diferentes catalizadores de Cu. Una dependencia similar fue observada para una serie de compuestos penta-coordinados de Fe (II).<sup>40</sup> En cambio la relación de la actividad catalítica en ATRP para los complejos de rutenio (II) y sus propiedades electroquímicas y sus estructuras tiene un carácter mucho más sofisticado y aún no hay estudios concluyentes al respecto.<sup>13,35,41-42</sup>

Para la investigación y desarrollo de nuevos sistemas catalíticos basados en derivados de rutenio(II) es necesario crear un sistema catalítico de alta actividad y para realizar eso, es necesario estudiar el mecanismo de iniciación. Recientemente en el Instituto de Química, en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales, se desarrolló un nuevo método de síntesis de complejos de rutenio (II). Esta serie de complejos incorporan múltiples ligantes bidentados, dando como resultado complejos con su esfera de coordinación llena pero, al mismo tiempo, altamente estables. Entender el mecanismo de estos catalizadores nos permitirá mejorar el desarrollo de procesos ATRP con estos nuevos complejos de rutenio (II).



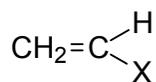
## Capítulo 1.- Antecedentes.

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

### 1.1.- Polimerización por radicales libres.

Una polimerización por radicales es una reacción que, como su nombre lo indica, se inicia por el rompimiento homolítico de un enlace y el centro activo propagante es un radical libre. En una reacción en cadena, los monómeros se adicionan muy rápido a los radicales y el peso molecular depende poco de la conversión<sup>76,77</sup>.

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



Donde X puede ser:	$-\text{C}_6\text{H}_5$	estireno
	$-\text{Cl}$	cloruro de vinilo
	$-\text{OCOCH}_3$	acrilato de metilo
	$-\text{CN}$	acrilonitrilo

Y también compuestos de dos sustituyentes de la forma:

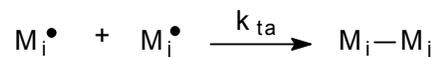


Propagación: El crecimiento de las cadenas se efectúa por adición sucesiva del monómero hacia los centros activos.

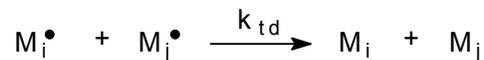


Terminación: El crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos, sin embargo la terminación suele ser de dos tipos:

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



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



A estas tres tipos de reacciones conviene añadir una reacción importante que es la reacción de transferencia de cadena; estas reacciones no afectan la rapidez de polimerización  $R_p$ , pero resulta en bajos pesos moleculares de los polímeros obtenidos.<sup>76,77</sup> La transferencia puede ser:

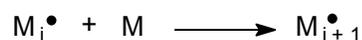
1) La transferencia normal donde el radical tiene la misma reactividad que el radical en crecimiento. En este caso la polimerización continúa normalmente con la misma rapidez.

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

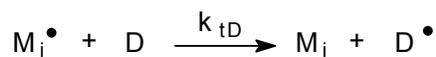
a) *Transferencia con el monómero*: Es muy frecuente, y en el caso de monómeros sin el grupo CH<sub>3</sub> en posición α al doble enlace ( α olefinas ) no es significativa.



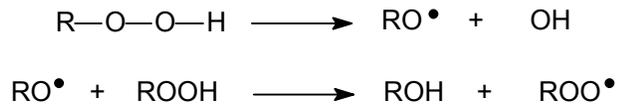
b) *Transferencia con el polímero*: Una cadena de polímero terminada puede, en ciertos casos, transferir con un radical en crecimiento. Entonces la transferencia puede producirse en una cadena de polímero que haya perdido su actividad, lo que le permite crecer (a menudo por una ramificación).



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



d) *Transferencia con el iniciador*: Este es un caso importante porque produce lo que se llama descomposición inducida del iniciador. Los radicales producidos por la descomposición térmica del iniciador, se transfieren sobre el iniciador y producen su descomposición (son esencialmente los hidroperóxidos).<sup>76</sup>



Un caso especial son los agentes de *transferencia de cadena o modificadores*. Estos compuestos provocan reacciones de transferencia y se agregan para disminuir el peso molecular del polímero. Son generalmente mercáptanos de cadena alifática larga.

## 1.2.- Cinética de la polimerización por radicales libres.

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

Se consideran dos hipótesis: <sup>77</sup>

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

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

La rapidez de descomposición del iniciador para formar radicales  $R^\bullet$  es expresada por:

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

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

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

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

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

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

Suponiendo válida la segunda hipótesis se llega a lo siguiente:

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

o bien

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

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

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

Considerando la primera hipótesis se tiene que la rapidez de propagación puede ser escrita como:

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

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

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

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

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

o bien

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

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

### 1.3.- Determinación de polimerización viviente.

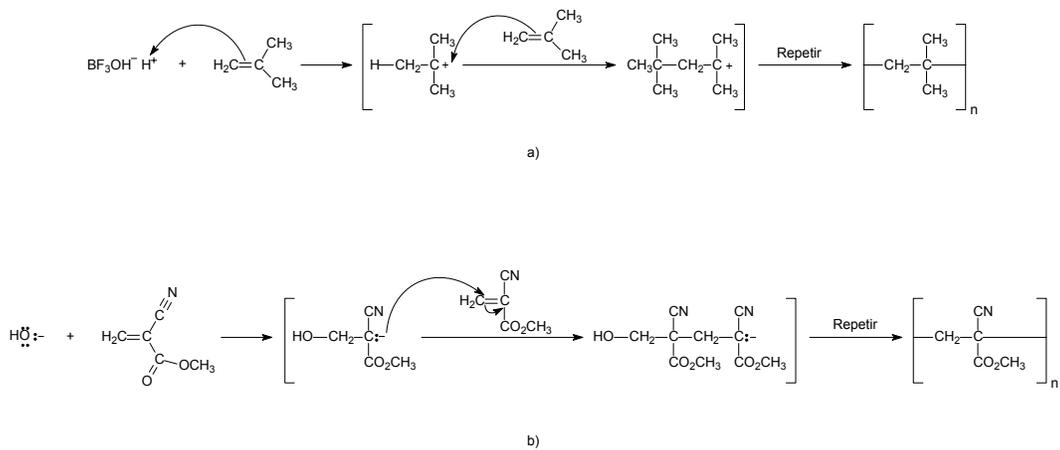
Cuando en la polimerización no ocurren reacciones de terminación y transferencia de cadena, como suele ocurrir en las tradicionales,<sup>78</sup> entonces la polimerización se determina como viviente, y en este caso el peso molecular depende linealmente de la conversión. Si  $R_i > R_p$ , las polidispersidades son cercanas a 1.

Hasta hace algunos años, las únicas reacciones de polimerización que presentaban este carácter "viviente", eran las reacciones por mecanismo iónico. En este tipo de reacciones, la terminación bimolecular entre cadenas en crecimiento es prácticamente imposible, debido a que poseen la misma carga; el centro activo se mantiene vivo durante todo el proceso y, si se agrega más monómero las cadenas poliméricas volverán a crecer.

La polimerización iónica sólo es efectiva con monómeros vinílicos que contengan un grupo donador de electrones (GDE), en cuyo caso es catiónica, o un grupo atractor de electrones (GAE), en cuyo caso es aniónica. Estos grupos son capaces de estabilizar el carbocatión o carbanion correspondiente,<sup>77</sup> como se muestra en la (Figura 1.1) y en la (Figura 1.2). Aquí es posible el control del peso molecular y de grupos terminales.



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



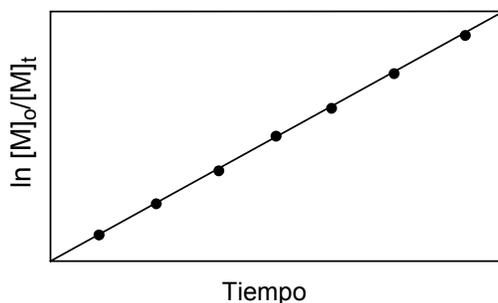
**Figura 1.2.-** Polimerización a) catiónica de isobutileno y b) aniónica de  $\alpha$ -cianoacrilato de metilo<sup>79</sup>.

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

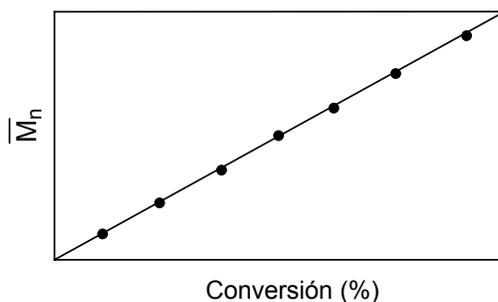
Existen varias formas experimentales de comprobar si una polimerización presenta un comportamiento viviente. Las características que debe cumplir toda polimerización considerada viviente son las siguientes<sup>80</sup>:

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

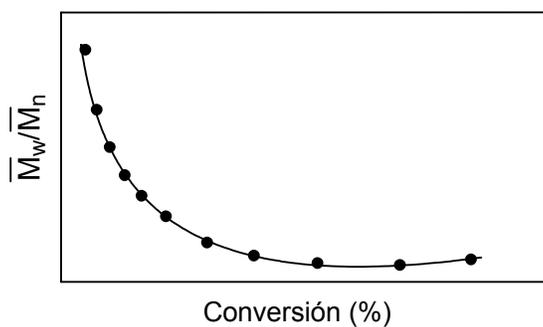
4) Adicionalmente, la gráfica de índice de polidispersidad vs % de conversión debe ser también una línea recta (Figura 1.5).



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



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



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

#### 1.4.- Polimerización radicalica viviente.

El desarrollo de la polimerización radicalica controlada/viviente (PRC), ha sido una meta en la química de polímeros, debido a que un proceso

radicálico es mucho más tolerante a grupos funcionales e impurezas, y es el principal método industrial para producir polímeros. La polimerización controlada/ “viviente” vía radicales libres es un método novedoso que se desarrolló en los últimos años de la década de los 90's<sup>81-83</sup>. El atractivo de su investigación y desarrollo radica en el control sobre algunos de los elementos claves de las estructuras macromoleculares, como son: peso molecular, polidispersidad, arquitectura y composición.

#### **1.4.1.- Fundamentos de polimerización radicalica viviente.**

La polimerización radicalica viviente está basada en el principio de suprimir las reacciones de terminación bimolecular, a través de la transformación de los radicales en crecimiento en un equilibrio temporal, reversible y dinámico, entre especies durmientes y activas. Por medio de este proceso, se busca disminuir la concentración de radicales.<sup>80,84</sup> Esta disminución de la concentración de radicales causa una disminución de la velocidad de las reacciones de terminación bimolecular.

Esta transformación reversible, significa que los radicales en crecimiento y las especies durmientes están en equilibrio, favoreciendo las especies durmientes, [especies durmientes] $\gg$ [radicales en crecimiento]. Como ya se mencionó, la reversibilidad es el punto crítico para el control preciso del peso molecular del polímero o grado de polimerización; el equilibrio debe de ser suficientemente más rápido que la propagación, para obtener bajas polidispersidades. Algunas de las características típicas de la polimerización radicalica controlada son las siguientes<sup>82</sup>:

- 1) El intercambio rápido entre especies activas y durmientes permite el simultáneo crecimiento de todas las cadenas, mientras se mantiene la concentración de radicales bastante baja, minimizando la etapa de terminación. Este intercambio también permite la iniciación cuantitativa, necesaria para construir polímeros con arquitectura y funcionalidades especiales. También, el dinamismo y la rapidez del establecimiento del equilibrio permiten llevar a cabo

la propagación, por igual para todas las especies radicáticas, tanto durmientes como activas. Esto tiene como consecuencia la formación de cadenas con una longitud casi uniforme.

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

Así, para lograr las características antes mencionadas es necesario reunir ciertas condiciones más específicas respecto de los componentes de un sistema radicalico controlado, las cuales son<sup>89</sup>:

1) Especies durmientes convenientes con potenciales sitios activos a partir de los cuales los radicales puedan ser formados,  $\text{—C—X}$ .

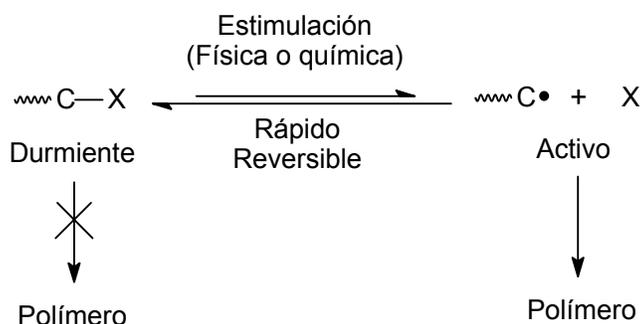
2) Un mecanismo que genere especies en equilibrio a partir de las especies durmientes:

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

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

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

de un complejo de metal como catalizador) como se muestra a continuación, (Figura 1.6):



**Figura 1.6.-** Equilibrio entre especies durmientes y activas.

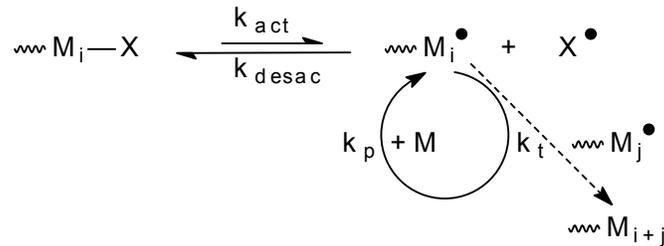
Los átomos que pueden ser utilizados como especies durmientes son aquéllos que presentan enlaces covalentes tipo C-C, C-S, C-O, C-Halógeno y C-Metal. De esta manera, se pueden polimerizar controladamente una gran variedad de familias de monómeros vinílicos, incluyendo estireno y sus derivados, metacrilatos,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

#### 1.4.2.- Técnicas empleadas en la polimerización radicalica viviente.

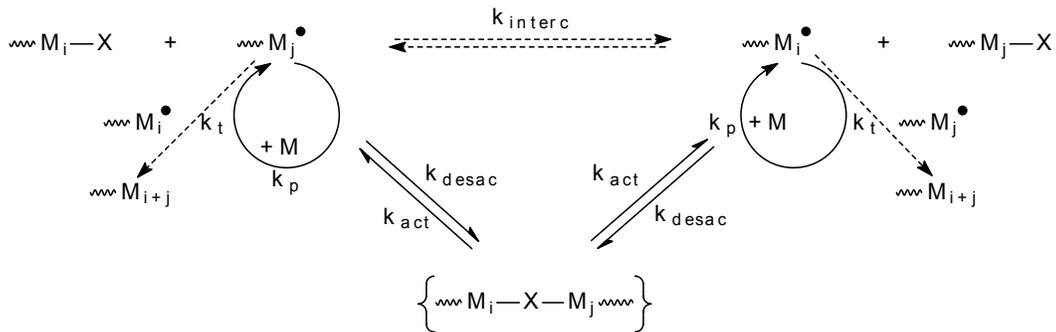
Existen principalmente tres métodos para alcanzar condiciones “vivientes” en polimerización radicalica: RAFT (*Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer*), ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) y NMP (*Nitroxide Mediated Polymerization*). Todos se basan en el mismo principio; es decir, en el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una mínima cantidad de radicales en crecimiento y una gran cantidad de especies durmientes<sup>80</sup>. Las especies durmientes pueden ser halogenuros de alquilo (ATRP), tioésteres (RAFT) y alcoxiaminas (NMP o SFRP).

Todos los métodos de polimerización radicalica controlada (PRC), se muestran más adelante [Figuras 1.7 - 1.9]. Incluidos los pasos de activación y desactivación, los radicales libres generados se propagan y terminan (con constantes de velocidad  $k_p$  y  $k_t$ , como en una polimerización radicalica

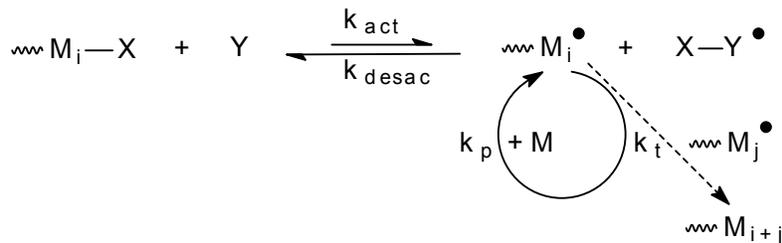
convencional). Así, aunque la terminación ocurre bajo condiciones apropiadas, su contribución será pequeña y, entonces, adquiere un carácter controlado/viviente.



**Figura 1.7.-** Representación esquemática general de NMP



**Figura 1.8.-** Representación esquemática general de RAFT



**Figura 1.9.-** Representación esquemática general de ATRP

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

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

1) *Polimerización Mediada por Nitróxidos (NMP)*<sup>81</sup>: La principal característica de este método es la disociación homolítica del enlace nitrógeno oxígeno por medio de la estimulación térmica. Algunas de las ventajas y desventajas de esta técnica son:

a) *Ventajas*: No se requiere el uso de catalizadores ni el uso de complejos de metales de transición, para iniciar la polimerización; ésta puede llevarse a cabo con iniciadores tradicionalmente usados (BPO, AIBN) lo cual facilita el estudio de su mecanismo de iniciación<sup>84,85</sup>.

b) *Desventajas*: Se requieren condiciones puras, libres de oxígeno, ya que este átomo interviene directamente en el equilibrio entre especies durmientes y activas; también debido a que se requiere energía suficiente para romper el enlace nitrógeno-oxígeno de la alcoxiamina homolíticamente solo puede ocurrir a cierta temperatura suficientemente alta<sup>86,87</sup>, y algunos monómeros pueden polimerizar térmicamente a esta temperatura, *p.ej.*, estireno. Existen nitróxidos con los cuales se polimerizan monómeros vinílicos con buen control, pero son muy caros. Los nitróxidos comercialmente disponibles como TEMPO y sus derivados sirven bien solamente para estireno y sus derivados.

2) *Adición Reversible de Transferencia de Fragmentos de Cadena (RAFT)*<sup>88</sup>: La principal característica de este método es la disociación homolítica del enlace carbono-halógeno a través de la estimulación química, inducida por un activador, el cual es un ácido de Lewis; *p.ej.*,  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , (Figura 1.8). Algunas de las ventajas y desventajas de esta técnica son:

a) *Ventajas*: Es posible realizar polimerizaciones a temperaturas más bajas que las empleadas en NMP; se puede emplear una amplia variedad iniciadores; es posible utilizar las técnicas de polimerización disponibles; *p.ej.*, en masa, solución y emulsión<sup>89</sup>.

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

3) *Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomos (ATRP)*: La principal característica de este método es la disociación homolítica del enlace carbono-halógeno a través de la estimulación química inducida por un activador, el cual es un ácido de Lewis; *p.ej.* con  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  y un complejo de metal de transición<sup>80</sup>. Algunas de las ventajas y desventajas de esta técnica son:

a) *Ventajas*: Se pueden obtener polímeros de pesos moleculares tanto bajos como altos; se pueden emplear las técnicas de polimerización disponibles, *p.ej.* masa, solución y emulsión; es posible realizar las reacciones de polimerización en un amplio intervalo de temperaturas, *p.ej.*, 20°C en adelante; igual que en RAFT, se pueden emplear una amplia variedad de catalizadores de metales de transición y de iniciadores<sup>80,82</sup>.

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

### **1.5.- Técnica de ATRP para la polimerización radicálica viviente.**

La técnica de ATRP para realizar polimerización radicálica viviente fue desarrollada aproximadamente a mediados de la década de los 90's, más específicamente en 1995, por Sawamoto<sup>4</sup> y Krzysztof Matyjaszewski<sup>5</sup>. Esta técnica, ha tenido un gran desarrollo debido al interés que despertó en prácticamente todo el mundo, principalmente por su versatilidad tanto en la forma de realizarse, es decir, condiciones de reacción suaves, y como los

métodos que se pueden emplear, como son: masa, solución y emulsión, y también por la gran variedad de catalizadores que es posible emplear para controlar el peso molecular. Así mismo, hay una gran variedad de iniciadores capaces de reaccionar con diversos monómeros empleados, principalmente vinílicos. Si bien tiene desventajas como las mencionadas anteriormente; no obstante, se han obtenido grandes éxitos empleando esta técnica, principalmente cuando se han empleado catalizadores basados en complejos de cobre (Cu (I)) como controladores; también se han obtenido buenos resultados usando complejos de rutenio (Ru (II)) y hierro (Fe (II)); para controlar las polimerizaciones de estireno, acrilatos y metacrilatos, que se detallan mas adelante.

### 1.6.- Fundamentos de ATRP.

La polimerización radicalica por transferencia de átomos se origina de la etapa de transferencia de átomo, la cual es la clave elemental, responsable de la reacción para el crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas<sup>80</sup>. Esta técnica tiene su fundamento en la adición radical por transferencia de átomo (ATRA), que fija como objetivo la formación de 1:1, aductos de halogenuros de alquilo y alquenos; también catalizados por complejos de metal de transición. El proceso ATRA es una modificación de la reacción de adición Kharasch, la que usualmente ocurre en presencia de luz o radicales iniciadores convencionales.

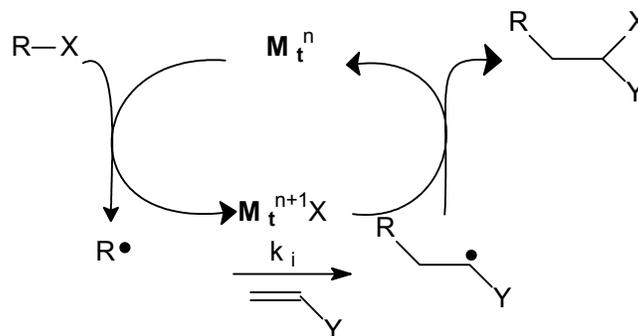


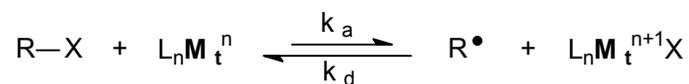
Figura 1.10.- Proceso ATRA.

La técnica ATRA<sup>90</sup> se realiza de la siguiente manera: inicialmente, las especies del metal de transición,  $M_t^n$ , sustraen el átomo de halógeno X de un halogenuro orgánico, R-X, para formar las especies oxidadas  $M_t^{n+1}X$  y el radical  $R^\bullet$ . En el siguiente paso, el radical  $R^\bullet$  reacciona con un alqueno, al cual denominamos M, formando las especies radicales intermediarias  $R-M^\bullet$ . La reacción entre  $M_t^{n+1}X$  y  $R-M^\bullet$  da como resultado el producto  $R-M_t-X$ , y regenera las especies del metal de transición reducidas,  $M_t^n$ , las cuales reaccionan más adelante con R-X y promueven un nuevo ciclo redox (Figura 1.10). Si los halogenuros poliméricos son lo suficientemente reactivos, y el monómero está en exceso, es posible llevar a cabo una polimerización radical controlada/viviente.

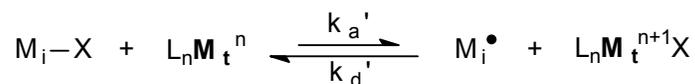
Los factores claves para estas reacciones son: la baja concentración de las especies radicales intermediarias a un tiempo dado y su rápida, pero reversible, transformación a especies durmientes, antes de sufrir la sucesiva adición a los monómeros.

El ciclo catalítico en ATRP<sup>80</sup>, es a través de un intercambio reversible entre dos estados de oxidación de un complejo de metal de transición, como se muestra en la (Figura 1.11).

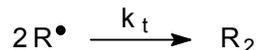
Iniciación.



Propagación.



Terminación.



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

Como se muestra (Figura 1.11): R-X= Iniciador; R<sup>•</sup>= Radical; M<sub>i</sub><sup>•</sup>= Radicales propagantes; M<sub>i</sub>-X= Cadena durmiente; L<sub>n</sub>= Ligante; M<sub>t</sub><sup>n</sup>= Metal en estado de oxidación n; R<sub>2</sub>, M<sub>i+j</sub>= Cadenas terminadas por acoplamiento; M<sub>i</sub>, M<sub>j</sub>= Cadenas terminadas por desproporción; M= Monómero vinílico.

El proceso se inicia por activación (rompimiento homolítico) del enlace carbono-halógeno del iniciador (R-X) por el complejo de metal de transición en el estado de oxidación bajo (L<sub>n</sub>M<sub>t</sub><sup>n</sup>), generando un radical alquilo (R<sup>•</sup>) y un compuesto metálico oxidado (L<sub>n</sub>M<sub>t</sub><sup>n+1</sup>X). Se propone que el centro metálico, se somete a una reacción redox reversible, vía interacción con los halógenos terminales. Este proceso ocurre con constantes de rapidez de activación y desactivación, k<sub>act</sub> y k<sub>desact</sub> respectivamente.

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

Reacciones de terminación (k<sub>t</sub>) también ocurren en este proceso, principalmente, a través de acoplamiento radical y desproporción; sin embargo, en un proceso ATRP bien controlado, no más que un pequeño porcentaje de las cadenas poliméricas experimenta terminación. Típicamente, no más del 5% del total de cadenas poliméricas en crecimiento terminan durante la etapa inicial. Este proceso genera complejos metálicos oxidados, L<sub>n</sub>M<sub>t</sub><sup>n+1</sup>X, como

radicales persistentes; reduce la concentración estacionaria de radicales en crecimiento, y de esta forma minimiza la contribución de terminación.

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

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

### **1.7.- Componentes del sistema ATRP.**

El sistema ATRP es un sistema multicomponente. Y está compuesto por: monómero, iniciador con un átomo de halógeno transferible y un catalizador (compuesto de un metal de transición con algún ligando adecuado); algunas veces es usado un aditivo o activador<sup>80</sup>. Para que se tenga éxito en ATRP también se deben considerar otros factores como: disolvente y temperatura.

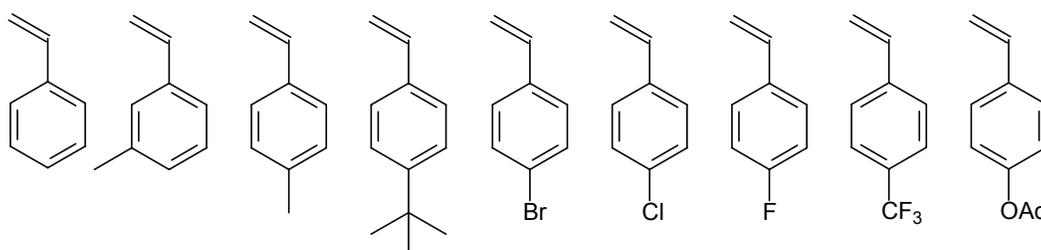
#### **1.7.1.- Tipos de monómeros empleados en ATRP.**

Una gran variedad de monómeros pueden ser exitosamente polimerizados por medio de ATRP. Dentro de los monómeros típicos se incluyen a estireno, metacrilatos, acrilatos y acrilonitrilo, los cuales contienen sustituyentes que pueden estabilizar el radical propagante<sup>80,88,91,92</sup>. Bajo las mismas condiciones, usando el mismo catalizador, cada monómero tiene su

propia constante de equilibrio de transferencia de átomo para sus especies activas y durmientes. En ausencia de reacciones colaterales diferentes a terminación por acoplamiento o desproporción, el producto de  $k_p$  y la constante de equilibrio ( $K_{eq} = k_{act}/k_{desact}$ ) determina esencialmente la rapidez de polimerización. ATRP no ocurrirá, u ocurre muy lentamente, si la constante de equilibrio también es pequeña. En contraste una constante de equilibrio demasiado grande conducirá a una gran cantidad de reacciones de terminación, debido a una gran concentración de radicales. Esto será acompañado por una gran cantidad de complejos metálicos en estado de oxidación alto desactivados; lo cual cambiará el equilibrio hacia las especies durmientes y puede resultar aparentemente en la disminución de la rapidez de polimerización<sup>93</sup>. Cada monómero posee su propia rapidez de propagación. Así, para un monómero específico, también hay una concentración de radicales propagantes y una rapidez necesaria de desactivación de esos radicales con el fin de mantener el control de la polimerización. Pero ATRP es un proceso catalítico, y la posición del equilibrio total no depende únicamente del radical del monómero y de las especies durmientes, también puede ser ajustado por la cantidad y reactividad del catalizador de metal de transición adicionada.

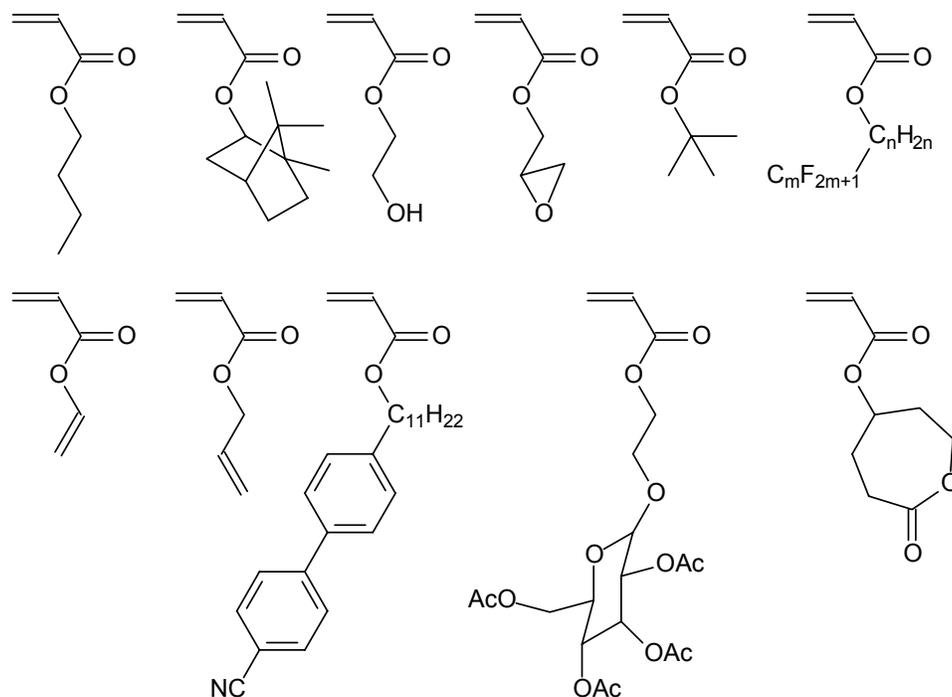
Por lo tanto, para estudiar estos monómeros se dividen en: estirenos, acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilo, metacrilamidas, ácidos metacrílicos y otros en general.

1) *Estirenos*: El estireno y sus derivados han sido polimerizados por ATRP usando catalizadores de cobre<sup>90,94</sup>, hierro<sup>80,95</sup>, rutenio<sup>80,96</sup> y renio<sup>80,97</sup>. Algunos de los cuales se muestran a continuación (Figura 1.12).



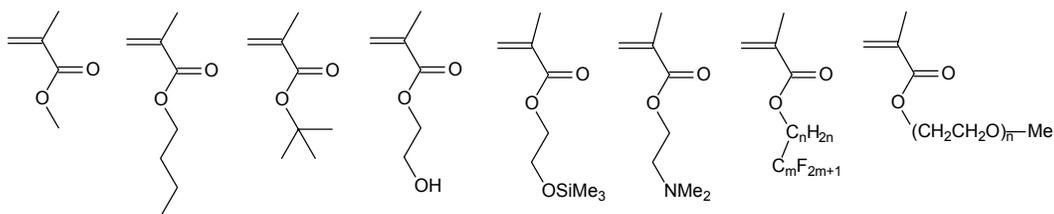
**Figura 1.12.-** Algunos derivados del estireno polimerizados por ATRP.

2) *Acrilatos*: Varios acrilatos han sido polimerizados por ATRP usando catalizadores de cobre<sup>89</sup>, rutenio<sup>99</sup> y hierro<sup>100</sup>. El cobre parece ser mejor que los otros dos metales de transición, produciendo poliacrilatos bien definidos con bajas polidispersidades. Esto es parcialmente debido a la rápida desactivación del radical acrílico en crecimiento por un haluro de cobre. Algunos de estos monómeros se muestran a continuación (Figura 1.13).



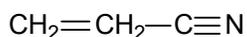
**Figuras 1.13.-** Algunos acrilatos polimerizados por ATRP.

3) *Metacrilatos*: El metacrilato de metilo y algunos derivados han sido polimerizados por ATRP usando catalizadores de rutenio<sup>99</sup>, cobre<sup>101</sup>, níquel<sup>102</sup>, hierro<sup>103</sup>, paladio<sup>104,105</sup> y rodio<sup>106,107</sup>. La fácil polimerización de metacrilato de metilo por una gran variedad de catalizadores para ATRP se debe a la fácil activación de las especies durmientes y a los altos valores de las constantes de equilibrio para ATRP. Algunos de estos monómeros se muestran a continuación (Figura 1.14).



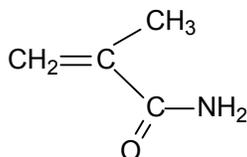
**Figura 1.14.-** Algunos metacrilatos polimerizados por ATRP.

4) *Acrilonitrilo*: El acrilonitrilo también ha sido polimerizado por ATRP; pero únicamente usando catalizadores de cobre<sup>106,107</sup>. Cabe destacar que es necesario usar un disolvente, ya que el poli(acrilonitrilo) es insoluble en su monómero. La DMF es un buen disolvente para poli(acrilonitrilo); pero ésta puede acomplejar el cobre y desactivar el catalizador. Sin embargo, se han realizado polimerizaciones exitosas en carbonato de etileno en presencia del complejo  $\text{CuBr}(\text{bipy})_2$ ; usando  $\alpha$ -bromopropionitrilo como iniciador; en un intervalo de temperaturas de 44-64°C. La estructura de este monómero se muestra a continuación (Figura 1.15).



**Figura 1.15.-** Acrilonitrilo un monómero polimerizado por ARTP.

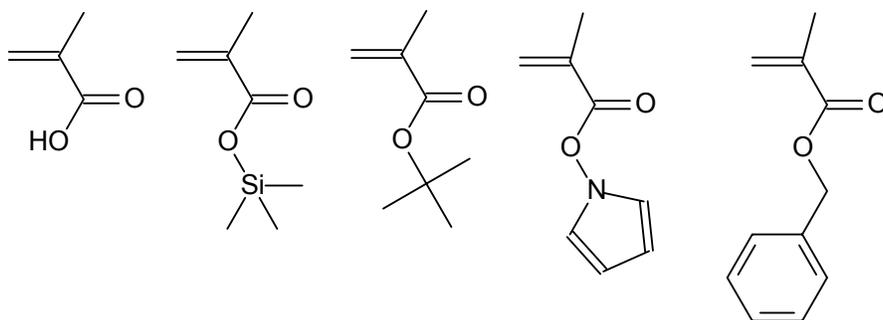
5) *Metacrilamida*: Polímeros de acrilamida<sup>80</sup> (Figura 1.16) y sus derivados, uno de ellos metacrilamida, han encontrado un amplio uso en la industria, agricultura y medicina debido a sus propiedades tales como su solubilidad en agua y su potencial biocompatibilidad. Cabe mencionar que el grupo funcional amida acompleja al catalizador, *p.ej.*  $\text{CuBr}(\text{bpy})_2$ ; y entonces, se obtienen polímeros con peso molecular no controlado.



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

6) *Ácido Metacrílico*: La polimerización controlada de ácido metacrílico por ATRP, representa un reto porque el monómero ácido puede envenenar al catalizador, coordinándose con el metal de transición. Adicionalmente, los ligandos que contienen nitrógeno en su estructura pueden ser protonados, los cuales pueden conferir habilidad de complejación del metal. Recientemente se ha logrado exitosamente la polimerización de metacrilato de sodio por ATRP en agua usando  $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$  como catalizador y un macroiniciador basado en óxido de polietileno<sup>108,109</sup>. Los resultados fueron de moderados a buenos; el control del peso molecular fue bueno, y la polidispersidad fue baja  $\text{PDI} = 1.3$ . La selección del pH y el iniciador es crítico; el pH óptimo fue entre 8 y 9.

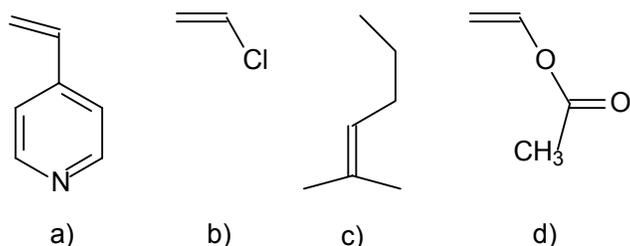
Alternativamente, el poli(ácido metacrílico) puede ser preparado vía polimerización de monómeros protegidos tales como tetrametilsilil metacrilato, *tert*-butil metacrilato, tetrahidropiranyl metacrilato y bencil metacrilato (Figura 1.17).



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

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

Además, otros monómeros han sido polimerizados por ATRP, tales como cloruro de vinilideno e isopreno<sup>94</sup> mediados por catalizadores de cobre. En el caso del acetato de vinilo únicamente se han hecho copolímeros con metacrilato de metilo ya que su homopolimerización es muy difícil (Figura 1.18).



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

### 1.7.2.- Tipos de iniciadores empleados en ATRP.

El principal papel de un iniciador es determinar el número de cadenas de polímero en crecimiento. Si la iniciación es rápida y, la transferencia y la terminación son insignificantes, entonces, el número de cadenas en crecimiento es constante e igual a la concentración inicial del iniciador. El peso molecular teórico o grado de polimerización (GP) se incrementa inversamente proporcional a la concentración inicial del iniciador en una polimerización viviente (ecs. 1.11 y 1.12)<sup>80</sup>.

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

o bien

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

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

$\alpha$  = Conversión

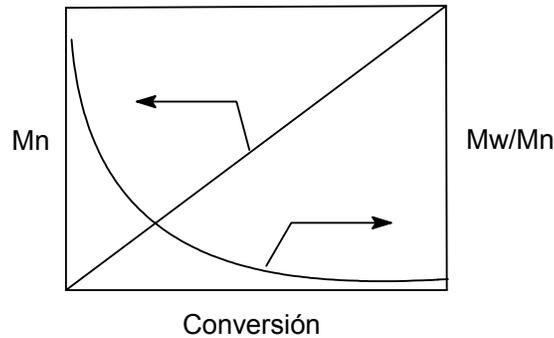
$[M]_0$  = Concentración inicial de monómero

$[I]_0$  = Concentración inicial de iniciador

$PM_M$  = Peso molecular del monómero

$PM_I$  = Peso molecular del iniciador

Entonces, el peso molecular incrementa linealmente con la conversión (Figura 1.19).



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

Simultáneamente al incremento lineal del peso molecular la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) decrece con la conversión, dependiendo de la rapidez relativa de desactivación (ec. 1.13)<sup>80</sup>.

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

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

$k_p$  = Constante de rapidez de polimerización

$k_d$  = Constante de desactivación

$[D]$  = Concentración de desactivador

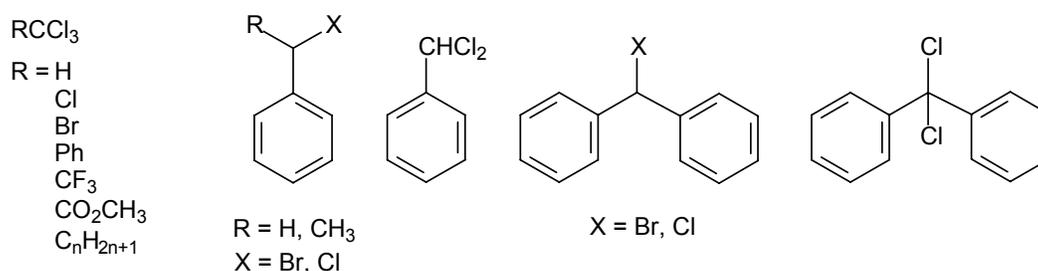
$\alpha$  = Conversión

Varios iniciadores pueden ser utilizados en ATRP, y es un punto muy importante a tener en cuenta, ya que algunos son multifuncionales y pueden

provocar el crecimiento de la cadena polimérica en varias direcciones. Es importante una iniciación rápida para obtener polímeros bien definidos con bajas polidispersidades. Una variedad de iniciadores típicos son los halogenuros de alquilo, los cuales han sido utilizados con éxito. Muchos tipos diferentes de compuestos halogenados son iniciadores potenciales como son: alcanos halogenados, haluros bencílicos,  $\alpha$ -haloésteres,  $\alpha$ -halocetonas,  $\alpha$ -halonitrilos y haluros de sulfonilo.

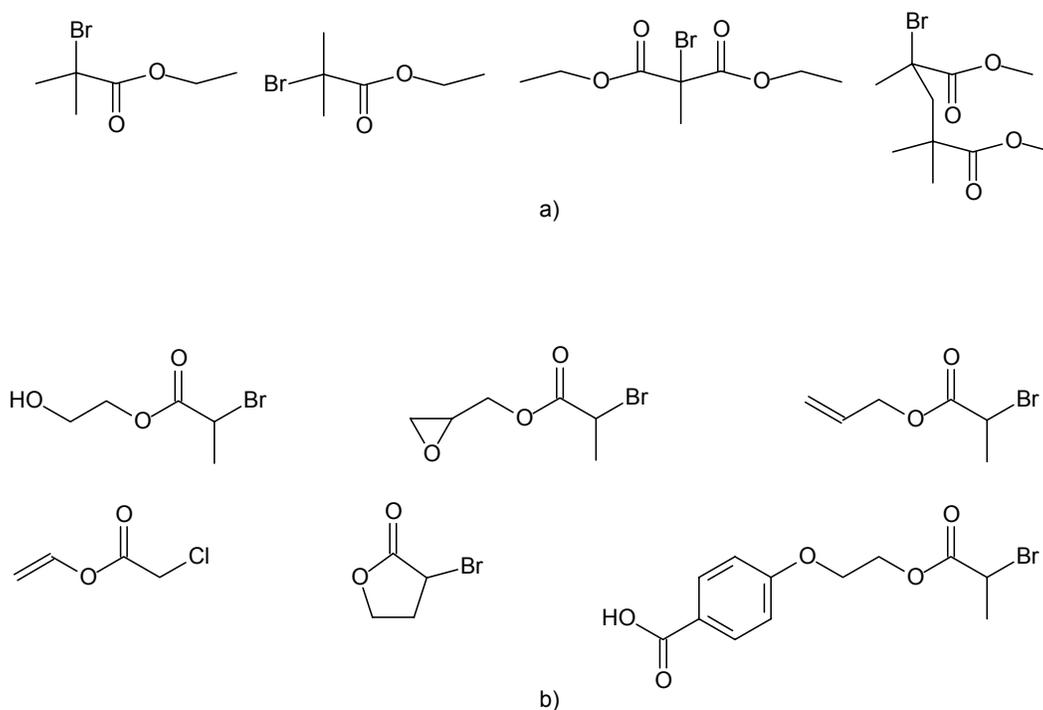
1) *Alcanos halogenados*: Alcanos halogenados tales como cloroformo o tetracloruro de carbono, son los típicamente utilizados en ATRP y fueron los primeros iniciadores utilizados<sup>110</sup> entre otros (Figura 1.20).

2) *Haluros bencílicos*: Los haluros bencílicos sustituidos también son usados como iniciadores para monómeros más reactivos como metacrilato de metilo (MMA) (Figura 1.20).<sup>80</sup>



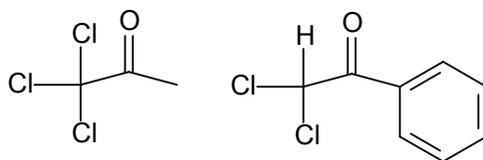
**Figura 1.20.-** Algunos alcanos halogenados y haluros bencílicos utilizados como iniciadores en ATRP

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



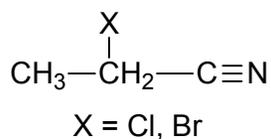
**Figura 1.21.-** Varios a)  $\alpha$ -Bromoesteres y b)  $\alpha$ -haloesteres usados como iniciadores en ATRP

4)  $\alpha$ -Halocetonas: También han sido utilizadas algunas  $\alpha$ -halocetonas principalmente para polimerizar MMA (Figura 1.22).



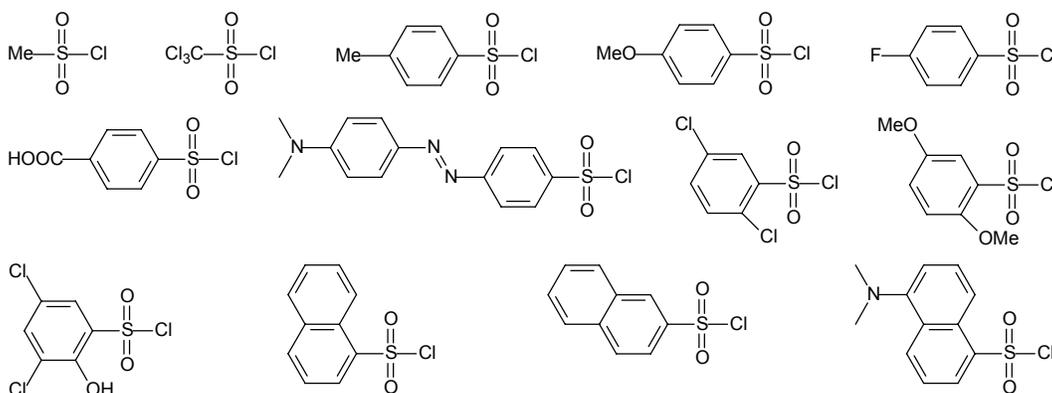
**Figura 1.22.-** Algunas  $\alpha$ -halocetonas utilizadas para iniciar la polimerización de MMA por ATRP.

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



**Figura 1.23.-**  $\alpha$ -Halonitrilo utilizado como iniciador en ATRP.

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



**Figura 1.24.-** Ejemplos de cloruros de sulfonilo usados como iniciadores en ATRP.

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

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

Hay varias consideraciones generales para la selección de un iniciador:

- 1) El iniciador debe tener un grupo estabilizador del radical.
- 2) El enlace en el halogenuro de alquilo debe permitir la fácil ruptura homolítica.

3) La iniciación exitosa en ATRP puede depender fuertemente del catalizador.

4) El método y orden de adición de los reactivos puede ser crucial.

### **1.7.3.- Tipos de catalizadores empleados en ATRP.**

Tal vez el componente más importante del sistema ATRP es el catalizador. Este es el punto clave para ATRP por que este determina la posición del equilibrio de la transferencia de átomo y la dinámica de intercambio de especies durmientes y activas. Hay varios prerequisites para un eficiente catalizador de metal de transición<sup>80</sup>.

1) El metal central debe tener al menos dos estados de oxidación accesibles separados por un electrón.

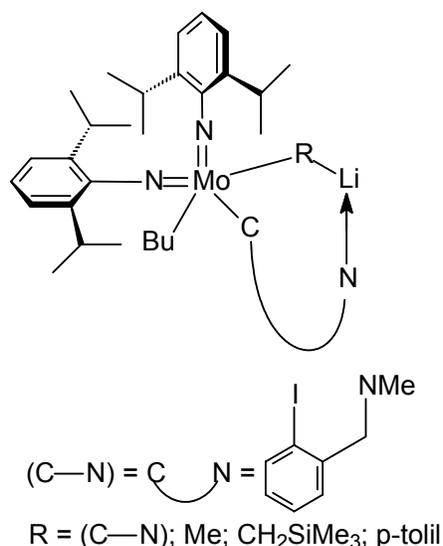
2) El metal central debe ser razonablemente afin al halógeno.

3) La esfera de coordinación del metal central debe ser expandible.

4) El ligando debe acomplejar al metal fuertemente.

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

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



**Figura 1.25.-** Complejos de molibdato (V) usados como catalizadores para ATRP.

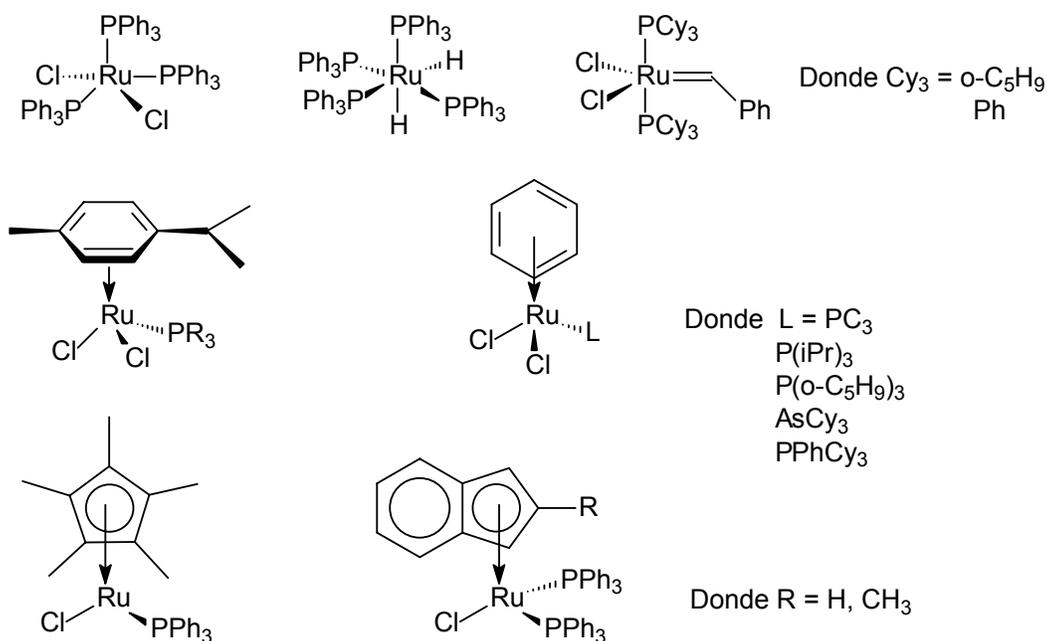
Se ha sugerido que derivados de cromo pueden actuar como catalizadores ATRP pero no hay evidencias para un proceso radicalico. Podría haber sido para un proceso de polimerización aniónica o de coordinación.

2) *Grupo 7: Renio:* El renio pertenece al grupo 7 y muestra características de ambos: tanto de los primeros, como de los últimos metales de transición. Recientemente el iododioxobis(trifenilfosfina) de renio (V)  $[\text{ReO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en presencia de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , fue reportado como un catalizador efectivo para polimerización controlada de estireno<sup>110</sup>.

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

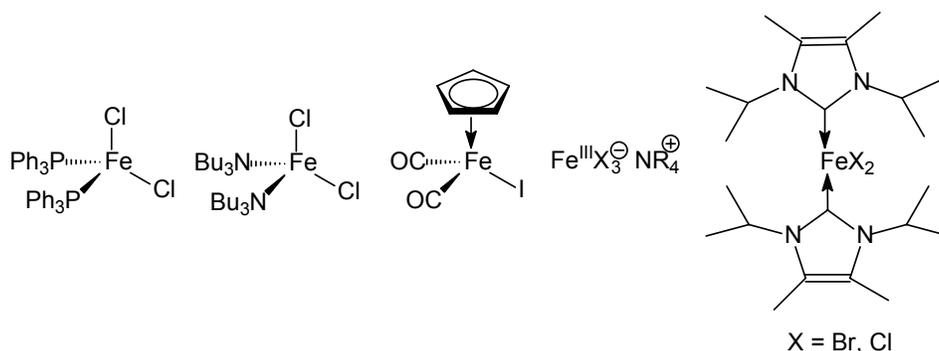
a) *Rutenio:* La polimerización de MMA vía ATRP catalizada por rutenio fue el primer ejemplo de polimerización radicalica controlada reportada por Sawamoto *et. al.* en 1995.<sup>4</sup> La polimerización fue llevada a cabo usando  $\text{CCl}_4$  como iniciador,  $\text{RuCl}_2$  acomplejado con tres equivalentes de  $\text{PPh}_3$  como catalizador, y un ácido de Lewis como metilaluminio bis (2,6-di-*tert*-butilfenoxido) como activador, en tolueno al 75-80 % volumen y a 60°C.

Algunos de los catalizadores empleados se muestran a continuación (Figura 1.26).



**Figura 1.26.-** Complejos de rutenio utilizados como catalizadores en ATRP<sup>80</sup>.

b) *Hierro*: El hierro también ha sido usado para catalizar sistemas ATRP, *p.ej.* se ha utilizado el complejo de hierro [FeCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y CCl<sub>4</sub> como iniciador, para la polimerización de MMA en tolueno a 80°C<sup>104</sup>. Algunos otros catalizadores se muestran abajo (Figura 1.27).



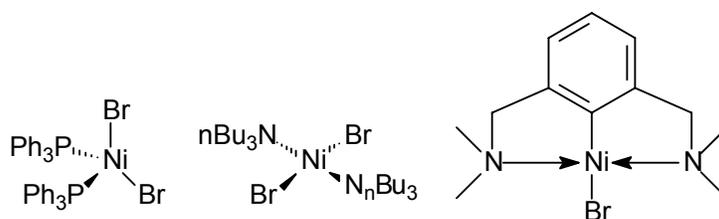
**Figura 1.27.-** Complejos de hierro utilizados como catalizadores en ATRP.

4) *Grupo 9: Rodio*: El rodio pertenece al grupo 9 de los metales de transición. El catalizador de Wilkinson, RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, el cual ha encontrado

amplia aplicación como catalizador en hidrogenación homogénea en química orgánica, se ha empleado también en la ATRP de estireno con cloruro de sulfonilo como iniciador<sup>111-113</sup>.

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

a) *Níquel*: Uno de los primeros acercamientos para el uso de níquel fue hacia el uso de Ni(0) hecho por Otsu, con una eficiencia de iniciación muy baja<sup>113</sup>. Posteriormente, uno de los catalizadores más reactivos para ATRA fue Ni{o,o'-(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}X (denotado como Ni(NCN)Br, pero inicialmente falló para ATRP de estireno debido a su inestabilidad a altas temperaturas, pero a temperaturas bajas como 80°C, fue exitosamente aplicado para controlar la polimerización de MMA. Algunos de los catalizadores usados para ATRP se muestran a continuación (Figura 1.28).

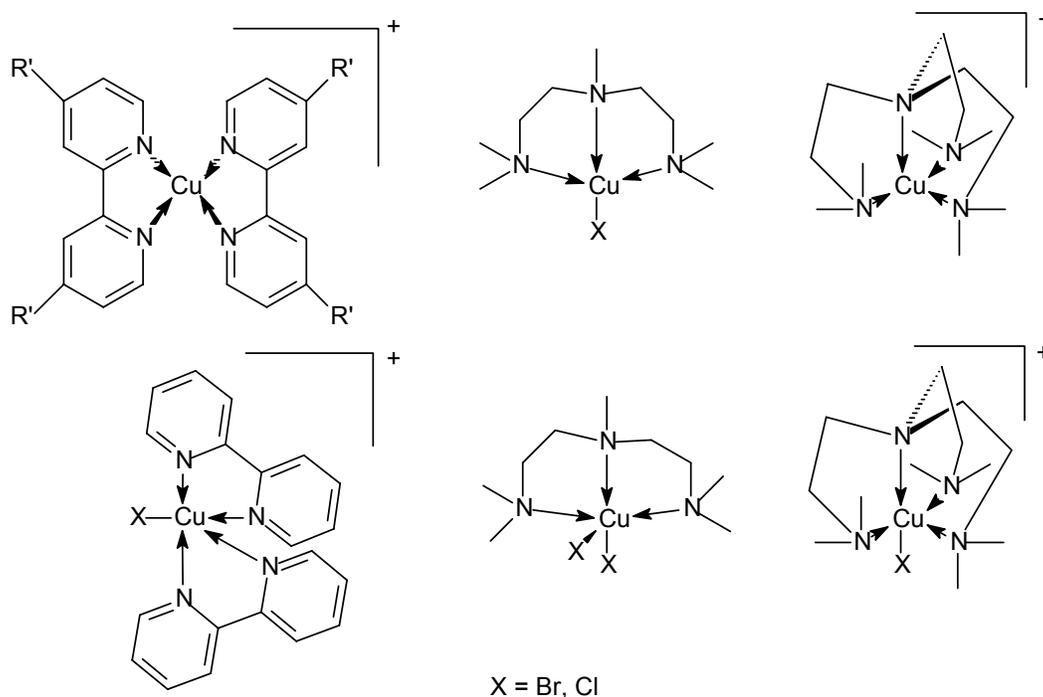


**Figura 1.28.-** Complejos de níquel utilizados como catalizadores en ATRP

b) *Paladio*: El paladio ha sido usado para catalizar sistemas ATRP de MMA, *p.ej.* MMA ha sido sintetizado usando Pd(OAc)<sub>2</sub> acomplexado con PPh<sub>3</sub> como catalizador y CCl<sub>4</sub> como iniciador, en tolueno al 63 % volumen a 70°C<sup>105</sup>.

6) *Grupo 11: Cobre*: Los catalizadores de cobre son superiores en ATRP a los otros en términos de versatilidad y costos. Estirenos, acrilatos,

metacrilatos y acrilonitrilo, han sido exitosamente polimerizados por ATRP mediados por cobre<sup>92,93</sup>. El primer sistema ATRP basado en complejos de cobre fue reportado en 1995<sup>5,90</sup>. Desde entonces ha obtenido un gran auge; algunos de los catalizadores de cobre usados actualmente se muestran a continuación (Figura 1.29).



**Figura 1.29.-** Algunos complejos de cobre utilizados como catalizadores en ATRP

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

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

Uno de los sistemas ATRP ampliamente estudiado es el mediado por complejos de cobre. Los catalizadores de cobre son superiores en ATRP en términos de versatilidad y costos comparados con otros complejos de metal de transición. En una búsqueda en la base de datos SciFinder Scholar se encontró

que más del 80% de las publicaciones de ATRP emplean sistemas basados en cobre.

Una gran variedad de monómeros vinílicos han sido exitosamente polimerizados usando sistemas ATRP mediados por complejos de cobre<sup>90</sup>, algunos de los complejos de cobre usados en la polimerización monómeros vinílicos ya han sido mostrados (Figura 1.29).

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

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

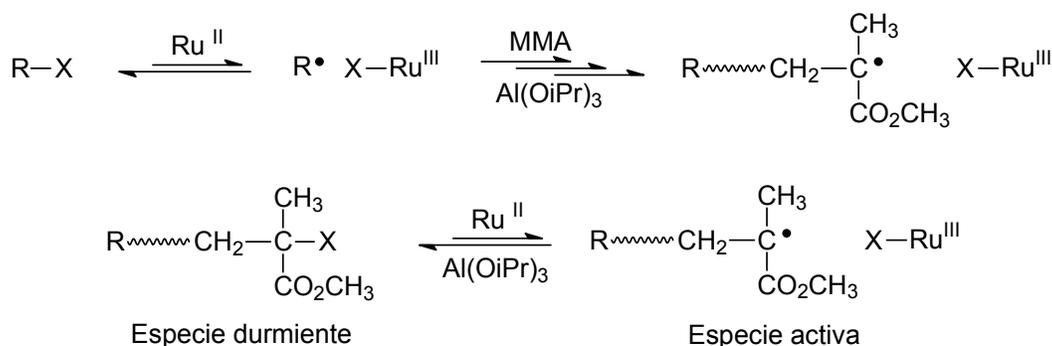
Uno de los primeros complejos de rutenio que demostraron que conducían a una polimerización controlada fue el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ .<sup>4,97</sup> La polimerización fue llevada a cabo usando tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) como iniciador y adicionalmente fue utilizado un ácido de Lewis:  $[\text{MeAl}(\text{ODBP})_2]$  (ODBP: 2,6-di-*tert*-butilfenoxido) como activador. La reacción se realizó a 60 °C usando tolueno como disolvente. En ausencia del ácido de Lewis no fue observada la polimerización.

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

Polimerizaciones más controladas fueron obtenidas usando  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]/\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  y  $\alpha$ -haloésteres (por ejemplo 2-bromo isobutirato de

etilo) como iniciador. Este sistema catalítico dio muy estrechas polidispersidades ( $M_w/M_n < 1.1$ ) y pesos moleculares controlados con precisión.

En general, Sawamoto y colaboradores proponen que estos sistemas de polimerización radical viviente proceden vía el rompimiento homolítico y reversible del enlace carbono-halógeno (del iniciador), causado por los complejos de rutenio, el cual actúa como un portador de el átomo de halógeno en un proceso redox reversible.<sup>4,97,98</sup> Esto se lleva a cabo en presencia de compuestos de aluminio como se observa en la (Figura 1.30).



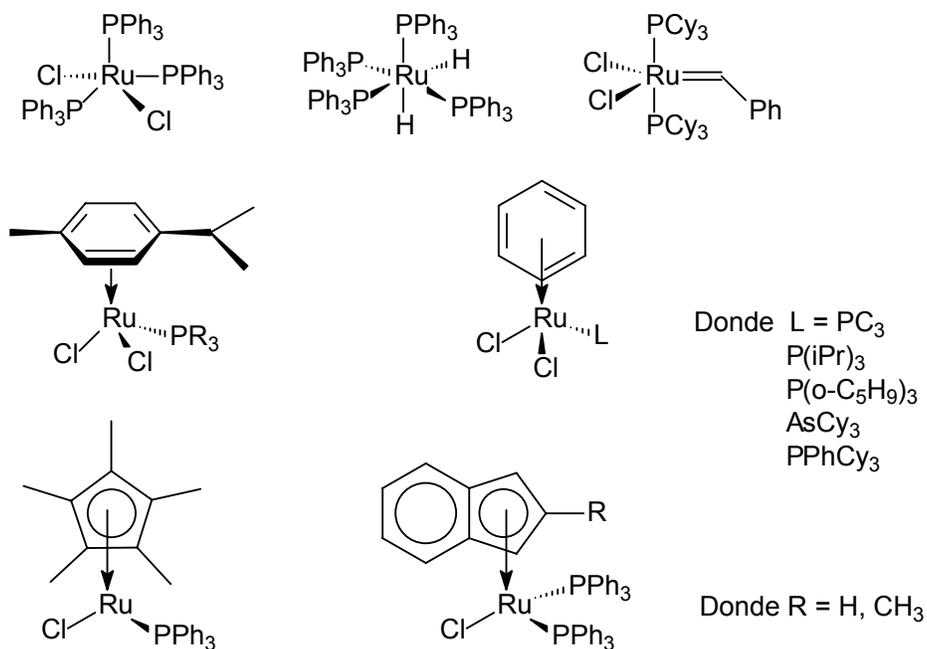
**Figura 1.30.-** Mecanismo propuesto para ATRP de metacrilato de metilo causado por complejos de rutenio (II).

Según los estudios mecanísticos detallados de las reacciones ATRP, el paso clave implica la formación de un radical intermedio transitorio y un centro paramagnético, Ru(III). Se ha propuesto que el radical reactivo sea confinado dentro de la esfera de coordinación de la especie de rutenio (III). Sin embargo, la caracterización de la especie de rutenio (III) en disolución o en el estado sólido ha resultado ser difícil.<sup>97,98</sup>

Posteriormente, F. Simal y colaboradores<sup>100</sup> reportaron la actividad catalítica en ATRP de nuevos catalizadores basados en rutenio del tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})(\text{PR}_3)]$ , donde  $\text{PR}_3$ :  $\text{PPhCy}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$  (Cy: ciclohexilo; p-cimeno: 4-isopropil tolueno) en ausencia de ácidos de Lewis<sup>7,97</sup>. El metacrilato de metilo fue elegido como sustrato modelo, usando como iniciador el 2-bromo-2-metilpropionato de etilo en presencia de varios complejos  $[\text{RuCl}_2(\text{p-}$

cimeno)(PR<sub>3</sub>)] a 85 °C. Los cuales presentan alta actividad catalítica y alto control en los procesos de polimerización, con polidispersidades de 1.1.

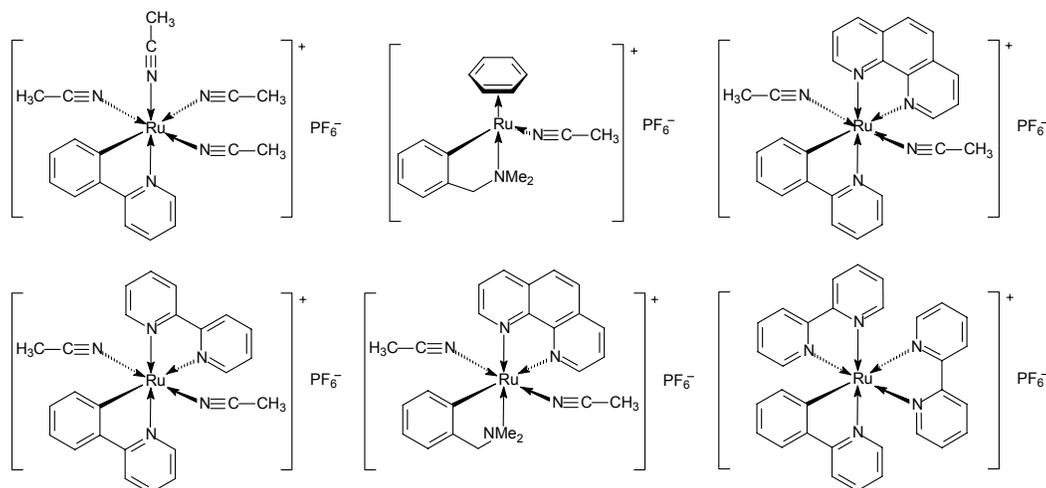
A continuación en la (Figura 1.31) se muestran algunos complejos de rutenio (II) usados como catalizadores.



**Figura 1.31.-** Complejos de rutenio usados como catalizadores en procesos ATRP.

Recientemente en el Instituto de Química en colaboración con el Instituto de Investigaciones de Materiales, ambos de la UNAM, se desarrolló un nuevo método de síntesis de complejos ciclometalados de rutenio (II).<sup>56,57</sup> Estos complejos muestran potenciales redox bajos. Resultados preliminares de polimerización usando algunos de estos complejos con estireno y metacrilato de metilo han confirmado su eficiencia, lo cual nos da esperanza de que estos tipos de complejos pueden ser usados como catalizadores en procesos ATRP; pero, para desarrollar un sistema de iniciación de alta efectividad con base en estos complejos de rutenio (II), es necesario entender el mecanismo de reacción de los complejos.

En la (Figura 1.32) se muestran algunos de estos complejos ciclometalados de rutenio (II) que han sido sintetizados.



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

## Capítulo 2.- Objetivos e Hipótesis.

### 2.1 Objetivo General

Polimerizar el estireno 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)  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})_2]^+\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bipy})_2]^+\text{PF}_6^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{Me}_2\text{bpy})_2]^+\text{PF}_6^-$  y  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{t-Bu}_2\text{bpy})_2]^+\text{PF}_6^-$ .

#### 2.1.1 Objetivos Particulares

- Síntesis y purificación de los nuevos complejos de rutenio (II). Utilización de estos complejos de rutenio como catalizador (controlador) para ATRP de estireno y metacrilato de metilo.
- Optimización de las condiciones de reacción, como temperatura y tipo de iniciador.
- Realizar un estudio cinético del proceso de polimerización. De esta manera se espera proponer un mecanismo de iniciación para estos catalizadores, ya que hasta ahora se desconoce.
- Determinar la función del isopropóxido de aluminio en la polimerización radicalica controlada, para estos catalizadores.
- Realizar un estudio de reactividad de los catalizadores y relacionarlo con su estructura y propiedades.

## 2.2 Hipótesis

Los complejos de rutenio (II) se han utilizado como controladores para la polimerización radicalica tanto de estireno como de monómeros acrílicos, logrando controlar bien tanto la estructura como la polidispersidad de los polímeros obtenidos.

Recientemente se logró desarrollar un nuevo método de síntesis de complejos ciclometalados de rutenio (II) con ligantes bidentados altamente estables. El método desarrollado permite modificar con una facilidad relativa los complejos de manera que se pueda hacer un estudio comparativo de sus actividades catalíticas y sus propiedades electroquímicas, esto debido a que para los complejos de cobre (I), a menor potencial redox, mayor actividad catalítica. Con base en lo anterior, se emplearan los complejos de rutenio (II) desarrollados, como catalizadores para polimerización radicalica de estireno. Se espera obtener homopolímeros con peso molecular y polidispersidad controlada, así mismo, se espera que la actividad catalítica dependa de las propiedades electroquímicas.

Para desarrollar un sistema catalítico de alta efectividad con base en estos complejos de rutenio (II), es necesario entender el mecanismo de iniciación, ya que la iniciación es el paso fundamental para controlar este tipo de polimerización. Debido a que los catalizadores empleados tienen su esfera de coordinación llena, se propone que el mecanismo se base en la liberación total o parcial de alguno de los ligantes bidentados para poder aceptar el halógeno del iniciador.

## Capítulo 3.- Desarrollo Experimental.

### 3.1 Reactivos

Los monómeros de estireno 99% (St) y metacrilato de metilo 99% (MMA) fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co., antes de su uso fueron lavados tres veces con una solución de agua tridestilada e hidróxido de sodio (NaOH) al 1% en peso para remover el inhibidor, posteriormente se pasaron a través de una columna de alúmina neutra.

Los reactivos necesarios para la preparación de los catalizadores como el tricloruro de rutenio trihidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (99%) se compró en Stream Chemicals y se utilizó sin previa purificación. Los reactivos 1,4-ciclohexadieno (97%), 2-fenilpiridina (98%), etanol (99%), hexafluorofosfato de potasio ( $\text{KPF}_6$ ) (98%), hidróxido de sodio (98%), 1,10-fenantrolina (99%), 2,2'-bipiridina (98%), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (95%), 4,4'-di *t*-butil-2,2'-bipiridina (97%), se compraron en Aldrich Chemical Co. y fueron utilizados sin previa purificación.

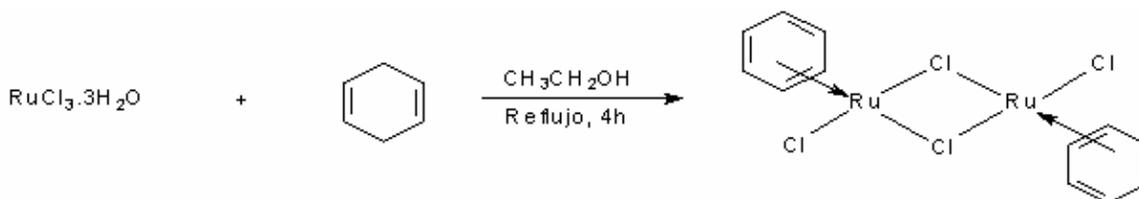
Los reactivos usados como iniciadores, etil-2-bromoisobutirato (EBiB) 98% y 2-bromoetilbenceno (PEB) 97% y el aditivo isopropóxido de aluminio ( $\text{AlOiPr}_3$ ) 99.9+% se adquirieron en Aldrich Chemical Co y se usaron como se recibieron. Estos reactivos son guardados en una caja de vidrio libre de oxígeno.

Los disolventes utilizados diclorometano, acetonitrilo y tetrahidrofurano son grado HPLC; el anisol (99%), acetona, etanol y dietil éter son grado analítico. Todos fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co. Todos los disolventes se secaron pasándolos a través de una columna de alúmina lavada y seca. Posteriormente se almacenaron bajo atmósfera inerte.

### 3.2 Síntesis de Catalizadores

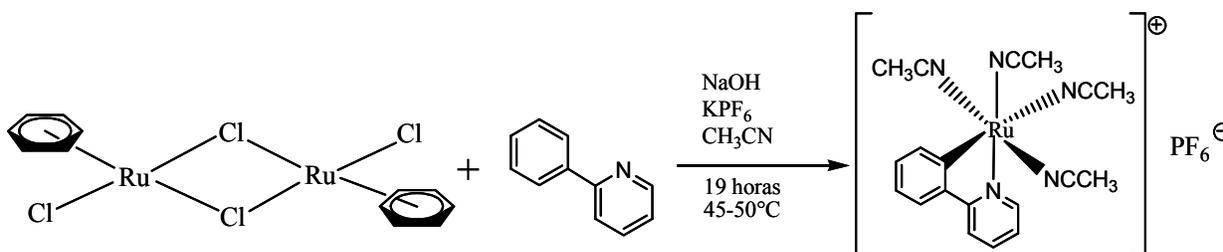
Los cuatro catalizadores utilizados,  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$  (**1**),  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$  (**2**),  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$  (**3**) y  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{t-Bu}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$  (**4**) se sintetizaron de acuerdo a los procesos descritos a continuación.

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



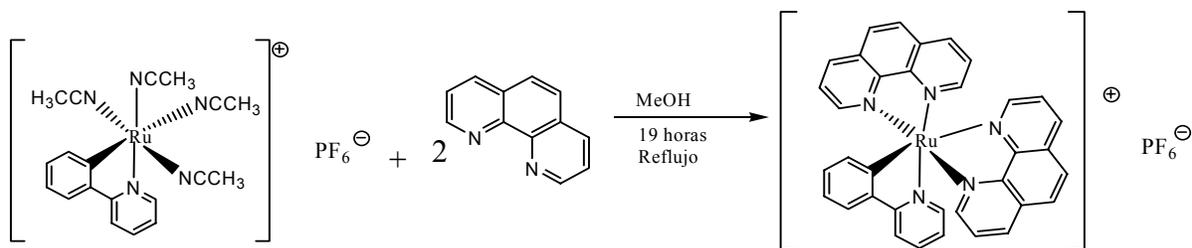
El dímero de rutenio fue preparado de acuerdo a lo reportado en la literatura, la cual fue como sigue: en un matraz de bola con barra magnética se disuelven (2 g, 9.6 mmol) de triclorigenio hidratado,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en (100 ml) de etanol, se obtiene una solución café oscuro, 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  $40^\circ\text{C}$ . Se observa un precipitado café rojizo, 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 rojizo con un rendimiento del 60%.

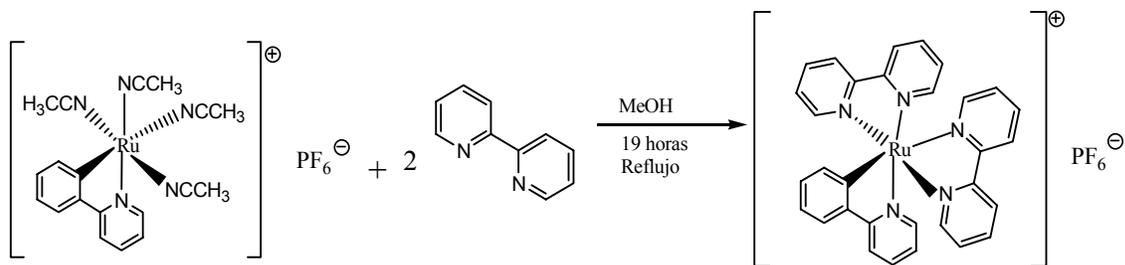
#### 3.2.2 Preparación del complejo $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ .



Se purga un tubo de Schlenk, se agrega bajo atmósfera de N<sub>2</sub> el dímero de rutenio (2 g, 4 mmol), NaOH (0.32g, 8 mmol) y KPF<sub>6</sub> (1.45g, 8 mmol), los sólidos se purgaron tres veces, posteriormente se restablece la atmósfera de N<sub>2</sub> y se le agrega 2-fenilpiridina (1.42 ml, 10 mmol) y 50 ml de CH<sub>3</sub>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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, recuperándose una fracción amarilla. La fracción se recupera en un tubo de Schlenk seco y limpio bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. 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 N<sub>2</sub>. El sólido amarillo se disuelve en 10 ml de una mezcla 1:1 de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN. Sobre esta disolución se agrega lentamente, inyectando sobre las paredes del tubo de Schlenk 15 ml de una mezcla de dietiléter y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, de manera que se forme una segunda fase. Finalmente se satura con 60 ml de dietiléter 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 dietiléter y se secan con ayuda del vacío. Se obtienen 3.38g (rendimiento 75%) de producto.

### 3.2.3 Preparación de los complejos [Ru(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-py)(phen)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (1), [Ru(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-py)(bipy)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (2), [Ru(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-py)(Me<sub>2</sub>-bipy)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (3) y [Ru(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-py)(t-Bu<sub>2</sub>-bipy)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (4)





En un tubo de Schlenk de 100 ml en agitación previamente purgado se agregan 0.20 g. (0.354 mmol) del complejo tipo  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  y 2 equivalentes de 1,10-fenantrolina (catalizador **1**), 2,2'-bipiridina (catalizador **2**), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (catalizador **3**) o 4,4'-di *t*-butil-2,2'-bipiridina (catalizador **4**) correspondiente a 0.708 mmol, se añaden 35 ml de  $\text{CH}_3\text{OH}$  anhidro, se purga nuevamente el sistema y se deja reaccionar agitando por 19 horas a reflujo a 50 °C.

Pasado el tiempo de reacción, el disolvente de la mezcla de reacción fue eliminado por vacío, y la purificación de la mezcla se realiza mediante una columna empacada de alúmina, empleando diclorometano como eluyente. Se colecta la fracción púrpura y se concentra en un tubo de Schlenk, posteriormente se procede a cristalizar el compuesto por difusión, como se indica a continuación: Se disuelve el compuesto en la mínima cantidad de diclorometano, a continuación se le agrega 5 ml de una mezcla 50/50 v/v de diclorometano/éter etílico para los compuestos **1**, **2**, **3** y diclorometano/hexano para el complejo **4**; para finalizar se agregan 30 ml de éter etílico (**1**, **2**, **3**) o hexano (**4**) según sea el caso y se deja reposar por 3 días. Los cristales púrpuras se lavan tres veces con 15 ml de éter etílico o hexano y se secan a vacío. Los cuatro catalizadores se pueden almacenar sin precauciones especiales.

### 3.2.4 Caracterización del complejo $[Ru(o-C_6H_4-2-py)(t-Bu_2-bipy)_2]PF_6$ (**4**) por medio de RMN y análisis elemental.

La caracterización de los primeros tres catalizadores ya ha sido reportada en la literatura, pero cabe señalar que el catalizador **4** es la primera vez que se sintetiza, por lo cual su estructura se determinará por resonancia magnética nuclear, en un equipo JEOL GX 300 (300.5311 MHz para  $^1H$ ) empleando como disolvente acetonitrilo deuterado ( $d_3$ -MeCN).

*Complejo  $[Ru(o-C_6H_4-2-py)(t-Bu_2-bipy)_2]PF_6$  Rendimiento 0.40g (74%).*  
Análisis Elemental Experimental: C, 59.78; H, 6.05; N, 7.51.  $^1H$  NMR ( $d_3$ -MeCN): 8.43 (d, 1H, 1.65), 8.35 (d, 1H, 1.92), 8.31 (d, 1H, 1.92), 8.30 (d, 1H, 1.92), 7.98 (d, 1H, 7.95), 7.89 (d, 1H, 6.3), 7.82 (dd, 1H, 7.15, 1.92), 7.71 (d, 1H, 5.77), 7.65 (m, 1H), 7.63 (d, 1H, 6.04), 7.55 (m, 2H), 7.43 (dd, 1H, 5.77, 1.92), 7.24-7.18 (m, 3H), 6.91 (ddd, 1H, 7.15, 5.80, 1.40), 6.85-6.77 (m, 2H), 6.40 (d, 1H, 6.6), 1.41 (s, 9H), 1.37 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.35 (s, 9H).

## 3.3 Polimerizaciones

### 3.3.1 Reactividad de mezclas de estireno-catalizador y estireno-iniciador.

Antes de llevar a cabo las polimerizaciones, se realizarán mezclas del monómero estireno y cada uno de los catalizadores; así como mezclas de estireno con cada uno de los iniciadores. Estas mezclas se llevarán a las condiciones de polimerización (100 °C) y se dejarán reaccionar por 10 hrs, esto con el fin de verificar si estos compuestos inducen la polimerización por si solos.

Las mezclas de estireno y cada uno de los catalizadores se realizaron en tubos de Schlenk, en cantidades mínimas, (2 ml de estireno). Se realizaron sin disolvente y en atmósfera inerte. Las relaciones molares se muestran en la siguiente tabla.

La nomenclatura que se usara para las tablas será la siguiente, **M** = monómero; **C** = catalizador; **I** = iniciador; **A** = Isopropóxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ );  $M_{n,\text{GPC}}$  = Peso molecular promedio número experimental;  $M_{n,\text{th}}$  = Peso molecular promedio número teórico;  $M_w/M_n$  = Polidispersidad.

**Tabla 3.1** Relaciones molares utilizadas en las mezclas estireno- catalizador.

<b>Catalizador</b>	<b>Relación molar</b> <b>M : C : I : A</b>
$[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ ( <b>1</b> )	200 : 1 : 0 : 0
$[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$ ( <b>2</b> )	200 : 1 : 0 : 0
$[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$ ( <b>3</b> )	200 : 1 : 0 : 0
$[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{t-Bu}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$ ( <b>4</b> )	200 : 1 : 0 : 0

**Tabla 3.2** Relaciones molares utilizadas en las mezclas estireno- iniciador.

<b>Iniciador</b>	<b>Relación molar</b> <b>M : C : I : A</b>
EBiB	200 : 0 : 1 : 0
PEB	200 : 0 : 1 : 0

El procedimiento fue como sigue: en un tubo de Schlenk previamente purgado con gas inerte; se agregó la cantidad correspondientes de catalizador; posteriormente con ayuda de jeringas se agregó el monómero; luego se agitó durante 2-3 minutos a temperatura ambiente para disolver el catalizador; después se puso a reaccionar a  $100^\circ\text{C}$  durante 10 hrs con agitación. Transcurrido el tiempo, se quitó la reacción y se determinó la conversión por cromatografía de gases.

### 3.3.2 Polimerización de estireno usando TEMPO como inhibidor.

Con el objetivo de verificar si el mecanismo de polimerización en las reacciones que se realizarán es vía radicales libres, se llevó a cabo este experimento, en el que se utiliza una relación molar típica (M : C : I : A, 200 : 1 : 1 : 0), de las reacciones de polimerización. Sin embargo, en este caso también se agregó un exceso TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) a la reacción, como trampa para radicales, entonces, se desea observar si hay o no polimerización. Para estas reacciones se usó estireno como monómero, el catalizador **1** y como iniciador se utilizó EBiB.

El procedimiento de la primera reacción fue como sigue: en un tubo de Schlenk previamente purgado con gas inerte, se agregaron las cantidades correspondientes de catalizador y de TEMPO; posteriormente se agregó el monómero. Luego de agregarlos, y que la mezcla de reacción quedó bajo atmósfera inerte, ésta se agitó durante 2-3 minutos a temperatura ambiente para disolver el catalizador y el TEMPO, se agregó el iniciador. Después se puso a reaccionar a 100° C, durante 6 h con agitación. Transcurrido ese tiempo, se detuvo la reacción y se determinó la conversión por cromatografía de gases. Para la segunda reacción se utilizó la siguiente metodología; en un tubo de Schlenk previamente purgado con gas inerte, se agregaron las cantidades correspondientes de catalizador y monómero. Luego de agregarlos, y que la mezcla de reacción quedó bajo atmósfera inerte, se agitó durante 2-3 minutos a temperatura ambiente para disolver el catalizador y se le agregó el iniciador. Después se puso a reaccionar a 100° C, durante 3 h con agitación. Transcurrido ese tiempo, se tomó una muestra para determinar la conversión por cromatografía de gases. Inmediatamente después se agregó un exceso de 5 equivalentes de TEMPO a la mezcla y se dejó reaccionar por 3 horas más. Transcurrido el tiempo se quitó la reacción y se determinó la conversión por cromatografía de gases. Los resultados se muestran y discuten en el capítulo 4.

### 3.3.3 Síntesis de poliestireno en masa utilizando $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ (1), $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$ (2) como catalizadores.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en masa para los catalizadores  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$  (1) y  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$  (2), bajo atmósfera de nitrógeno a 100 °C. En una polimerización típica se pesa el complejo metálico y el isopropóxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ ), posteriormente se colocan en el fondo de un matraz con flujo constante de nitrógeno. A continuación se introdujo el monómero al matraz por medio de una jeringa, y se agrega decano como estándar interno. La mezcla de reacción fue homogenizada por medio de agitación magnética por 10 min a temperatura ambiente. Se toma una muestra cero como referencia para monitorear el avance de la reacción. Finalmente se adiciona el iniciador, se deja agitar la mezcla 5 min y después el matraz se sumerge en un baño de aceite previamente estabilizado a 100 °C. Se tomaron muestras por medio de una jeringa a diferentes tiempos previamente establecidos para monitorear el progreso de la reacción por medio de cromatografía de gases. Las muestras son diluidas en THF grado HPLC, y purificadas haciéndolas pasar por una columna de Florosil 60-100 para remover el catalizador y determinar su peso molecular y distribución por medio de GPC.

Los experimentos fueron realizados con las siguientes relaciones molares  $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0/[\text{C}]_0/[\text{A}]_0 = 200/1/1/1$  (8.7 M/ 43.5 mM/ 43.5 mM/ 43.5 mM); con o sin isopropóxido de aluminio y usando etil-2-bromoisobutirato (EBiB) y 1-bromoetilbenceno (PEB) como iniciadores. Tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Relaciones molares para la síntesis en masa de poliestireno usando los catalizadores 1 y 2.

<b>Catalizador</b>	<b>Iniciador</b>	<b>Relación molar M : C : I : A</b>
1	EBiB	200 : 1 : 1 : 1
1	EBiB	200 : 1 : 1 : 0
1	PEB	200 : 1 : 1 : 1
1	PEB	200 : 1 : 1 : 0
2	EBiB	200 : 1 : 1 : 1
2	EBiB	200 : 1 : 1 : 0
2	PEB	200 : 1 : 1 : 1
2	PEB	200 : 1 : 1 : 0

**3.3.4 Síntesis de poliestireno en solución utilizando [Ru(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-py)(phen)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (1), [Ru(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-py)(bipy)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (2), [Ru(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-py)(Me<sub>2</sub>-bipy)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (3) y [Ru(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-py)(t-Bu<sub>2</sub>-bipy)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (4) como catalizadores.**

Para estas reacciones se utilizó anisol como disolvente 50/50 v/v. El procedimiento fue similar al de las polimerizaciones en masa, pero al momento de agregar el monómero también se adiciona el disolvente. La reacción se llevo a cabo a 100 °C en atmósfera de nitrógeno y sin el uso de isopropóxido de aluminio, se tomaron muestras por medio de una jeringa a diferentes tiempos previamente establecidos para monitorear el progreso de la reacción por medio de cromatografía de gases. Las muestras fueron diluidas en THF grado HPLC, y purificadas haciéndolas pasar por una columna de Florosil 60-100 para eliminar el catalizador y determinar su peso molecular y distribución por medio de GPC.

**Tabla 3.4** Relaciones molares para la síntesis en solución de poliestireno

<b>Catalizador</b>	<b>Iniciador</b>	<b>Relación molar M : C : I : A</b>
1	EBiB	200 : 1 : 1 : 0
2	EBiB	200 : 1 : 1 : 0
3	EBiB	200 : 1 : 1 : 0
4	EBiB	200 : 1 : 1 : 0

### 3.3.5 Influencia de la Concentración del Catalizador y del $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$

El procedimiento fue el mismo que para las reacciones anteriores, por lo que sólo se mostrará la tabla con las relaciones molares que se utilizaran.

**Tabla 3.5** Relaciones molares para la síntesis en masa de poliestireno variando concentración de catalizador y aluminio

<b>Catalizador</b>	<b>Iniciador</b>	<b>Relación molar M : C : I : A</b>
1	EBiB	200 : 1 : 1 : 1
1	EBiB	200 : 1 : 1 : 4
1	EBiB	200 : 1 : 1 : 0
1	EBiB	200 : 1 : 1 : 0
1	EBiB	200 : 0.5 : 1 : 0
1	EBiB	200 : 0.1 : 1 : 0

### 3.3.6 Influencia de la adición de ligantes libres.

Se realizó esta serie de experimentos para tratar de dilucidar el mecanismo de reacción por el cual se llevan a cabo estas polimerizaciones, basándonos en el hecho de que durante la polimerización se debe generar un sitio vacante en el catalizador para el halógeno, el cual puede ser ocupado por el ligante agregado en exceso. El procedimiento es básicamente el mismo que para la polimerización en masa, pero a la mezcla de reacción se le agregó un exceso de dos equivalentes de diferentes ligantes como 2-fenilpiridina (phpy), 1,10-fenantrolina (phen), 2-2'-bipiridina (bipy) y trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>). A continuación se presenta una tabla con las relaciones molares que se utilizaron. Se empleó el catalizador **1** y EBiB como iniciador.

**Tabla 3.6** Relaciones molares para la síntesis de poliestireno con exceso de ligante

<b>Ligante en exceso (L)</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Iniciador</b>	<b>Relación molar M : C : I : L</b>
---	1	EBiB	200 : 1 : 1 : 0
phen	1	EBiB	200 : 1 : 1 : 2
phpy	1	EBiB	200 : 1 : 1 : 2
bpy	1	EBiB	200 : 1 : 1 : 2
PPh <sub>3</sub>	1	EBiB	200 : 1 : 1 : 1.4

## **3.4 Análisis y Caracterización**

### **3.4.1 Caracterización del poliestireno obtenido**

#### **3.4.1.1 Determinación de la conversión mediante cromatografía de gases**

La determinación de la conversión de monómero a polímero mediante cromatografía de gases consiste de lo siguiente: al sistema de polimerización se le agrega un estándar (decano). Se homogeniza la mezcla y se toma una muestra cero para conocer las concentraciones iniciales de monómero y estándar, y se da inicio a la polimerización durante la cual se toman pequeñas muestras a intervalos de tiempos determinados. Las muestras se diluyen en THF y son inyectadas en el cromatógrafo de gases. La conversión se obtiene de la comparación de la relación monómero-estándar al tiempo cero, con las relaciones a diferentes tiempos, y de esta manera se puede medir la cantidad de monómero que ha reaccionado.

El equipo que se usó para nuestras muestras es Shimadzu GC-2010 equipado con una columna capilar RESTEK stabilwax (30m, 0.53 mm ID, 0.5 mdf), y detector de ionización de flama (FID). 13.0 mM *n*-decano se usaron como estándar interno. Las condiciones de análisis: temperatura de inyección, 220 °C; rampa de temperatura, 4 min. 40 °C, 15 °C/min hasta 220 °C, 2 min 220 °C.

#### **3.4.1.2 Determinación del peso molecular y su distribución mediante cromatografía de permeación en gel (GPC)**

Estos análisis se realizaron únicamente a los polímeros sintetizados. Se llevaron a cabo en un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separación Module, cuenta con un detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, con desgasificador en línea y un banco de dos columnas Waters HPLC: HSPgel HR MB-L con intervalo de  $M_w$  de  $5 \times 10^2$  a  $7 \times 10^5$  y HSPgel HR MB-M con  $M_w$  de  $1 \times 10^3$  a  $4 \times 10^6$ . Se usó THF como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 ml/min, y una

temperatura de 35 °C. Se realizó una curva de calibración a las condiciones anteriormente descritas, utilizando estándares de poliestireno.

#### **3.4.1.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)**

La RMN se utilizó para hacer un estudio de grupos terminales al poliestireno obtenido; para esto se empleó un equipo Bruker Avance 400 con una sonda BBI 400 multinuclear de 5 mm, utilizando cloroformo deuterado como disolvente. Las asignaciones se hicieron usando el software, ChemWindoW®, software de Biorad Laboratories, y ChemDraw Ultra®, software de ChemOffice 2002.

#### **3.4.2 Voltamperometría Cíclica (CV)**

Esta técnica fue usada para determinar los potenciales redox de los catalizadores empleados. Se utilizó un potenciostato-galvanostato con interfaz-PC AUTOLAB PGSTAT 12. Se usó un juego de tres electrodos, un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de Ag/AgCl como referencia y un electrodo auxiliar de Pt. Antes de cada medición, el electrodo de trabajo fue pulido con una pasta de diamante y enjuagado con acetona y agua destilada. Las mediciones se realizaron en una solución de 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en acetonitrilo. La concentración de los complejos se mantuvo en 10<sup>-3</sup> M en todas las corridas.

#### **3.4.3 Espectroscopia de UV-vis**

Se uso UV-vis para monitorear los cambios de la reacción durante la polimerización, esto se realizó con un espectrómetro Cary 400 UV/vis (Varian). Se prepararon varias soluciones de los complejos en anisol con concentraciones entre 0.20 – 0.22 mM. Para obtener un nivel similar de absorción, se tomaron alícuotas de 10 µl de la mezcla de reacción con composición [M]<sub>0</sub>/[C]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub> = 200/1/1 en masa y se diluyeron en 2 ml de anisol.

#### **3.4.4 Cromatografía de gases para la determinación de consumo de iniciadores.**

El equipo que se utilizó para estas mediciones fue el mismo que usamos para la determinación de conversión; Shimadzu GC-2010 equipado con una columna capilar RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm ID, 0.5  $\mu$ m), y detector de ionización de flama (FID). 13.0 mM *n*-decano se usan como estándar interno. Las condiciones de análisis: temperatura de inyección, 220 °C; rampa de temperatura, 4 min a 40 °C, 15 °C/min hasta 220 °C, 2 a min 220 °C.

Se prepararon cuatro mezclas de reacción con concentraciones (M:C:I:A = 20:1:1:1 y 20:1:1:0) y se agregó decano como estándar interno. Se uso el catalizador **1** y los iniciadores EBiB y PEB con y sin Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>; se tomó una muestra cero y después se calentó cada mezcla a 100 °C. Se tomaron muestras a los 5, 15 y 30 min para determinar como se consumía cada iniciador.

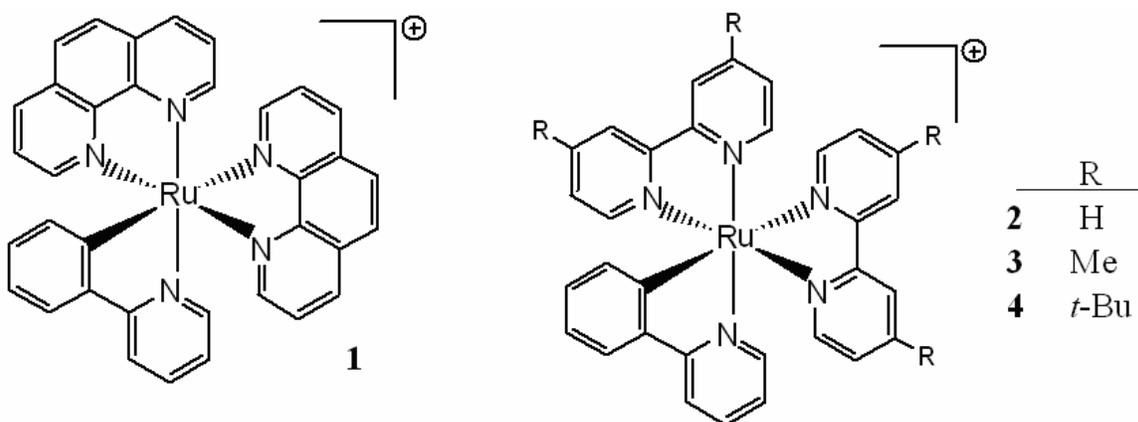
## Capítulo 4.- Resultados y Análisis

### 4.1 Síntesis de Catalizadores

En este trabajo se sintetizaron cuatro catalizadores  $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$  (**1**),  $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$  (**2**),  $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$  (**3**) y  $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$  (**4**). Estos catalizadores (**1-3**) fueron sintetizados y caracterizados de acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>52,53,56</sup>. El catalizador **4** es la primera vez que se sintetiza, por lo cual se determinó su estructura por resonancia magnética nuclear. (Ver Anexo)

*Complejo*  $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$  Rendimiento 0.40g (74%).  
Análisis Elemental Experimental: C, 59.78; H, 6.05; N, 7.51.  $^1\text{H}$  NMR ( $d_3\text{-MeCN}$ ): 8.43 (d, 1H, 1.65), 8.35 (d, 1H, 1.92), 8.31 (d, 1H, 1.92), 8.30 (d, 1H, 1.92), 7.98 (d, 1H, 7.95), 7.89 (d, 1H, 6.3), 7.82 (dd, 1H, 7.15, 1.92), 7.71 (d, 1H, 5.77), 7.65 (m, 1H), 7.63 (d, 1H, 6.04), 7.55 (m, 2H), 7.43 (dd, 1H, 5.77, 1.92), 7.24-7.18 (m, 3H), 6.91 (ddd, 1H, 7.15, 5.80, 1.40), 6.85-6.77 (m, 2H), 6.40 (d, 1H, 6.6), 1.41 (s, 9H), 1.37 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.35 (s, 9H).

Ninguno de ellos ha sido usado previamente para controlar polimerizaciones. Los cuatro catalizadores tienen estructuras similares de  $18 e^-$ , y la única diferencia son los ligantes diimina que tienen (Figura 4.1). Al pasar de la fenantrolina (phen) (**1**) a la bipyridina (bipy) (**2**), y así sucesivamente hasta el di-*t*-butil-bipyridina (*t*-Bu<sub>2</sub>bipy) (**4**) el complejo se hace más voluminoso.



**Figura 4.1** Catalizadores de Rutenio (II) con ligantes bidentados

Estos complejos presentan una esfera de coordinación completa; por lo que, para poder aceptar el halógeno del iniciador para producir los radicales (Figura 4.2), es necesario que salga uno o varios de los ligantes. Debido a que poseen una estructura similar podemos comparar su desempeño como catalizadores a partir de su potencial redox y el volumen de sus ligantes. Como se verá más adelante, estos compuestos se encuentran entre los más estables para ATRP, y se pueden almacenar al aire a temperatura ambiente.

#### 4.1.1 Voltamperometría cíclica de los Catalizadores

Como se ha mencionado previamente, la reacción de iniciación es una reacción fundamental en ATRP así como el equilibrio entre las especies activas y durmientes (Figura 4.2). Matyjaszewski<sup>25</sup> y su grupo han propuesto un mecanismo de iniciación donde el potencial redox del complejo es fundamental, donde a menor potencial redox mayor actividad catalítica. Esto debido a que, entre más bajo sea este potencial, es más fácil acceder al estado oxidado del complejo.

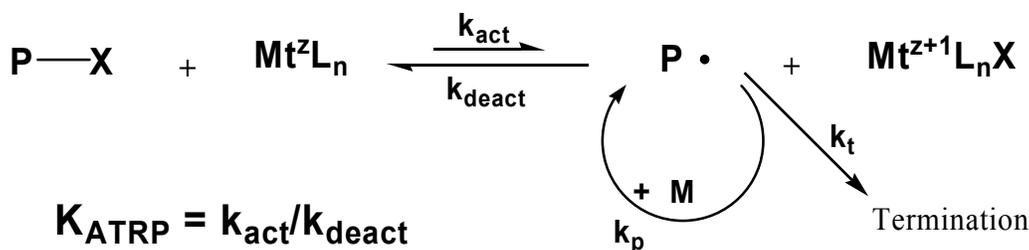


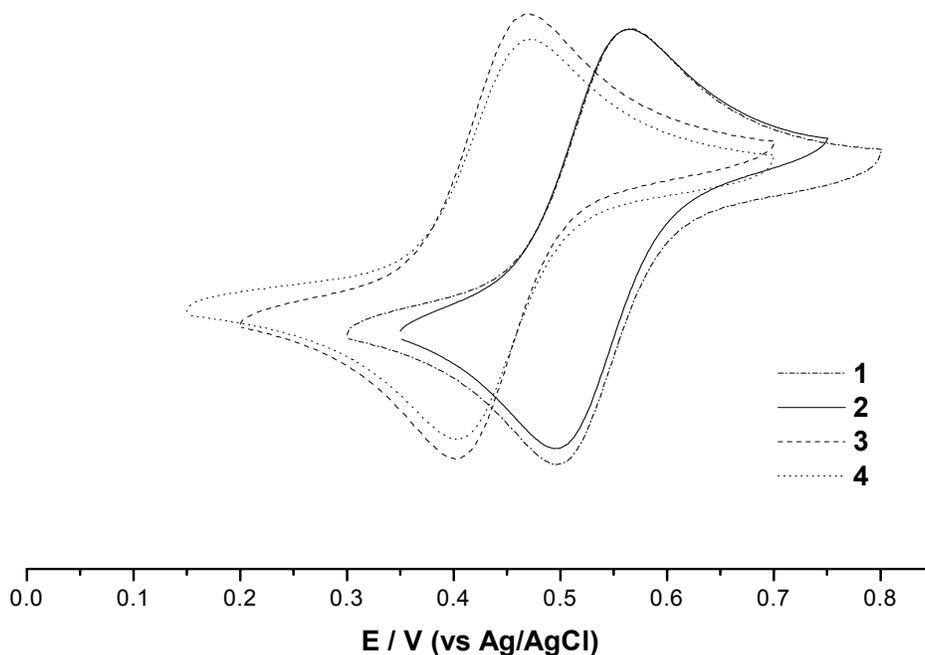
Figura 4.2 Esquema de reacción ATRP

Debido a la importancia del potencial redox y a que no existe información acerca de la relación de éste con la actividad catalítica para los complejos ciclometalados de rutenio se llevaron a cabo pruebas de voltamperometría cíclica cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Voltamperometría cíclica para los cuatro complejos, vs. Ag/AgCl in MeCN, 25° C, 0.1 M (*n*-Bu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, velocidad 0.1 V s<sup>-1</sup>.

Complejo	E <sub>pa</sub> , mV	E <sub>pc</sub> , mV	E <sub>1/2</sub> , mV	ΔE <sub>p</sub> , mV
1	496	565	530	69
2	494	565	529	71
3	402	471	436	69
4	403	475	439	72

Los potenciales redox de **1** y **2** son casi idénticos (543 y 540 mV). Los grupos electrodonadores de los ligantes *t*-Bu<sub>2</sub>bipy (**4**) y Me<sub>2</sub>bipy (**3**) reducen el potencial de estos complejos a 436 y 441 mV respectivamente, debido a que estos grupos incrementan la densidad electrónica del centro metálico haciendo más fácil acceder al estado oxidado. Estos potenciales redox se encuentran entre los más bajos reportados para catalizadores de rutenio en ATRP.<sup>7-12</sup> Como se observa en la Figura 4.3 los cuatro catalizadores presentan procesos redox reversibles lo que permite el desplazamiento de las especies activas a especies durmientes y viceversa según el esquema típico de ATRP (Figura 4.2). Se espera que la actividad catalítica esté relacionada con estos potenciales, es decir, entre menor sea el potencial redox, mayor la actividad del complejo.



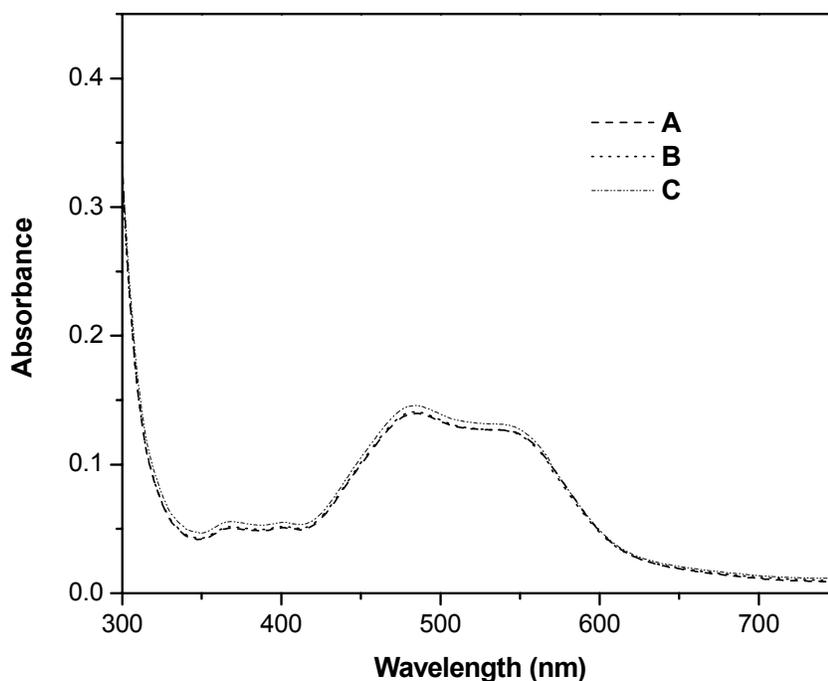
**Figura 4.3** Voltamperogramas de los cuatro catalizadores empleados.

#### 4.1.2 Estabilidad de los catalizadores.

Con el fin de comprobar si los catalizadores eran estables durante las polimerizaciones, se llevaron a cabo estudios de RMN y UV-vis. Estos estudios fueron realizados monitoreando la mezcla polimérica a diferentes intervalos de tiempo.

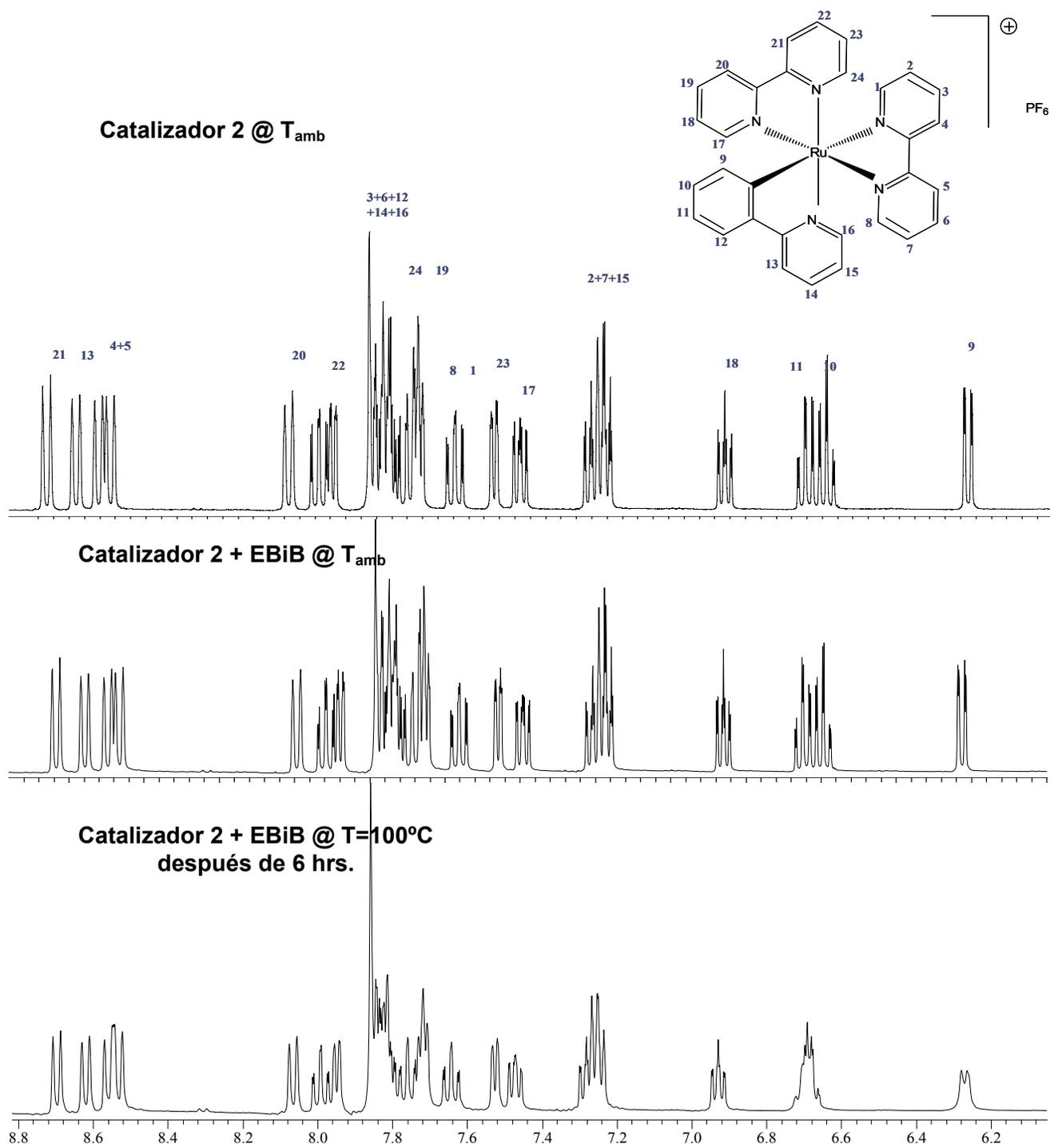
Como se puede observar en la Figura 4.4, en el UV-vis sólo se ve una banda de absorción a los 480 nm, característica de los complejos de rutenio (II). Esta banda se observa cuando monitoreamos (A) el catalizador **2** disuelto en anisol, en (B) en la mezcla de polimerización antes de calentar y (C) en la mezcla de polimerización después de 6 horas de reacción. Como se observa, la

intensidad de absorción no cambia durante la reacción, lo que indica que la concentración de catalizador (complejo de rutenio (II)) permanece constante; lo que indica a su vez, que el catalizador es muy estable durante la polimerización. De acuerdo a la Figura 4.2, en el esquema típico de ATRP, se podría esperar la presencia de rutenio (III). Sin embargo, no se observan indicios de absorción para rutenio (III), el cual absorbe a 392 nm, lo que indica que nuestro equilibrio está desplazado hacia especies durmientes, lo que disminuye la cantidad de radicales presentes y conduce a un proceso polimérico más controlado.



**Figura 4.4** Espectro UV-vis de soluciones de **2** en anisol y el sistema de reacción en masa  $[St]_0:[2]_0:[EBiB]_0 = 200:1:1$ . **(A)** 0.22 mM solución **2**; **(B)** Solución de la mezcla original antes de la reacción; **(C)** después de 6 hrs de polimerización a 100 °C.

En lo que respecta a la  $^1\text{H}$  RMN, como se puede observar en la Figura 4.5, el catalizador (2) aparece en la parte aromática y no cambia durante la polimerización, incluso después de 6 hrs de reacción a 100 °C. No se distingue ninguna señal nueva que se pueda atribuir a la presencia de algún ligante sin coordinar y tampoco se observa ningún ensanchamiento en las señales debido a la aparición de rutenio (III). Se nota un ligero cambio en las señales para los protones 9, 10 y 11, las señales son más anchas debido al cambio del entorno molecular producido por el calentamiento, pero la integración de estas señales sigue siendo para 1 y 2 protones respectivamente. El movimiento del contra-ión a causa del aumento de temperatura provoca que los tiempos de relajación sean más cortos y por lo tanto las señales son más anchas. Esto confirma los resultados de UV-vis en cuanto a la estabilidad de los catalizadores a las condiciones de reacción.



**Figura 4.5**  $^1\text{H}$  RMN del catalizador **2** y la mezcla polimérica a T<sub>amb</sub> y a 100 °C después de 6 horas en  $d_7$ -DMF.

### 4.1.3 Datos de estructura de rayos-X para complejos 1-3.

Como se observa en la Tabla 4.2 y la Figura 4.6 ambos catalizadores tienen una estructura similar, pero mientras que los ángulos entre los ligantes para el catalizador **2** son todos iguales, en el catalizador **1** se ve claramente que el ángulo N5-Ru-C es mucho mayor debido en gran medida a que la fenantrolina es más compacta y rígida que la bipyridina. El complejo **3** muestra también un ángulo N5-Ru-C un poco mayor, lo que puede indicar que la Me<sub>2</sub>bipy es un poco más rígida que la bipyridina, debido a que los metilos en posición 4-4' reducen el radio de giro. También se observa que el complejo **1** presenta una distancia Ru-N3 mucho mayor, debido a un efecto *trans* al enlace  $\sigma$  C-Ru mucho más marcado.

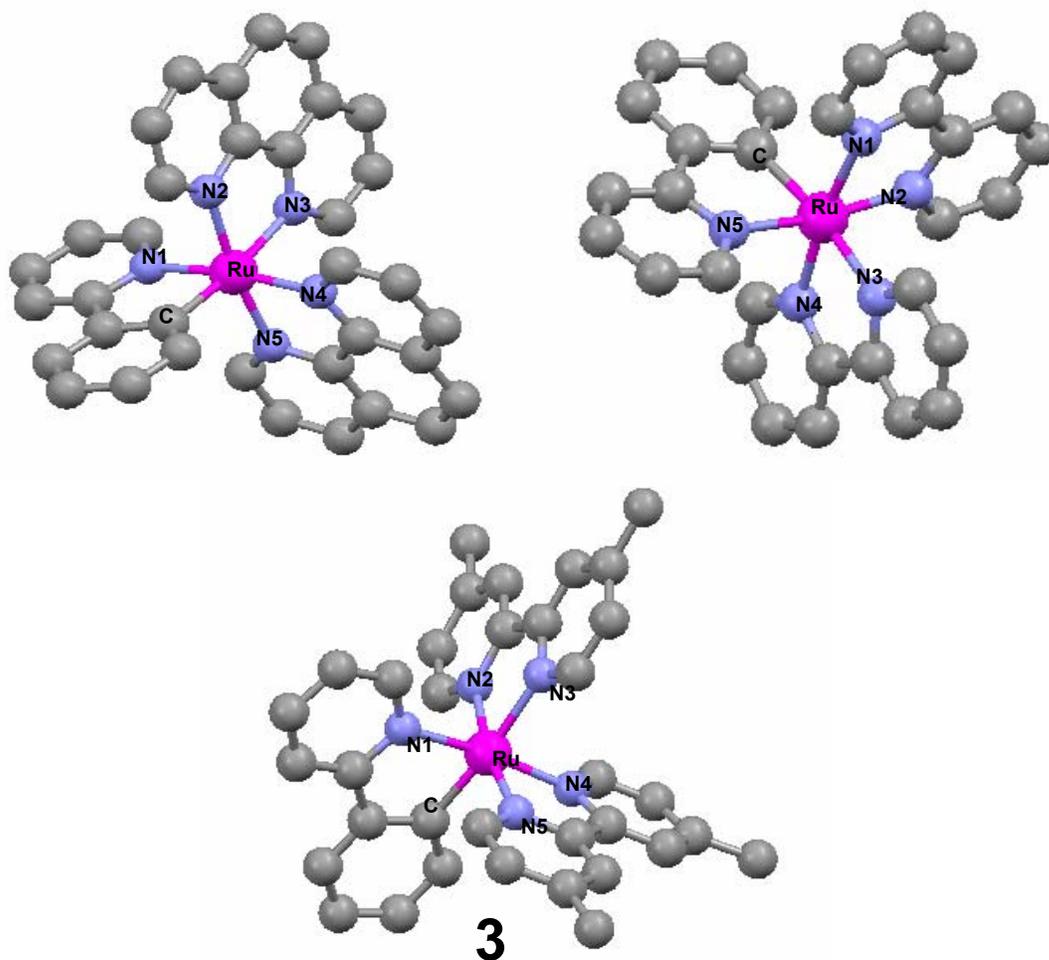


Figura 4.6 Estructura de rayos-X para los catalizadores 1 - 3.

**Tabla 4.2** Datos de rayos-X más relevantes para complejos 1 - 3

<b>1</b>	<b>Enlace (Å)</b>	<b>Angulo (°)</b>	<b>2</b>	<b>Enlace (Å)</b>	<b>Angulo (°)</b>
<b>Ru-N1</b>	2.07	<b>N5-Ru-C</b>	<b>Ru-N1</b>	2.06	<b>N1-Ru-C</b>
<b>Ru-N2</b>	2.08	<b>N1-Ru-N2</b>	<b>Ru-N2</b>	2.05	<b>N2-Ru-N3</b>
<b>Ru-N3</b>	2.13	<b>N3-Ru-N4</b>	<b>Ru-N3</b>	2.08	<b>N4-Ru-N5</b>
<b>Ru-N4</b>	2.08		<b>Ru-N4</b>	2.04	
<b>Ru-N5</b>	2.06		<b>Ru-N5</b>	2.06	
<b>Ru-C</b>	2.04		<b>Ru-C</b>	2.04	

<b>3</b>	<b>Enlace (Å)</b>	<b>Angulo (°)</b>
<b>Ru-N1</b>	2.07	<b>N5-Ru-C</b>
<b>Ru-N2</b>	2.05	<b>N1-Ru-N2</b>
<b>Ru-N3</b>	2.12	<b>N3-Ru-N4</b>
<b>Ru-N4</b>	2.06	
<b>Ru-N5</b>	2.06	
<b>Ru-C</b>	2.04	

#### 4.2 Reactividad de mezclas de estireno-catalizador y estireno-iniciador

Una vez sintetizados y caracterizados los catalizadores se prepararon mezclas de estireno y cada uno de los catalizadores, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 4.3. Así mismo se llevaron a cabo mezclas del monómero con cada uno de los iniciadores, los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.3** Resultados de las mezclas de estireno-catalizador.

<b>Catalizador</b>	<b>Relación molar M:C:I:A</b>	<b>Conversión (%)</b>
1	200:1:0:0	---
2	200:1:0:0	---
3	200:1:0:0	---
4	200:1:0:0	---

**Tabla 4.4** Resultados de las mezclas estireno- iniciador.

<b>Iniciador</b>	<b>Relación molar M : C : I : A</b>	<b>Conversión (%)</b>
EBiB	200 : 0 : 1 : 0	---
PEB	200 : 0 : 1 : 0	---

Estas mezclas se realizaron para verificar que tanto el catalizador como el iniciador, no inducía ningún tipo de polimerización por si mismos, y como se observa en la tablas anteriores, no se obtuvo polímero en ninguno de los sistemas de reacción. Al adicionar el halogenuro de alquilo usado como iniciador, en los sistemas con catalizador, se pudo observar que la polimerización se llevaba a cabo, obteniendo conversiones cuantificables 2 hrs después. Esto indica que tanto el catalizador como el iniciador son necesarios para llevar a cabo la polimerización.

### 4.3 Polimerización de estireno usando TEMPO como inhibidor

Con el objetivo de verificar si el mecanismo de polimerización en las reacciones por realizar se lleva a cabo vía radicales libres, se utilizó TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy). El TEMPO es un radical estable que funciona atrapando los radicales que se forman en una reacción. Los resultados obtenidos para estas reacciones se muestran en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5** Resultados de la polimerización de estireno usando TEMPO

<b>Catalizador</b>	<b>Relación molar M:C:I:A:T</b>	<b>Conversión (%)</b>
1	200:1:1:0:5	---
2	200:1:1:0:5	---
3	200:1:1:0:5	---
4	200:1:1:0:5	---

Como se puede observar en la Tabla 4.5, no procede ninguna de las polimerizaciones al agregarle un exceso de 5 equivalentes de TEMPO, lo cual indica que los radicales que se forman durante la polimerización fueron atrapados por el radical TEMPO. Adicionalmente se le añadió TEMPO a una polimerización (St : 1 : EBiB = 200 : 1 : 1) en curso; transcurridas 3 horas se tomó una muestra de la reacción para determinar su conversión (20%) y se le añadió un exceso de 5 equivalentes de TEMPO respecto al EBiB. Después de 6 horas se tomó otra muestra y se pudo comprobar que la reacción se detuvo debido a la acción del TEMPO, la conversión se mantuvo constante (20.3%). Estos hechos son muy importantes, ya que constituyen una prueba de que las reacciones proceden vía radicales libres con lo cual se puede proponer en un inicio que la reacción mediada por los complejos de rutenio (II) es radicalica.

#### 4.4 Determinación de consumo de iniciadores

Se prepararon cuatro mezclas de reacción con concentraciones (M:C:I:A = 20:1:1:1 y 20:1:1:0) y se agregó decano como estándar interno. Se usó el catalizador **1** y los iniciadores EBiB y PEB con y sin  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ , se tomó una muestra cero y después se calentó cada mezcla a 100 °C. Se tomaron muestras a los 5, 15 y 30 min para determinar como se consumía cada iniciador. Las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases, los resultados se enlistan en la tabla 4.6. Como se observa, el catalizador PEB es menos susceptible a la presencia del aditivo ( $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ ), además sin el uso del aditivo tiene una eficiencia mayor que el EBiB ya que en 5 min se ha consumido el 90%. Sin el uso del aditivo, el EBiB se consume casi en su totalidad después de 30 min, a diferencia de los 5 min que se tarda con el empleo del  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ . Una rápida iniciación es de suma importancia para obtener un buen control en la reacción. Con estos experimentos se puede ver que el uso del aditivo afecta el consumo del iniciador.

**Tabla 4.6** Resultados de GC para mezclas poliméricas del catalizador 1 y diferentes iniciadores. Porcentaje de consumo de iniciador.

St : 1 : EBiB : Al		St : 1 : EBiB		St : 1 : PEB : Al		St : 1 : PEB	
t (min)	% EBiB	t (min)	% EBiB	t (min)	% PEB	t (min)	% PEB
5	92.1	5	78.3	5	93.4	5	89.5
15	96.4	15	85.4	15	96.8	15	94.8
30	97.7	30	94.6	30	98.5	30	96.7

#### 4.5 Síntesis de poliestireno en masa utilizando 1 y 2 como catalizadores.

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos al usar el catalizador 1 y 2 en la polimerización en masa de estireno a 100° C.

**Tabla 4.7** Polimerización de estireno a 100° C en masa.

Complejo	Iniciador		Tiempo (h)	Conv (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
<b>1</b>	PEB	<i>a</i>	8	57	8.8	11.8	1.27
		<i>b</i>	6	57	7.4	11.8	1.22
<b>1</b>	EBiB	<i>a</i>	8	60	10.1	12.5	1.36
		<i>b</i>	5	66	14.7	13.7	1.23
			16	87	15.9	18.0	1.52
<b>2</b>	PEB	<i>a</i>	10	35	11.1	7.3	1.48
		<i>b</i>	8	66	9.7	13.7	1.30
<b>2</b>	EBiB	<i>a</i>	6	34	8.7	7.1	1.47
		<i>b</i>	5	58	10.0	12.0	1.20

*a*  $[St]_0:[Ru(II)]_0:[Iniciador]_0 = 200:1:1$  (sin  $Al(OiPr)_3$ ).

*b*  $[St]_0:[Ru(II)]_0:[Iniciador]_0:[Al(OiPr)_3]_0 = 200:1:1:1$ .

El análisis de resultados se dividirá de la siguiente forma: con respecto al  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , y con respecto a los iniciadores.

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

Cuando se emplea  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  con cualquiera de los catalizadores (Tabla 4.7, reacciones *b*) tiene un efecto activador, lo cual se manifiesta en la obtención de conversiones mayores y polidispersidades más bajas que cuando no se utiliza. El mecanismo del  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  en ATRP aun no está completamente esclarecido, hay dos posibilidades, que debilite el enlace C-X del iniciador o que, de alguna manera, interactúe con el catalizador para activarlo. Al ser un ácido de Lewis débil, posee un orbital vacío que puede interactuar con el catalizador aumentando la labilidad de los ligantes del catalizador y, de esta manera ayudar, en ciclo de oxidación-reducción del catalizador. Debido a que los complejos usados son saturados, es necesaria la salida de un ligante para que el halógeno se pueda coordinar, así que el efecto de aumentar la labilidad de los ligantes causaría un incremento en la actividad catalítica y como lo indican las polidispersidades, en general se conserva la uniformidad en el tamaño de las cadenas. En cuanto al control de los pesos moleculares, los valores obtenidos en GPC son cercanos a los valores teóricos. En algunos casos donde la conversión es alta, el peso molecular experimental es un poco menor, debido a que al incrementarse la viscosidad de la mezcla se dificulta el acceso de los radicales al monómero libre. A pesar del efecto positivo del  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  en las polimerizaciones con ambos catalizadores, es evidente que el catalizador 2 se ve más afectado al uso de este aditivo en relación al catalizador 1 (Tabla 4.7). Ambos catalizadores presentan estructuras y potenciales redox parecidos; así que esta diferencia en actividad y control sólo se puede explicar en términos de los ligantes, los ligantes bipyridina son menos compactos y presentan cierto grado de giro lo que de cierta manera afectaría el intercambio del halógeno entre el catalizador y la especie activa, haciendo mas notorio su efecto activador.

Usando los complejos **1** y **2** ocurre la polimerización, aún en ausencia de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  (Tabla 4.7, reacciones a); en contraste con lo reportado con otros complejos de rutenio<sup>4-8</sup>, se observa un buen control tanto en polidispersidades como en pesos moleculares. Esto es una gran ventaja porque hace más simple el sistema de reacción y facilita su estudio. Los catalizadores usados en este trabajo tienen potenciales de 543 mV (**1**) y 540 mV (**2**), los cuales son relativamente bajos en comparación con los de otros reportados en la literatura<sup>4-6,8-12</sup> y podría explicar que polimericen incluso sin el uso de activadores.

## *2) Con respecto a los iniciadores*

Con respecto a los iniciadores utilizados (Tabla 4.7), el que presenta datos más uniformes es el EBiB, independientemente del uso de  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ . En cambio, el iniciador PEB dio mejores resultados y polidispersidades más pequeñas cuando se usa con el aditivo, en especial para el catalizador **1**. El catalizador **2** es más sensible al cambio del iniciador y esto puede deberse a que, en general, presenta una menor actividad catalítica relativa al complejo **1**, por lo que es necesario un iniciador que sea más rápido para generar radicales. Esto concuerda con los resultados de cromatografía de gases sobre el consumo de los iniciadores. En efecto, el iniciador PEB desaparece de la reacción de una manera mucho más rápida que el EBiB, por lo que acelera la reacción de iniciación, en particular para el catalizador **2**, que presenta la menor actividad catalítica.

A continuación discutiremos de una manera mas detallada las cinéticas de estas reacciones, para observar la evolución de la conversión y los pesos moleculares a los largo de todo el tiempo de reacción.

#### 4.6 Cinéticas de polimerización de estireno en masa.

En la siguientes tablas (4.8-4.15) se muestran los resultados de las cinéticas para las reacciones de polimerización con y sin  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  usando los catalizadores **1** y **2** en la polimerización en masa de estireno a 100 °C.

- a) Polimerización de estireno con los catalizadores **1** y **2** usando EBiB como iniciador y  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$

Los resultados de estas polimerizaciones se pueden observar en las Tablas 4.8 y 4.9.

**Tabla 4.8** Polimerización de estireno con relación molar;

St : **1** : EBiB :  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  = 200 : 1 : 1 : 1

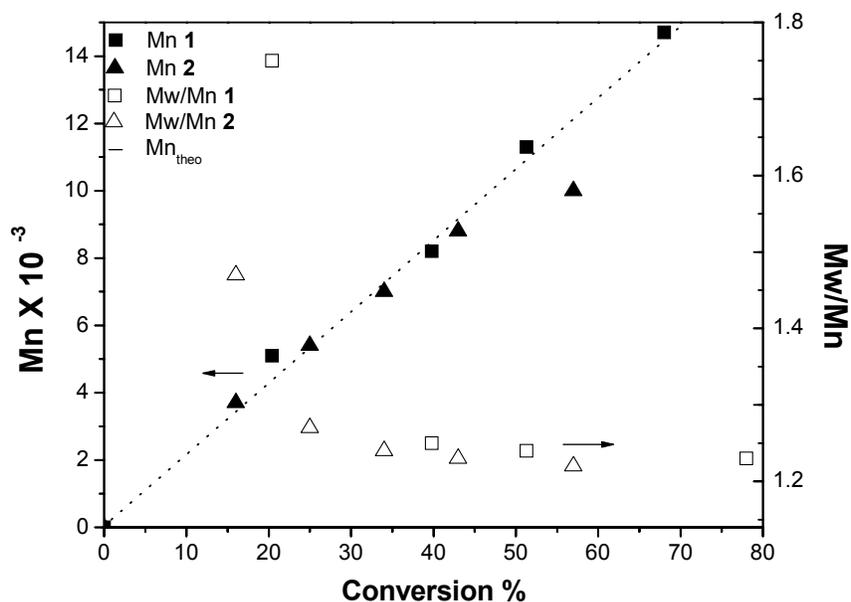
Tiempo (h)	Conv (%)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	20.4	4.2	5.1	1.75
2	39.8	8.3	8.2	1.25
3	51.3	10.7	11.3	1.24
5	73.2	15.2	14.7	1.23

**Tabla 4.9** Polimerización de estireno con relación molar;

St : **2** : EBiB :  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  = 200 : 1 : 1 : 1

Tiempo (h)	Conv(%)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	17	3.5	3.7	1.8
2	25	5.2	5.4	1.51
3	34	7.1	7	1.31
4	45	9.3	8.8	1.23
5	57	11.8	10	1.2

Como se puede observar en la Figura 4.7 y en las Tablas 4.8 y 4.9, el peso molecular aumenta de manera lineal con la conversión y las polidispersidades disminuyen drásticamente hasta  $\sim 1.3$  a una conversión de 25-30% y, posteriormente de forma lineal hasta  $\sim 1.2$  a una conversión de 70-80%. Se observa claramente el comportamiento de una polimerización radicalica controlada. Se obtienen buenas conversiones en lapsos cortos de alrededor de 6 horas. En cuanto a los pesos moleculares promedio obtenidos para este sistema de polimerización, se observan algunas características particulares; primero, a conversiones bajas del 20% se obtienen pesos moleculares cercanos al teórico, esto se debe principalmente a una buena rapidez de iniciación al utilizar el iniciador (EBiB) y el  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ ; segundo, se observa dependencia del peso molecular promedio obtenido con la conversión, este comportamiento cinético es típico de una polimerización radicalica controlada, y se explica en términos de una rápida activación y desactivación de la especie durmiente en el esquema típico de ATRP (equilibrio dinámico).



**Figura 4.7** Evolución de los pesos moleculares y polidispersidades usando EBiB como iniciador y  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ .

b) Polimerización de estireno con los catalizadores **1** y **2** usando EBiB como iniciador y sin  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$

Los resultados de estas polimerizaciones se pueden observar en las Tablas 4.10 y 4.11.

**Tabla 4.10** Polimerización de estireno con relación molar;

St : **1** : EBiB :  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  = 200 : 1 : 1 : 0

Tiempo (h)	Conv (%)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
3	24	5	4.8	1.62
4	31	6.4	5.6	1.43
6	44	9.2	7.4	1.41
8	60	12.5	10.1	1.36

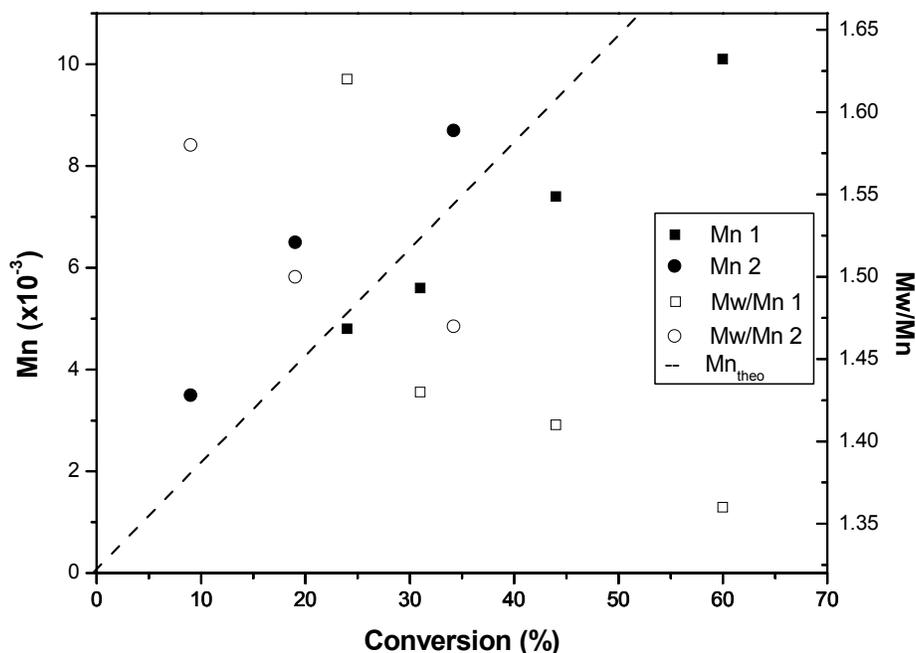
**Tabla 4.11** Polimerización de estireno con relación molar;

St : **2** : EBiB :  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  = 200 : 1 : 1 : 0

Tiempo (h)	Conv (%)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
2	9	1.9	3.5	1.65
4	19	3.9	6.5	1.52
6	34.2	7.1	8.7	1.47

Como se puede observar en la Figura 4.8 y en las Tablas 4.10 y 4.11, el peso molecular aumenta de manera lineal con la conversión y las polidispersidades disminuyen a los largo de la polimerización. A diferencia de cuando se usa el  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  los pesos moleculares aumentan un poco rápido desde el inicio y están ligeramente por arriba del teórico, en especial para el catalizador **2**. Esto debido a que se ve más afectado por la lenta iniciación del EBiB ya que tiene un ligante mas voluminoso y el intercambio entre las especies activas y

durmientes esta ligeramente desplazado a las especies activas, lo que provoca que el sistema tarde más en alcanzar el equilibrio que cuando se usa  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ .



**Figura 4.8** Evolución de los pesos moleculares y polidispersidades usando EBiB como iniciador sin  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ .

Los resultados muestran que el sistema de polimerización de la Tabla 4.11, no se tiene tan buen control sobre el peso molecular, como cuando se emplea el aditivo (Tabla 4.9), pues el peso molecular experimental es el doble del esperado; esta diferencia va disminuyendo a medida que avanza la reacción. Respecto a la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ), se tiene control siendo los valores menores a 1.5, los cuales son bajos comparados a los obtenidos en una polimerización convencional por radicales.

c) Polimerización de estireno con los catalizadores **1** y **2** usando PEB como iniciador y  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$

Los resultados de estas polimerizaciones se pueden observar en las Tablas 4.12 y 4.13.

**Tabla 4.12** Polimerización de estireno con relación molar;

St : **1** : PEB :  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  = 200 : 1 : 1 : 1

Tiempo (h)	Conv (%)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
2	16	3.3	3.9	1.37
3	25	5.2	5.1	1.27
4	34	7.1	5.8	1.24
5	43	8.9	7	1.23
6	57	11.8	7.4	1.22

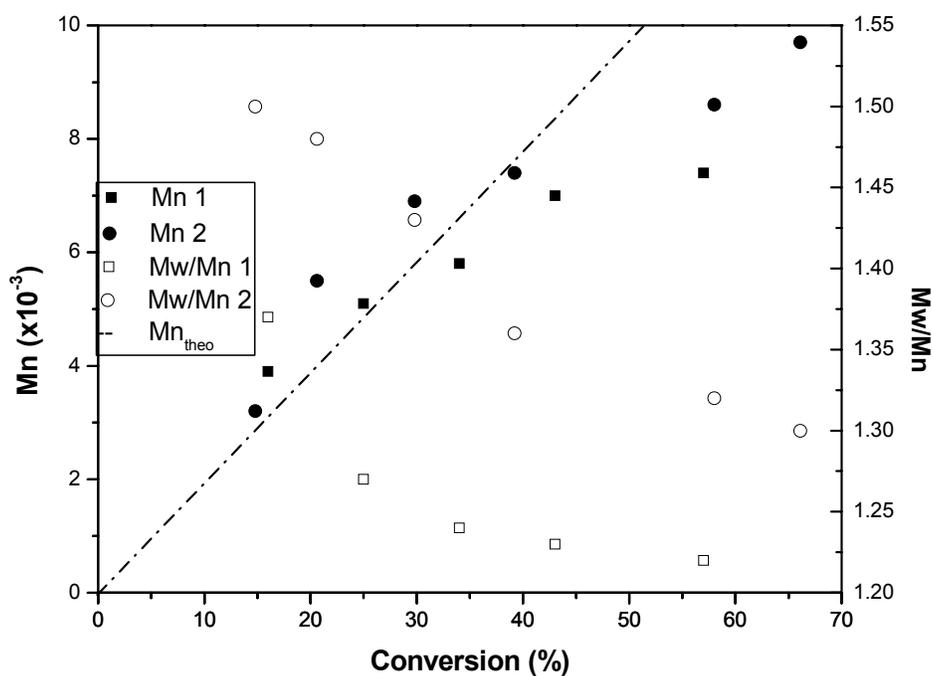
**Tabla 4.13** Polimerización de estireno con relación molar;

St : **2** : PEB :  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  = 200 : 1 : 1 : 1

Tiempo (h)	Conv (%)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	14.8	3.1	3.2	1.5
2	20.6	4.3	5.5	1.48
3	29.8	6.2	6.9	1.43
5	39.2	8.2	7.4	1.36
6	58	12.1	8.6	1.32
8	66.1	13.7	9.7	1.3

Como se puede observar en la Figura 4.9 y en las Tablas 4.12 y 4.13, los pesos moleculares son muy parecidos al teórico y aumentan de manera lineal. Las polidispersidades disminuyen a los largo de la polimerización, y presenta un comportamiento similar a una polimerización radicalica controlada. A pesar de que

ambos catalizadores son muy similares, el complejo **1** presenta una mayor actividad catalítica, además de que la reacción parece tener un mejor control desde el inicio lo que indica que llega mas rápido al equilibrio que con el catalizador **2**, el cual es mas dependiente del iniciador y del aditivo  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ .



**Figura 4.9** Evolución de los pesos moleculares y polidispersidades usando PEB como iniciador y  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ .

d) Polimerización de estireno con los catalizadores **1** y **2** usando PEB como iniciador y sin  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$

Los resultados de estas polimerizaciones se pueden observar en las Tablas 4.14 y 4.15.

**Tabla 4.14** Polimerización de estireno con relación molar;St : 1 : PEB : Al(OiPr)<sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 0

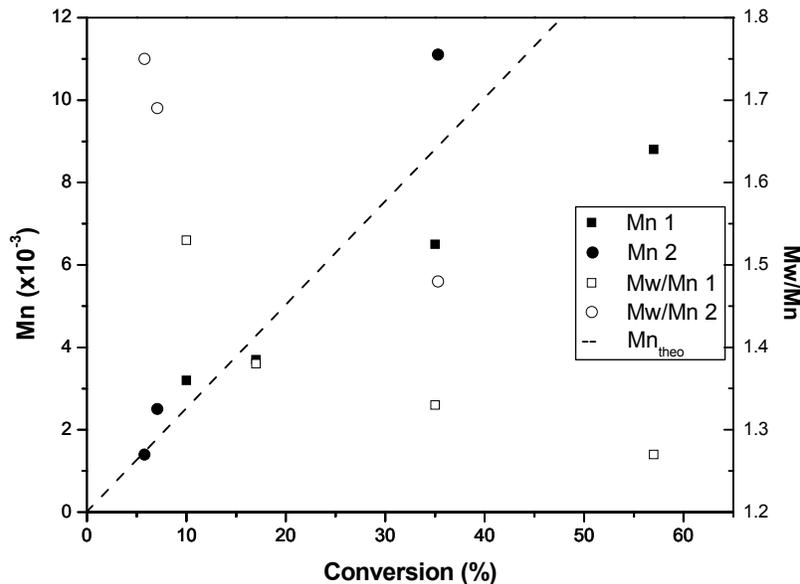
Tiempo (h)	Conv (%)	M <sub>n,th</sub> X10 <sup>-3</sup>	M <sub>n, GPC</sub> X10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2	10	2.1	3.2	1.53
4	17	3.6	3.7	1.38
6	35	7.2	6.5	1.33
8	57	11.8	8.8	1.27

**Tabla 4.15** Polimerización de estireno con relación molar;St : 2 : PEB : Al(OiPr)<sub>3</sub> = 200 : 1 : 1 : 0

Tiempo (h)	Conv (%)	M <sub>n,th</sub> X10 <sup>-3</sup>	M <sub>n, GPC</sub> X10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2	5.8	1.2	1.4	1.75
3	7.1	1.5	2.5	1.69
10	35.3	7.3	11.1	1.48

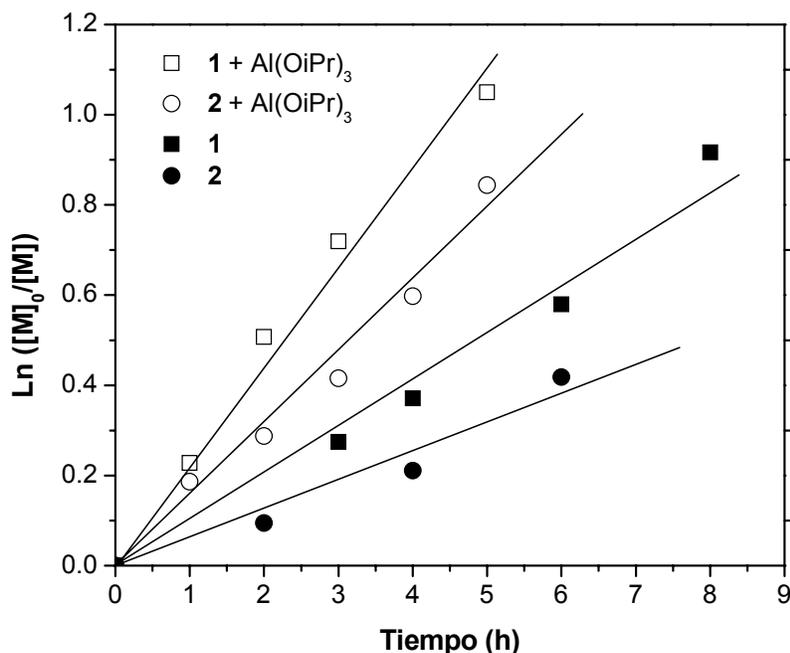
Como se observa en la Figura 4.10 y las Tablas 4.14 y 4.15; el catalizador **1** presenta mejor control de la polimerización en todo el proceso; en cambio, al no usar el Al(OiPr)<sub>3</sub>, el control del catalizador **2** se ve drásticamente afectado, y presenta un pobre control sobre la polidispersidad, aunque ésta disminuye en el transcurso de la reacción. Se puede decir que ambas polimerizaciones tienen un carácter controlado, ya que los pesos moleculares aumentan con la conversión y son muy cercanos al valor teórico.

La diferencia de reactividades de un complejo a otro se debe a los diferentes ligantes que están coordinados al metal en ambos complejos; el complejo **1** tiene coordinadas dos fenantrolinas, que son ligantes planos y compactos; mientras que el catalizador **2** tiene coordinadas dos bipyridinas que, al ser más voluminosas disminuyen el contacto entre el halógeno y el metal.



**Figura 4.10** Evolución de los pesos moleculares y polidispersidades usando PEB como iniciador sin  $\text{Al}(\text{O}/\text{Pr})_3$ .

En la figura 4.11 se ve la dependencia lineal entre el tiempo y el  $\ln([M]_0/[M])$  para los catalizadores **1** y **2**; lo que permite observar de manera comparativa la rapidez de polimerización con ambos catalizadores. Los compuestos **1** y **2** tienen potenciales redox similares (Tabla 4.1) y sus estructuras están estrechamente relacionadas, siendo la única diferencia los ligantes fenantrolina y bipyridina, por lo que se puede hacer un estudio comparativo de su actividad catalítica (Tabla 4.7 y Figura 4.10). Ambos catalizadores resultaron ser muy activos en ATRP del estireno; se obtienen altas conversiones en intervalos cortos de tiempo (6-10 hrs) Como se observa en la Figura 4.11, la gráfica de  $\ln([M]_0/[M])$  como función del tiempo es lineal en todos los casos, lo que indica una concentración constante de radicales durante todo el proceso. Esto es un criterio importante para determinar si la polimerización es controlada. Así mismo, los pesos moleculares aumentan con la conversión y las polidispersidades disminuyen.



**Figura 4.11** Grafica semilogaritmica para la polimerización en masa de estireno mediada por **1** y **2** usando EBiB como iniciador en presencia ( $\square, \circ$ ) y ausencia de  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  ( $\blacksquare, \bullet$ ) a  $100^\circ\text{C}$ ; ( $\square$ )-  $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0/[(1)]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/1/1$ ; ( $\circ$ )-  $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0/[(2)]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/1/1$ ; ( $\blacksquare$ )-  $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0/[(1)]_0 = 200/1/1$ ; ( $\bullet$ )-  $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0/[(2)]_0 = 200/1/1$ .

En todos los casos las polimerizaciones fueron más rápidas en presencia del  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ . Las constantes de pseudo-1er orden ( $k_{\text{obs}}$ ) de la rapidez de las polimerizaciones llevadas a cabo con  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  son iguales a  $0.22$  y  $0.16 \text{ h}^{-1}$  para los catalizadores **1** y **2**, respectivamente. Sin embargo ambos catalizadores son lo suficientemente activos como para mediar la polimerización de estireno sin el uso de aditivos, aunque claramente la rapidez de polimerización se ve afectada y se presentan valores más bajos de  $K_{\text{obs}}$  sin el  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ ;  $0.11 \text{ h}^{-1}$  para **1** y  $0.06 \text{ h}^{-1}$  para **2**. En general la actividad catalítica de estos complejos es mayor que la reportada para la mayoría de los catalizadores basados en rutenio.<sup>6,10-13,16,45,60,61</sup> Los pesos moleculares del poliestireno obtenido son muy cercanos a los valores calculados y

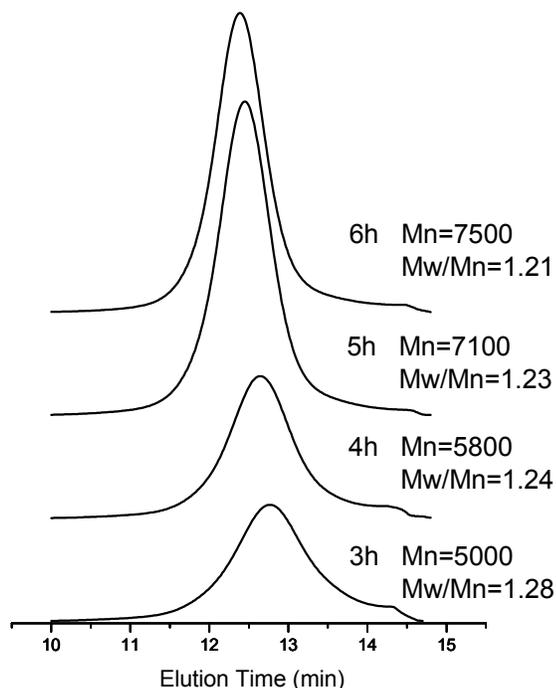
evolucionan linealmente con la conversión; así mismo las polidispersidades (PDIs) son muy estrechas ( $\sim 1.2$ ).

El  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  es un aditivo bastante conocido para acelerar las reacciones de ATRP mediadas por diversos complejos metálicos, y es particularmente efectivo para los compuestos de rutenio<sup>9,11,62-67</sup>; generalmente, no sólo aumenta la rapidez de polimerización, sino también mejora el control de la polimerización. De hecho, como se puede observar en la Tabla 4.5 y la Figura 4.11; para **1** y **2**, los pesos moleculares son más cercanos al teórico y las PDIs son más estrechas cuando se usa el aditivo de Al. No obstante las polimerizaciones catalizadas por **1** fueron más rápidas, y menos favorecidas por el aditivo y la naturaleza del iniciador que las polimerizaciones llevadas a cabo con **2**. En el caso del complejo **1** la velocidad de polimerización y el peso molecular no cambiaron significativamente en presencia del  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  y no se observa diferencia entre las polimerizaciones iniciadas por EBiB y PEB, solamente las PDIs fueron un poco más estrechas en el caso del iniciador PEB. Por otro lado las polimerizaciones realizadas con el complejo **2** fueron mucho más sensibles a la presencia tanto del aditivo como del tipo de iniciador. La polimerización se acelera drásticamente y el nivel de control aumenta notablemente con el uso de  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  y EBiB. No es la primera vez que se encuentran diferentes comportamientos para complejos con ligantes fenantrolina y bipyridina; la diferente actividad de estos dos ligantes en reacciones de sustitución fue descubierta y descrita por nuestro grupo<sup>56,68</sup>. Ambos ligantes están estrechamente relacionados y esto se refleja en la similitud de las estructuras de los complejos (Tabla 4.2). La longitud de los enlaces Ru-C y Ru-N son muy parecidos así como sus ángulos internos. Comparando detalladamente los datos de rayos-X, no se observa ninguna diferencia importante entre estas estructuras que permita explicar la diferencia en su comportamiento químico. La única diferencia mostrada son los ángulos entre los planos de los ligantes. En el complejo **2** todos los ángulos son uniforme, cercanos a  $90^\circ$ , mientras que en el complejo **1** el ángulo entre la fenilpiridina y la fenantrolina adyacente al enlace  $\sigma$

Ru-C es mayor ( $96^\circ$ ) que todos los demás ( $90^\circ$ ). Esto podría significar que los ligantes fenantrolina son un poco más compactos en el espacio que los ligantes bipyridina. Los espectros de UV-vis y RMN (Figura 4.4 y 4.5) indican que los catalizadores permanecen predominantemente en estado de oxidación +2 durante las polimerizaciones, y no se perciben cambios de color en las mezclas de reacción, incluso en presencia del  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ ; también indican que el equilibrio de la reacción está desplazado hacia las especies durmientes, por lo que obtenemos buen control.

La diferencia entre las PDIs de los polímeros obtenidos con y sin  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  puede ser explicada en términos de la diferencia de rapidez en el consumo de los iniciadores (Tabla 4.6). La cromatografía de gases muestra que el EBiB se consume casi completamente en los primeros 5 min de la polimerización mediada por **1** en presencia de  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ ; mientras que en su ausencia, alrededor del 15% del iniciador aun permanece en la mezcla de reacción después de 15 min. Pasados los 30 min es cuando se observa un consumo completo del EBiB sin el aditivo. El otro iniciador que usamos, PEB, se consume casi en su totalidad después de 10 min de reacción usando el catalizador **1**, en ausencia del  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ . Esto se ve reflejado en PDIs mas estrechas en las polimerizaciones con PEB como iniciador. Cabe señalar que para que una polimerización sea controlada, la rapidez de iniciación debe ser mayor que la de propagación, ya que permite que las cadenas crezcan de manera mas uniforme. Dicho esto, es claro que el aditivo de aluminio mejora el control de la reacción ya que el iniciador se consume con una mayor rapidez.

En la Figura 4.12 se puede observar la evolución de las curvas de GPC para el polímero sintetizado por el catalizador **1** usando PEB como iniciador y  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ . Como se puede ver el peso molecular empieza a aumentar conforme pasa el tiempo de reacción y claramente se ve como se va haciendo mas estrecha la polidispersidad.

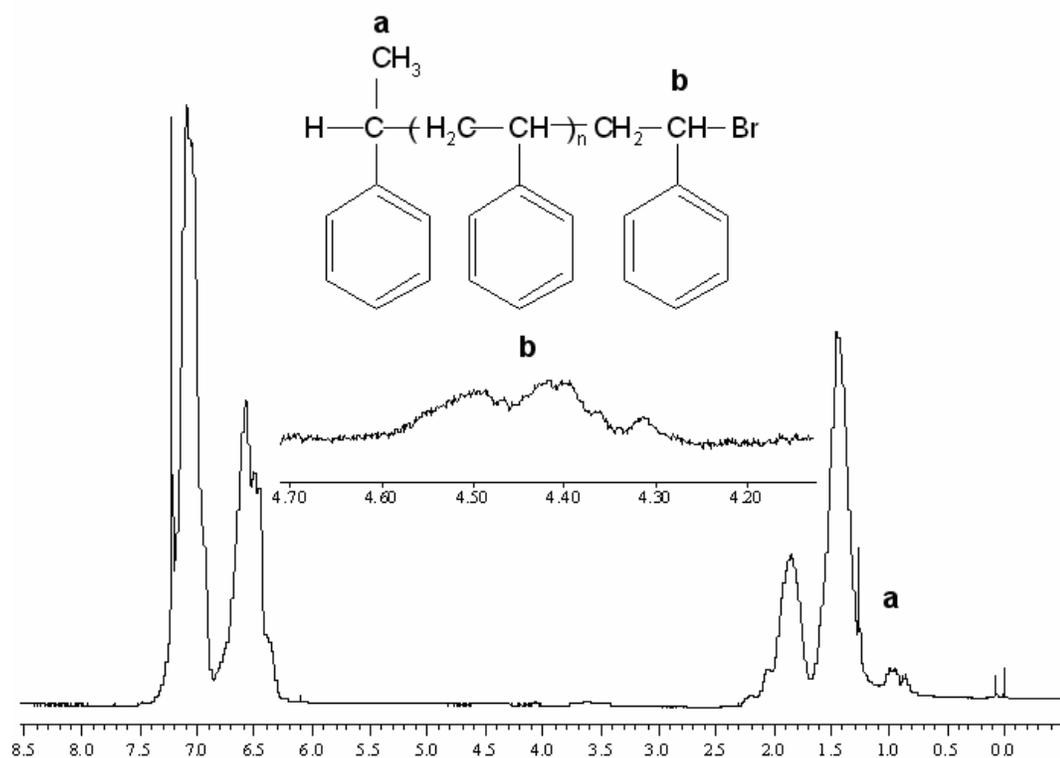


**Figura 4.12** Curvas de GPC.  $[St]_0/[1]_0/[PEB]_0/[Al]_0 = 200/1/1/1$

#### 4.7 Análisis de grupos terminales y extensión de cadena

Con el fin de comprobar el carácter viviente de las polimerizaciones mediadas por los complejos ciclotmetalados de rutenio (II), así como para respaldar el mecanismo de ATRP, se hizo un estudio de grupos terminales. La Figura 4.13 muestra el espectro de RMN de protón para un poliestireno con  $M_{n,GPC}=7400$ , usando PEB como iniciador. El espectro es muy parecido al descrito en la literatura<sup>12,69,70</sup>. Se puede ver claramente como los protones adyacentes al halógeno (posición  $\alpha$  al bromo terminal) se encuentran desplazados hacia campos mas bajos debido a lo electronegativo del bromo formando un ancho triplete a 4.4 ppm (b en Figura 4.13), mientras los protones de los metilos de la porción de PEB se encuentran localizados entre 0.8-1.1 ppm (a en Figura 4.13). El peso molecular

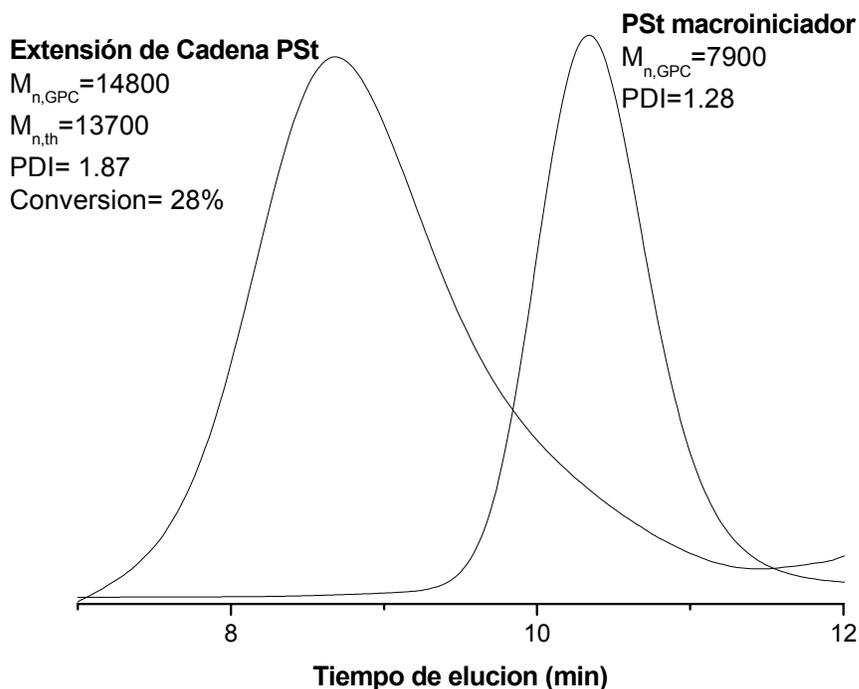
estimado de la relación a las integrales de las señales de los protones aromáticos y del protón del grupo terminal en 4.4 ppm es de 7100 (68 unidades de monómero) y corresponde de buena manera con el medido por medio de GPC. La congruencia de estos valores indica que gran parte de las cadenas poliméricas presentan halógeno terminal, lo que es una clara muestra de que nuestros polímeros siguen un mecanismo tipo ATRP. Este halógeno nos da la posibilidad de extender la cadena polimérica, funcionalizarla y hacer copolímeros en bloque.



**Figura 4.13** <sup>1</sup>H RMN del poliestireno sintetizado por ATRP, [St]:[1]:[PEB]:[Al(OiPr)<sub>3</sub>] = 200:1:1:1, masa @ T=100° C.

Otro método adicional para verificar la funcionalidad de los polímeros obtenidos es la extensión de cadena. Este experimento fue realizado a 100° C en anisol (50/50 v/v) usando el macroiniciador de poliestireno de peso molecular de 7900. El macroiniciador de poliestireno se purificó en una columna de cromatografía y se almacenó hasta su uso. La relación molar de [St]<sub>0</sub>:[macroiniciador]<sub>0</sub>:[1]<sub>0</sub> = 200:1:1. La conversión del monómero fue de 28% en

6 horas bajo estas condiciones. Las curvas de GPC del macroiniciador y del polímero con cadena extendida se muestran en la Figura 4.14. Como se puede ver en la figura, ambas curvas son unimodales y el peso molecular es casi el doble y muy cercano al teórico calculado para ese nivel de conversión ( $M_{n,GPC}=14800$ ,  $M_{n,th}=13700$ ). La PDI del poliestireno de cadena extendida es más ancha que la que se muestran los polímeros obtenidos con iniciadores de bajo peso molecular; esto es debido a productos de bajo peso molecular que son arrastrados desde la síntesis del macroiniciador y es usual en la síntesis de copolímeros y en la síntesis por extensión de cadena<sup>71-73</sup>. Consideremos que partimos de un macroiniciador con una polidispersidad de 1.2 y que no todas las cadenas poliméricas presentaron una activación del halógeno terminal. La ausencia significativa de una cresta en el lado de los bajos pesos moleculares de la gráfica de GPC indica que la funcionalidad de la cadena es relativamente alta. Con esto se puede confirmar el mecanismo de ATRP y la naturaleza “viviente” de nuestras polimerizaciones.



**Figura 4.14** Extensión de cadena para un macroiniciador de poliestireno usando el complejo 1 en solución de anisol (50/50 v/v) a 100° C.

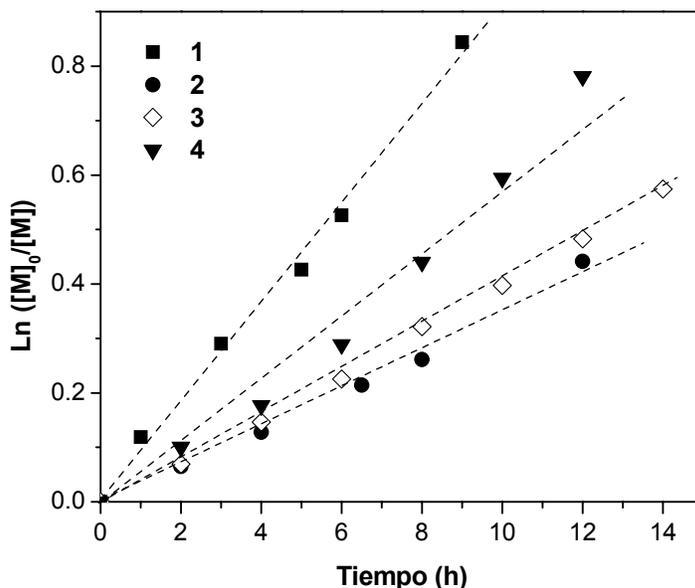
#### 4.8 Síntesis de poliestireno en solución utilizando 1-4 como catalizadores.

Debido a la diferencia de reactividad de estos catalizadores, se decidió sintetizar dos catalizadores similares a **2** pero con dos cadenas alifáticas en posiciones 4,4' de los anillos de las bipyridinas. En este caso los sustituyentes fueron 2 metilos (catalizador **3**) y dos *tert*-butilos (catalizador **4**). Estos catalizadores son más solubles en el monómero que los catalizadores **1** y **2** por lo cual decidimos hacer las polimerizaciones en solución de anisol 50/50 v/v a 100° C. Es importante señalar que a pesar de que las estructuras son similares estos dos nuevos catalizadores presentan un potencial redox menor (Tabla 4.1), debido a los que los sustituyentes son grupos electro-donadores. De esta manera se espera verificar la influencia del poder reductor de los catalizadores.

Los resultados de las polimerizaciones en solución se muestran en las tablas 4.16 y Figura 4.15.

**Tabla 4.16** Polimerización de estireno en solución de anisol 50% usando EBiB como iniciador y sin Al(OiPr)<sub>3</sub>.

Ru(phpy)(phen) <sub>2</sub>		Ru(phpy)(bipy) <sub>2</sub>		Ru(phpy)(Me <sub>2</sub> bipy) <sub>2</sub>		Ru(phpy)( <i>t</i> -Bu <sub>2</sub> bipy) <sub>2</sub>	
Tiempo (h)	Conv (%)	Tiempo (h)	Conv (%)	Tiempo (h)	Conv (%)	Tiempo (h)	Conv (%)
1	11.2	2	6.3	2	6.7	2	9.6
3	25.2	4	12	4	13.6	4	16.2
5	34.7	6.5	19.3	6	20.2	6	25.1
6	40.9	8	23	8	27.5	8	35.6
9	57	12	35.7	10	32.8	10	44.8
				12	38.3	12	54.2
				14	43.7		



**Figura 4.15** Gráfica semilogarítmica de la polimerización de estireno mediada por los complejos 1-4 usando EBiB como iniciador, en solución de anisol (50/50 v/v), 100° C, sin Al(OiPr)<sub>3</sub>; (■)- [M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[(1)]<sub>0</sub> = 200/1/1/1; (●)- [M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[(2)]<sub>0</sub> = 200/1/1; (◇)- [M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[(3)]<sub>0</sub> = 200/1/1; (▼)- [M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[(4)]<sub>0</sub> = 200/1/1.

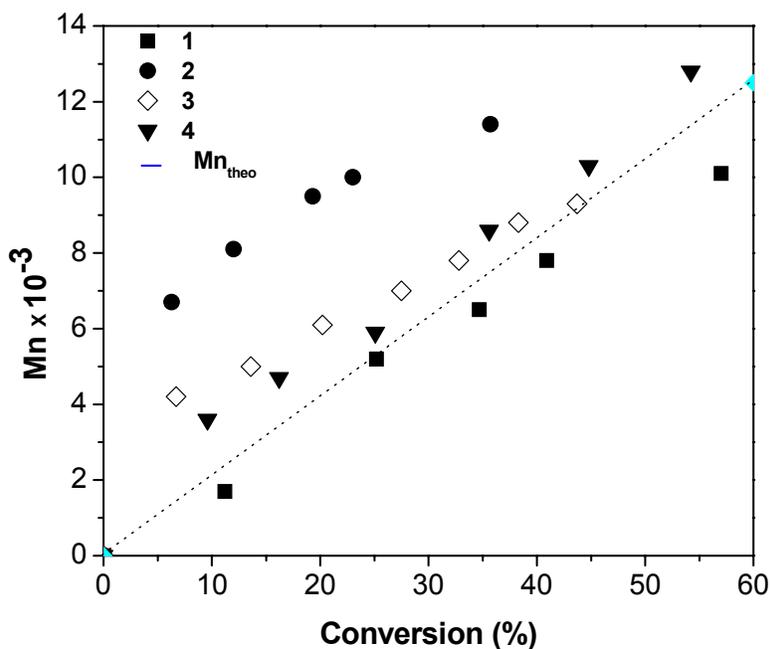
Como se puede observar en la Tabla 4.16 y la Figura 4.15, todos los complejos llevan acabo la polimerización del estireno con conversiones relativamente altas; los pesos moleculares (Figura 4.15) aumentan linealmente con la conversión y son muy cercanos a los valores teóricos y las PDIs disminuyen con la conversión (Figura 4.16). Sin embargo, las PDIs son notablemente mas anchas para los polímeros obtenidos con los complejos 3 y 4, con los ligantes “bipy” sustituidos, que las del poliestireno sintetizado con 1 y 2. Es importante mencionar de nuevo que, al igual que las polimerizaciones en masa, no se encontró una correlación entre las actividades y el potencial redox de los catalizadores. La rapidez de las polimerizaciones catalizadas por 2 y 3 son muy similares ( $k_{obs} = 0.035$  y  $0.040 \text{ h}^{-1}$  respectivamente) aunque el potencial redox para 3 es más de 100 mV menor, lo que confirma que no existe relación entre el

potencial redox y la actividad catalítica. La polimerización catalizada por **4** con los ligantes más voluminosos, fue más rápida ( $k_{\text{obs}}$  de  $0.060 \text{ h}^{-1}$ ) que las llevadas a cabo con los catalizadores **2** y **3**, a pesar de que los potenciales redox de **3** y **4** son casi iguales. Es importante señalar, que la polimerización que exhibió la velocidad polimerización mas alta fue de nuevo la que se realizo con el complejo **1** a pesar de su alto potencial redox ( $k_{\text{obs}} = 0.091 \text{ h}^{-1}$ ). Esta polimerización también fue la que mostró mejor control, los pesos moleculares son los más cercanos al teórico y las polidispersidades son las más estrechas. Podemos decir que para este tipo de complejos la actividad catalítica no sólo puede ser explicada en términos de las propiedades electroquímicas. En solución, la rapidez de polimerización disminuye por el efecto de dilución, pero también se evitan los efectos no deseados como el aumento de la viscosidad, lo que permite alcanzar pesos moleculares más altos.

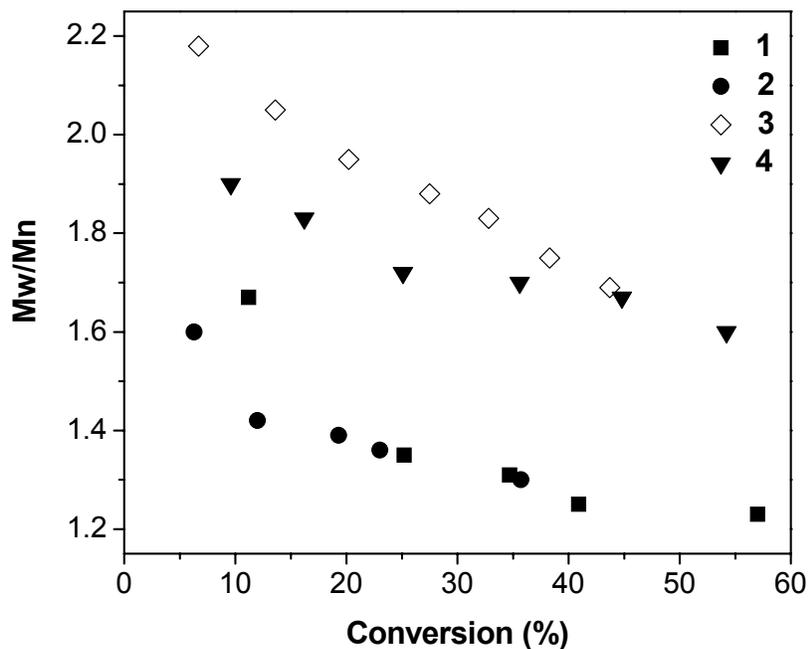
Como se puede observar en la Tabla 4.17 y en la Figura 4.16, los pesos moleculares para las cuatro reacciones aumentan con respecto a la conversión de una manera lineal. Los pesos moleculares son muy cercanos al teórico excepto para el catalizador 2 que al ser el que tiene menos actividad catalítica tarda más en establecer el equilibrio dinámico entre las especies activas y durmientes lo que provoca pesos moleculares ligeramente altos al inicio de la reacción. En la Figura 4.17 se ve como disminuyen las polidispersidades para los cuatro sistemas de reacción, pero a diferencia de las polimerizaciones con los catalizadores **1** y **2**, con los catalizadores **3** y **4** se obtuvieron polidispersidades más altas. Esto es debido a que los ligantes “bipy” son mucho mas voluminosos e impiden un rápido intercambio del halógeno, por lo que disminuye el control.

**Tabla 4.17** Evolución de  $M_n$  para las polymerizaciones de estireno en solución de anisol 50% usando EBiB como iniciador y sin  $Al(OiPr)_3$ .

Ru(phpy)(phen) <sub>2</sub>		Ru(phpy)(bipy) <sub>2</sub>		Ru(phpy)(Me <sub>2</sub> bipy) <sub>2</sub>		Ru(phpy)(t-Bu <sub>2</sub> bipy) <sub>2</sub>	
Conv (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$	Conv (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$	Conv (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$	Conv (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$
11.2	1.7	6.3	6.7	6.7	4.2	9.6	3.6
25.2	5.2	12	8.1	13.6	5	16.2	4.7
34.7	6.5	19.3	9.5	20.2	6.1	25.1	5.9
40.9	7.8	23	10	27.5	7	35.6	8.6
57	10.1	35.7	11.4	32.8	7.8	44.8	10.3
				38.3	8.8	54.2	12.8
				43.7	9.3		



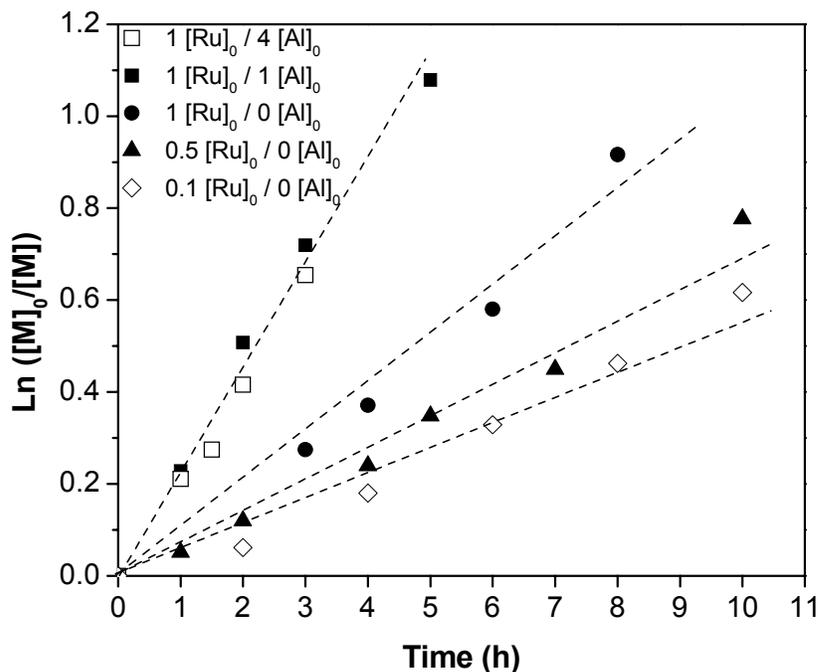
**Figura 4.16** Evolución de los  $M_n$  con respecto a la conversión la polymerización de estireno mediada por los complejos 1-4 usando EBiB como iniciador, en solución de anisol (50/50 v/v), 100° C, sin  $Al(OiPr)_3$



**Figura 4.17** Evolución de las polidispersidades con respecto a la conversión para las reacción en solución mediadas por los complejos 1-4.

#### 4.9 Influencia de la Concentración del Catalizador y del $\text{Al}(\text{OiPr})_3$

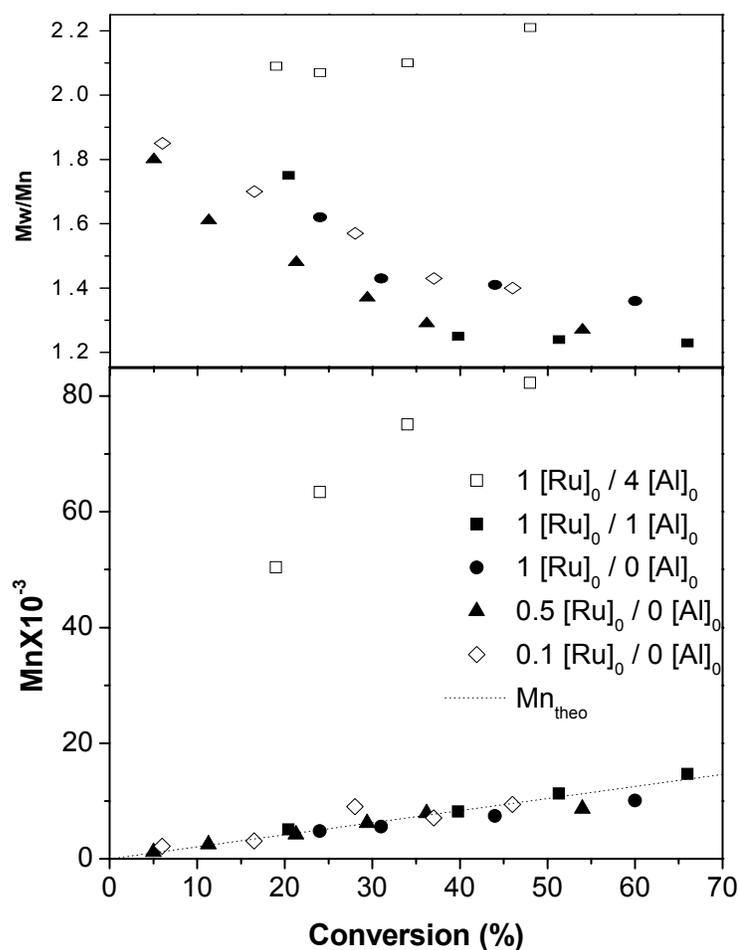
En un intento para entender el mecanismo de iniciación, se realizaron los siguientes experimentos con el fin de clarificar la función del catalizador y el  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  dentro de la polimerización del estireno. Decidimos usar el complejo **1** ya que es el presenta mayor actividad catalítica. Las polimerizaciones se realizaron en masa usando EBiB como iniciador, usando las siguientes composiciones molares;  $[\text{St}]_0:[1]_0:[\text{Al}]_0=200:1:4$ ;  $200:1:1$ ;  $200:1:0$ ;  $200:0.5:0$  y  $200:0.1:0$ . La relación monómero iniciador fue 200:1 en todos los experimentos. Los resultados se muestran el las Figuras 4.18 y 4.19.



**Figura 4.18** Efecto de las concentración de **1** y Al(OiPr)<sub>3</sub> en la cinética de polimerización de St iniciada por EBiB; 100 °C, en masa.

Los resultados se pueden observar en las Figuras 4.18 y 4.19. Como vimos anteriormente, el complejo **1** muestra buen control en las polimerizaciones con composición estándar [St]<sub>0</sub>:[**1**]<sub>0</sub>:[Al]<sub>0</sub>=200:1:1 o sin aditivo [St]<sub>0</sub>:[**1**]<sub>0</sub>:[Al]<sub>0</sub>=200:1:0. La presencia del aditivo de Al condujo a una polimerización mas rápida y con mejor control, pero la mejora no fue muy significativa. Sin embargo, cuando se agrega un exceso de 4 equivalentes de Al(OiPr)<sub>3</sub> en la mezcla de reacción ([St]<sub>0</sub>:[**1**]<sub>0</sub>:[Al]<sub>0</sub>=200:1:4) no aumentó la rapidez de polimerización con respecto a 1 equivalente; la  $k_{obs}$  permaneció igual  $0.22 \text{ h}^{-1}$  pero esto resultó en una pérdida de control, particularmente al inicio de la reacción, como se puede ver en la Figura 4.18 y 4.19. El polímero obtenido presenta pesos moleculares mucho más altos que los calculados y polidispersidades anchas ( $\geq 2$ ). Un efecto similar de la concentración de Al(OiPr)<sub>3</sub> en las polimerizaciones mediadas por otro complejo

ciclometalado,  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$  ya han sido reportado<sup>50,51</sup>, pero este complejo no propicia polimerizaciones sin el aditivo de Al. En la bibliografía no se encontró reportado este tipo de comportamiento para otros complejos, por el contrario la mayoría de los datos reportados han sido obtenidos con un exceso de  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  con respecto al catalizador; este exceso no llevó a una pérdida de control. El papel exacto del  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  aun no está claro aunque existen dos posibles funciones del Al; una es que pueda activar el enlace C-X, y la otra es que pueda interactuar con el catalizador y, de este modo, activarlo. Por una parte, debido a que los complejos **1** y **2** tienen una solubilidad limitada en el monómero, para obtener soluciones homogéneas, las mezclas se tuvieron en agitación por 10 min a 100 °C, y se pudo observar que en especial la solubilidad de **2**, mejoró en la presencia del aditivo. Sin embargo, no fue posible obtener más evidencia de la interacción entre el  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  y el complejo o con el iniciador, los estudios de RMN de protón con mezclas modelo no mostraron ninguna señal de interacción entre estos, incluso después de 10 hr de calentamiento a 100 °C. El estudio por cromatografía de gases (Tabla 4.6) reveló que el iniciador se consume más rápido en presencia del  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ ; debido a esta razón se apoya más la teoría de la activación del enlace C-X. De esta manera el exceso de 4 equivalente de Al, aumentaría la facilidad para romper el enlace C-X dando como resultado un incremento en la concentración de radicales al inicio de la reacción y, por lo tanto, una disminución del control; la velocidad de reacción no se vería afectada debido al aumento de reacciones de terminación. Pero, a concentraciones bajas de  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ , es probable que se dé una activación moderada del enlace C-X, lo que ocasionaría un consumo rápido del iniciador y una mejora en el control.



**Figura 4.19** Efecto de **1** y  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  en los pesos moleculares y las PDIs para la polimerización de St iniciada por EBiB,  $100^\circ\text{C}$ , masa.

Tomando en cuenta la alta estabilidad y el buen desempeño catalítico del complejo **1**, se realizaron polimerización a bajas concentraciones de catalizador (0.5 y 0.1 respecto al iniciador) en ausencia del  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ . Como se puede ver en los resultados (Figura 4.17 y 4.18), cuando reducimos el catalizador a la mitad da como resultado una polimerización mas lenta, pero este decremento es moderado, la  $k_{\text{obs}}$  disminuye de 0.11 a  $0.071 \text{ h}^{-1}$ . Aun así, la polimerización procede a una rapidez razonable y los pesos moleculares presentan un buen control, así como las polidispersidades. Un decremento mayor en la concentración de catalizador

([1]:[EBiB]=0.1:1) apenas modifica la velocidad de reacción ( $k_{obs} = 0.059 \text{ h}^{-1}$ ) en comparación con el 0.5 de catalizador. Los pesos moleculares crecen de manera lineal con la conversión y continúan muy cercanos al valor calculado. Las PDIs disminuyen pero son más anchas ( $\sim 1.4$ ) que a concentraciones mayores de catalizador. Es importante ver que al disminuir la cantidad de catalizador la velocidad de polimerización disminuye un poco debido a que es proporcional a la relación de agente activador/desactivador en el medio. Sin embargo, el control de las polidispersidades se ve afectado de mayor manera, ya que es directamente proporcional a la cantidad de complejo presente. Sin embargo, la polimerización aún presenta todas las características de una polimerización “controlada-viviente”. Esto es una gran ventaja, ya que la minimización de la concentración del catalizador es uno de los principales objetivos en ATRP. La gran mayoría de los catalizadores usan una relación molar 1:1 respecto al iniciador; sin embargo, en años recientes se ha reportado el uso de complejos de Cu y Ru altamente activos<sup>6,7,10,11,16,25,26</sup>, pero los datos obtenidos para rutenio han sido en presencia de aditivos. Esto hace al complejo **1** uno de los catalizadores más activos para ATRP de estireno.

#### **4.10 Influencia de la adición de ligantes libres**

Debido a que los complejos usados en estos experimentos son saturados, no contienen espacio en su esfera de coordinación para aceptar el halógeno entrante. Tampoco contienen ligantes halógenos que puedan participar en el intercambio. De manera que, para que los complejos puedan aceptar al halógeno en su esfera de coordinación es necesario que se libere algún ligante; pero el estudio de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4.5) no mostró la existencia de ningún ligante libre durante la polimerización. Sin embargo, si la salida de un ligante fuera el paso clave del mecanismo catalítico, el proceso se podría suprimir debido a la presencia de algún ligante fuertemente coordinante en la mezcla de polimerización lo que provocaría que el equilibrio en la Figura 4.2 se desplazara. Por esta razón, la

reacción estándar en masa mediada por el complejo **1** e iniciada por EBiB se estudio en la presencia de 4 compuestos altamente coordinantes: fenantrolina (phen), bipyridina (bipy), fenilpiridina (phpy) y trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.18.

**Tabla 4.18** Polimerización de St en masa a 100° C mediada por **1** en presencia de exceso de diferentes ligantes

Ligante en exceso	[Ligante] <sub>0</sub> /[1] <sub>0</sub>	Tiempo (h)	Conv. (%)	M <sub>n,GPC</sub> X10 <sup>-3</sup>	M <sub>n,th</sub> X10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
---	Sin ligante	3	24.0	4.8	5.0	1.60
		6	44.0	7.6	9.2	1.39
phen	2 : 1	2	4.5	3.5	0.9	2.9
		6	32.1	4.3	6.7	3.1
phpy	2 : 1	2	4.3	6.0	0.9	3.0
		6	17.3	5.9	3.6	3.3
bipy	2 : 1	2	4.2	1.13	0.9	3.9
		6	9.6	0.94	2.0	4.3
PPh <sub>3</sub>	1.4 : 1	3	5.0	7.4	1.0	2.8
		6	15.1	10.3	3.1	2.7

Como se puede observar en la Tabla 4.18, la polimerización fue retardada por el efecto de los ligantes libres, siendo la “phen” el ligante que menos afectó la polimerización. La presencia de PPh<sub>3</sub> fue la que más afectó la cinética de la polimerización, a pesar de ser la que se agregó en menores cantidades. Los polímeros obtenidos en estas condiciones presentan polidispersidades muy anchas, y sus pesos moleculares no dependen de la conversión y están muy lejanos de los calculados. Es claro que el proceso de polimerización se ve afectado drásticamente por la adición de los ligantes libres, lo que sugiere que la formación de un sitio vacante en el centro metálico del complejo debido a que la liberación de uno o la mitad de un ligante bidentado, es un paso fundamental en el mecanismo de reacción. Basándonos en la información de RMN (Figura 4.5), la

cual no muestra ningún tipo de disociación de los ligantes, podemos decir que sólo un enlace Ru-N se rompe, por lo que solo se forma un sitio vacante en el centro metálico, quedando el resto del ligante bidentado unido por su otro enlace Ru-N o Ru- C (en el caso de la phpy). El ligante “phen” es el que menos afecta la polimerización, debido posiblemente a que la fenantrolina es una molécula rígida, lo cual dificulta su movilidad para acceder al sitio vacante.

Debido a las estructuras que presentan nuestros complejos, es posible que cualquiera de los enlaces Ru-N se rompa, pero vemos como más probable el enlace Ru-N que se encuentra en posición *trans* al enlace Ru-C. De acuerdo a los datos de rayos-X<sup>52,56,68</sup> (Tabla 4.2) este enlace es el de mayor longitud debido al efecto *trans* del enlace  $\sigma$  del anillo fenil. Sin embargo, este efecto es mucho más marcado para el catalizador **1** (2.13 Å) a diferencia del catalizador **2** (2.08 Å). Así mismo, el enlace en **3** (2.12 Å) es mayor que en **2**. Esta diferencia no es muy significativa, pero puede ser una posible explicación a la diferencia de actividades entre estos catalizadores, donde **1** es mas activo que **3** y **3** mas activo que **2**.

#### 4.11 Polimerización de Metacrilato de Metilo

Se hizo un estudio preliminar de la polimerización de metacrilato de metilo para tratar de encontrar las mejores condiciones de polimerización. El principal obstáculo fue la temperatura, a menos de 100 °C los catalizadores 1 y 2 son poco solubles en el monómero, lo que provocó un pobre control sobre los pesos moleculares y las polidispersidades (Tabla 4.19 y 4.21). Sin embargo un hecho positivo es que la polimerización se pudo llevar a cabo sin el uso de Al(OiPr)<sub>3</sub> (Tabla 4.20). Se intentó disolver los catalizadores en tolueno y anisol, pero la solubilidad fue muy poca, así que decidimos usar DMF (N,N-dimetilformamida). El catalizador 2 es altamente soluble en DMF, y fue posible llevar a cabo la polimerización a 85 °C con y sin el uso del aditivo (Tablas 4.22 y 4.23). Estas polimerizaciones tuvieron un mejor control, los pesos moleculares aumentan con la conversión y las polidispersidades disminuyen. Aun así los pesos moleculares

son aproximadamente el doble de los pesos moleculares teóricos, esto puede ser debido a la mayor reactividad de monómero aunado a la mediana eficiencia del iniciador EBiB. Se obtiene un mejor control sin el uso del aditivo (Tabla 4.23), esto debido a que el aditivo favorece el rompimiento del enlace C-X y junto con la mayor reactividad del monómero da como resultado un mayor desplazamiento hacia las especies activas.

**4.19** Polimerización de MMA, en masa a 100 °C; [MMA]:[1]:[EBiB]:[Al(OiPr)<sub>3</sub>] = 200:1:1:1

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>M<sub>n,th</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>M<sub>n,GPC</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Mw/Mn</b>
2	13	2.6	29.6	1.99
3	17	3.4	32.1	1.85
5	26	5.2	33.6	1.82

**4.20** Polimerización de MMA, en masa a 100 °C; [MMA]:[1]:[EBiB]:[Al(OiPr)<sub>3</sub>] = 200:1:1:0

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>M<sub>n,th</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>M<sub>n,GPC</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Mw/Mn</b>
2	4.5	0.9	8	3.0
4	10	2	31.2	1.89
6	20	4	25.4	1.72

**4.21** Polimerización de MMA, en masa a 100 °C; [MMA]:[2]:[EBiB]:[Al(OiPr)<sub>3</sub>] = 200:1:1:1

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>M<sub>n,th</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>M<sub>n,GPC</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Mw/Mn</b>
2	8.7	1.7	32.6	2.7
2.5	23.5	3.4	89.6	1.76
3	33.4	5.2	100.2	1.71

**4.22** Polimerización de MMA, en solución de DMF (50/50) a 85 °C;

$$[\text{MMA}]:[2]:[\text{EBiB}]:[\text{Al}(\text{OiPr})_3] = 200:1:1:1$$

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>M<sub>n,th</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>M<sub>n,GPC</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Mw/Mn</b>
2	32.3	6.5	22.6	1.73
4	72	14.4	23.0	1.70
5	82	16.4	26.4	1.54
9	87.2	17.4	28.1	1.47

**4.23** Polimerización de MMA, en solución de DMF (50/50) a 85 °C;

$$[\text{MMA}]:[2]:[\text{EBiB}]:[\text{Al}(\text{OiPr})_3] = 200:1:1:0$$

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>M<sub>n,th</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>M<sub>n,GPC</sub> (X10<sup>-3</sup>)</b>	<b>Mw/Mn</b>
1	17.3	3.4	22.2	1.67
2	36.6	7.3	23.4	1.54
4	59	11.8	27.0	1.48
9	70.7	14.2	34.6	1.22

Como trabajo futuro, se seguirá investigando las condiciones de polimerización de metacrilato de metilo con los cuatro catalizadores. Se esperan mejores resultados con los catalizadores 3 y 4 ya que son más solubles.

## Capítulo 5.- Conclusiones

Los complejos de rutenio (II) que empleamos (1-4) inducen la polimerización del estireno con y sin el uso del aditivo isopropóxido de aluminio. Los complejos mostraron un buen control sobre el peso molecular y polidispersidades. El peso molecular coincide con el teórico y las polidispersidades son cercanas a 1.2.

Del análisis por RMN se puede observar que la polimerización presenta carácter controlado y viviente, ya que se ve claramente la presencia de halógenos terminales. Así mismo, fue posible hacer una extensión de dicha cadena.

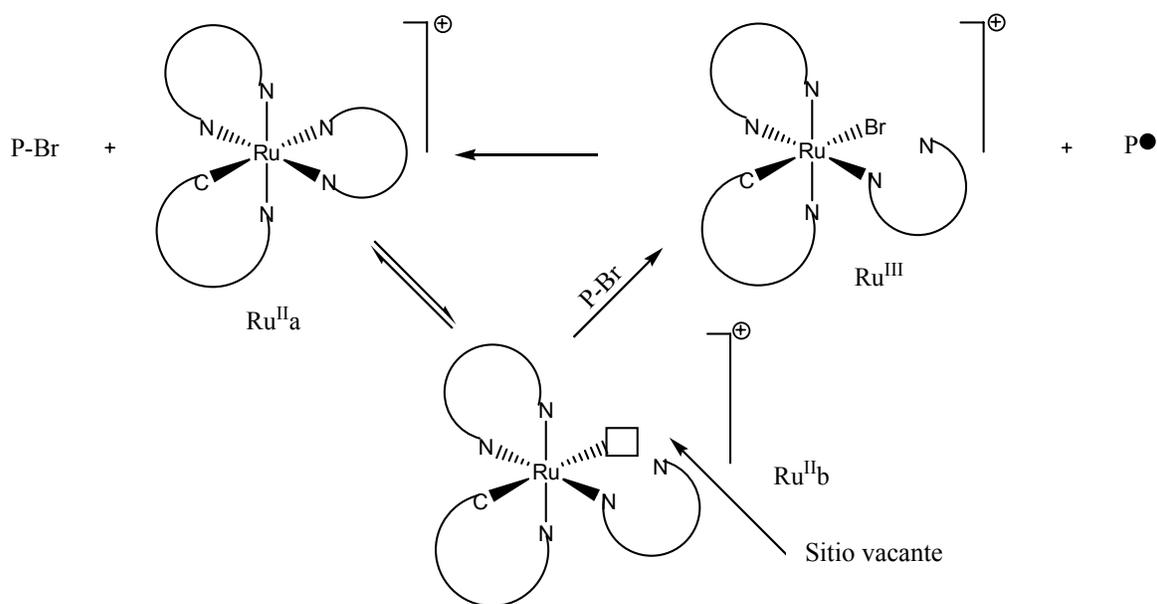
Se estudio el comportamiento de 4 complejos ciclometalados de Ru (II) con ligantes bidentados, que tienen 18 electrones y una geometría octaédrica. Estos complejos totalmente coordinados no se habían aplicado previamente en ATRP. No se encontró una relación directa entre el potencial redox y la actividad catalítica, incluso entre los catalizadores con ligantes bipy (**2-4**). El complejo que mostró la mayor actividad catalítica fue el que posee un mayor potencial redox (**1**). Sin embargo, el volumen de los ligantes sí afecta de manera significativa en comportamiento de los complejos. Conforme más compactos son los ligantes, mayor contacto se permite entre el halógeno y el centro metálico.

Se pudo llevar a cabo la polimerización del estireno con **1** en relaciones catalizador/iniciador de 0.1 y sin aditivo, sin perder el carácter “viviente” de la reacción. Por lo que este catalizador se puede considerar como uno de los más activos para la polimerización de estireno.

Los complejos con ligantes phen y bipy (**1** y **2**) tiene el mismo potencial redox, pero no sólo tienen diferente actividad catalítica, sino que también son afectados de manera diferente ante la presencia del  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ . A relaciones

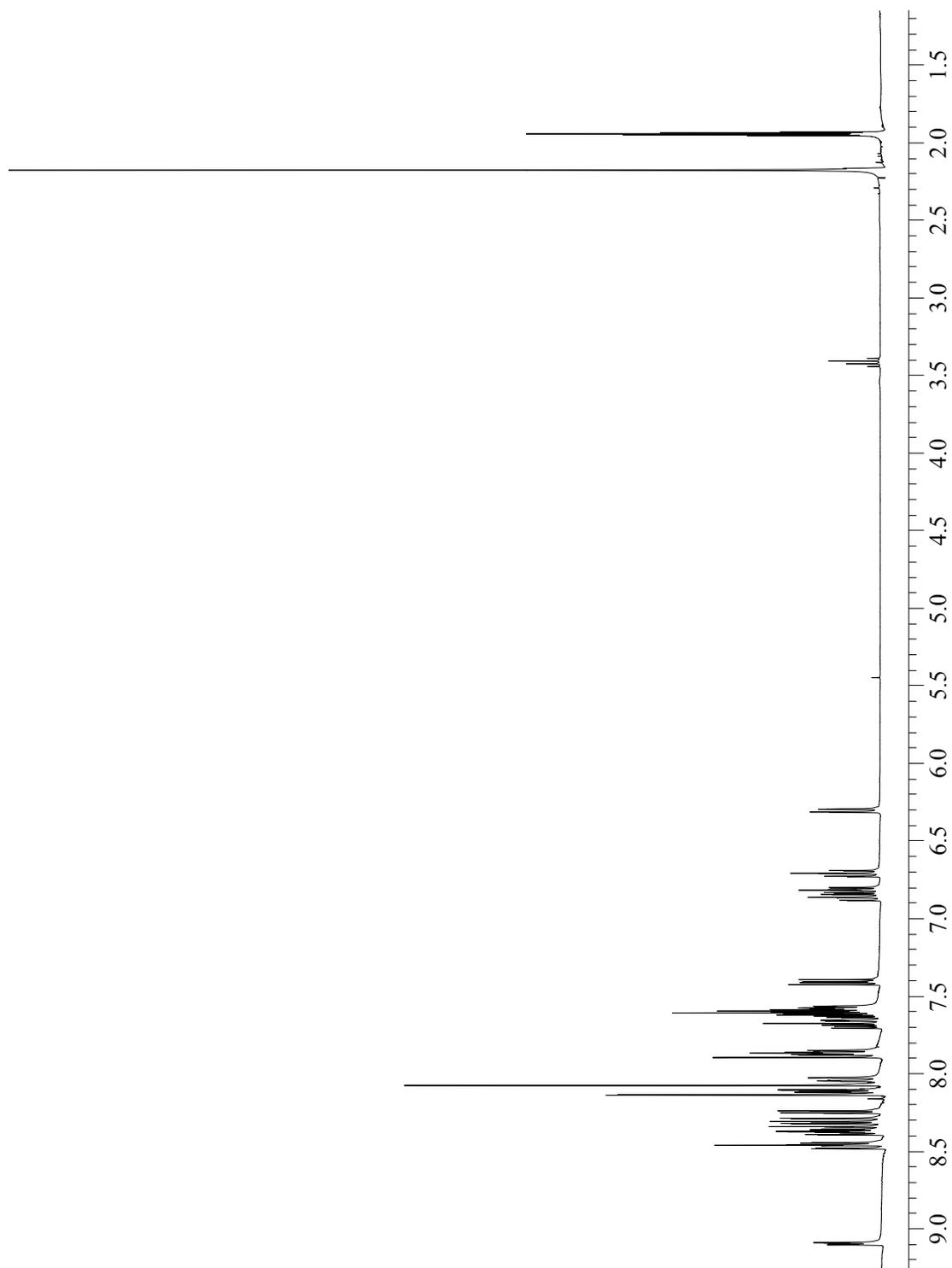
molares de aditivo/catalizador de 1 se produce un incremento en la rapidez de polimerización así como en el control de ésta; siendo el catalizador **1** el menos afectado. Sin embargo un aumento superior de aditivo no produce un mayor aumento en la velocidad de polimerización y da como resultado una pérdida de control.

La adición de un ligante libre disminuye la polimerización, lo que sugiere que los intermediarios de rutenio catalíticamente activos se generan a través de la disociación de un extremo del ligante bidentado. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede proponer un mecanismo, el cual involucra la ruptura del enlace Ru-N de uno de los ligantes bidentados. De acuerdo a la evidencia de rayos-x el enlace Ru-N más débil es el que está en posición trans al enlace Ru-C; por lo que se propone que ahí es donde se lleve a cabo la ruptura, para así generar el espacio en la esfera de coordinación del rutenio que permita la adición del halogenuro necesario para la formación de radicales.

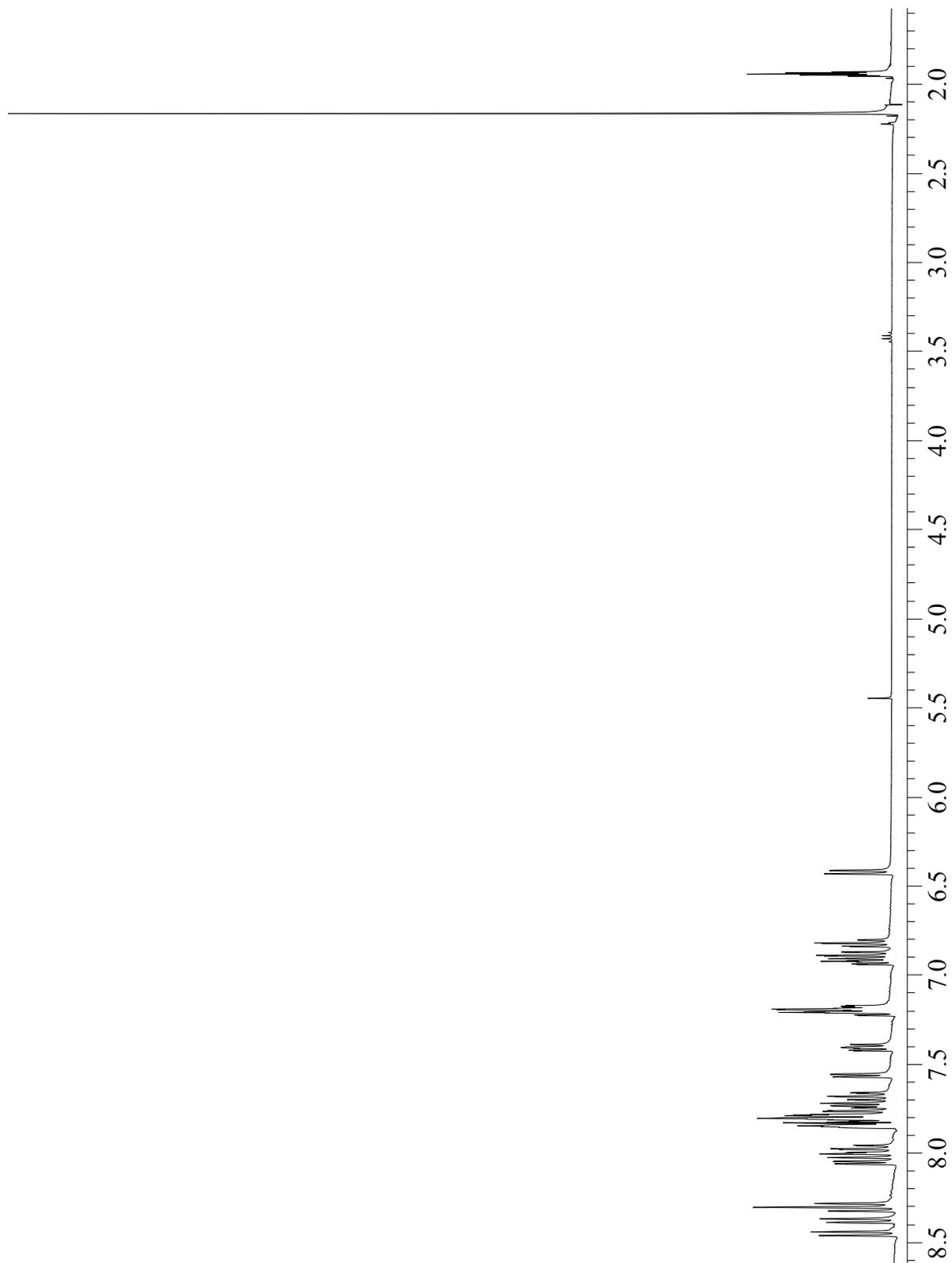


## Anexo

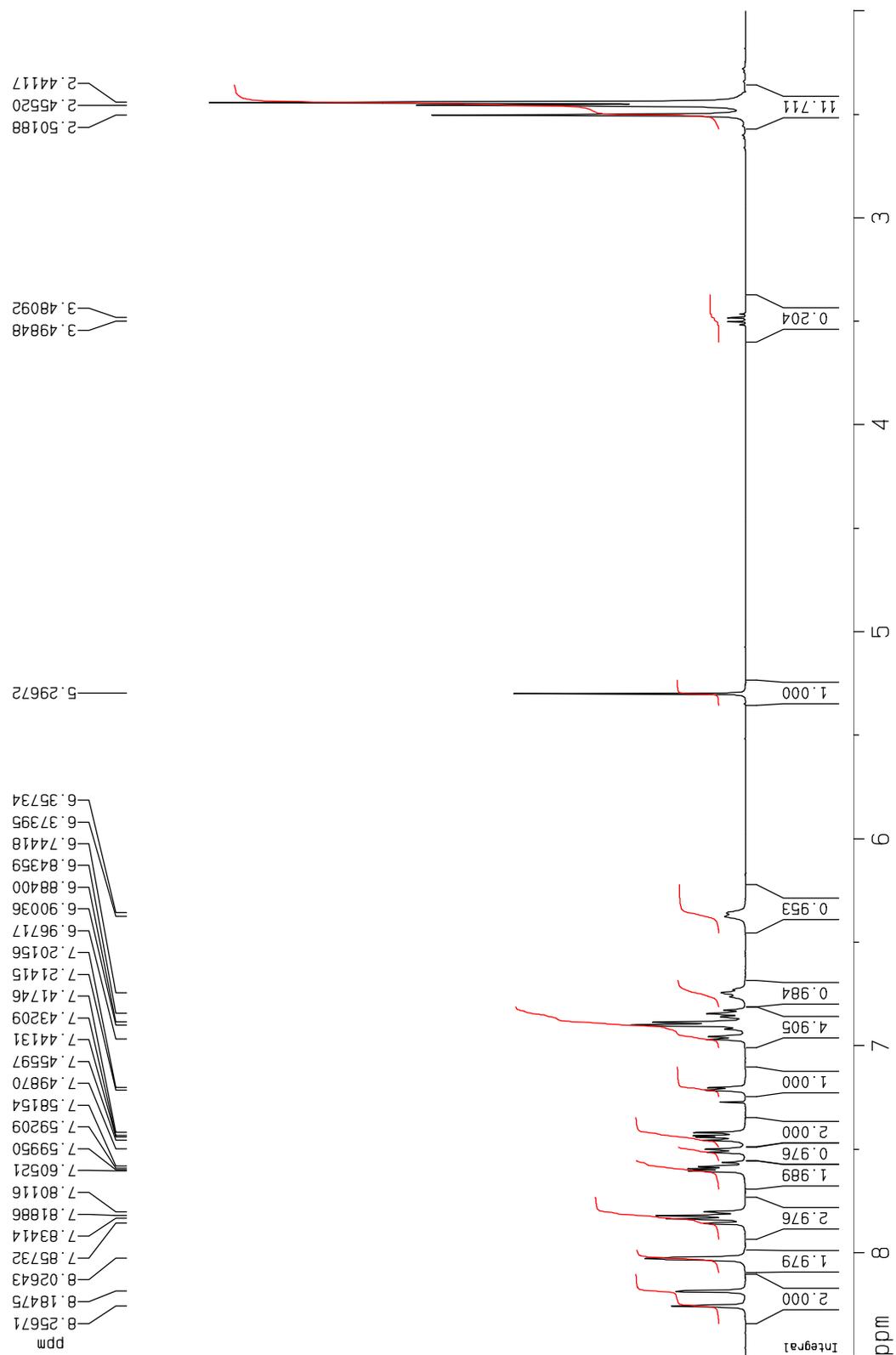
$^1\text{H}$  RMN de  $\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2\text{PF}_6$  en empleando como disolvente acetonitrilo deuterado ( $d_3\text{-MeCN}$ ).



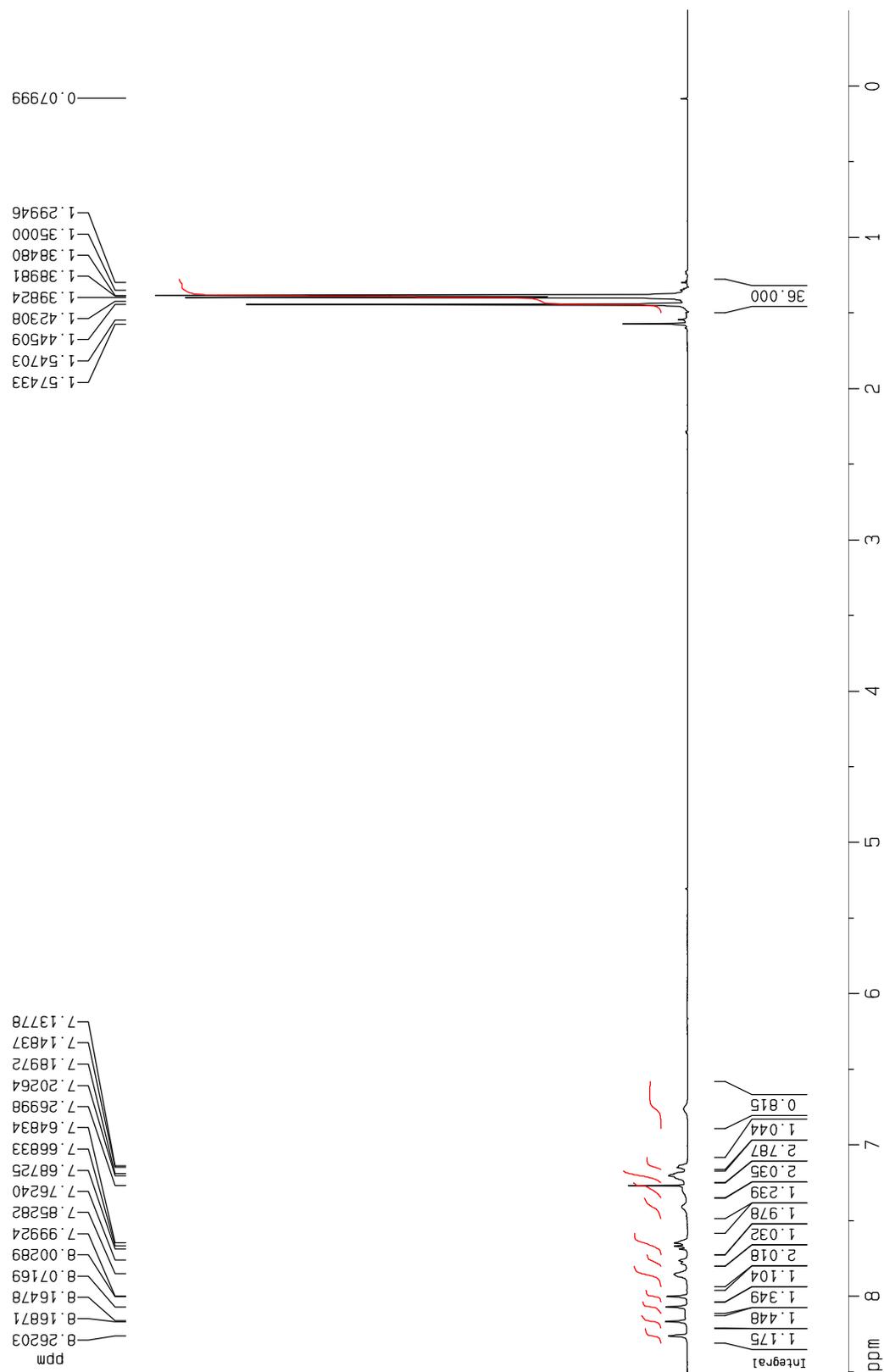
$^1\text{H}$  RMN de  $\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2\text{PF}_6$  en empleando como disolvente acetonitrilo deuterado ( $d_3\text{-MeCN}$ ).



$^1\text{H}$  RMN de  $\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{bipy})_2[\text{PF}_6]$  en empleando como disolvente acetonitrilo deuterado ( $d_3\text{-MeCN}$ ).



$^1\text{H}$  RMN de  $\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(t\text{-Bu}_2\text{bipy})_2[\text{PF}_6]$  en empleando como disolvente acetonitrilo deuterado ( $d_3\text{-MeCN}$ ).



## Glosario

ATRP	Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo
St	Estireno
CRP	Polimerización Radicálica Controlada
GPC	Cromatografía por Permeación en Gel
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
$M_n$	Peso molecular numeral promedio
$M_w$	Peso molecular peso promedio
$M_w/M_n$	Índice de polidispersidad
ATRA	Adición Radicálica por Transferencia de Átomo
$Al(OiPr)_3$	Isopropóxido de aluminio
PEB	2-bromoetilbenceno
EBiB	Etil-2-bromoisobutirato
$KPF_6$	Hexafluorofosfato de potasio
PDI's	Polidispersidades
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi
bipy	2,2' bipyridina
phen	1,10 fenantrolina
py	piridina
phpy	fenilpiridina
$Me_2bipy$	4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina
$t-Bu_2bipy$	4,4'-di <i>t</i> -butil-2,2'-bipyridina
MMA	Metacrilato de metilo
°C	Grados Centígrados
ppm	Partes por millón
THF	Tetrahidrofurano
DMF	N,N-Dimetilformamida

## Capítulo 6.- Referencias

1. Iqbal, I.; Bhatia, B.; Nayar, N. K. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 519-564.
2. Simal, F.; Wlodarczak, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2689-2695.
3. Severin, K. *Curr. Org. Chem.* **2006**, 10, 217-224.
4. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721-1723.
5. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614-5615.
6. Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 538-540.
7. Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5689-5693.
8. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93-146.
9. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689-3745.
10. Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001**, 34, 4370-4374.
11. Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9994-9995.
12. Saenz-Galindo, A.; Maldonado Textle, H.; Rosales Jasso, A.; Torres-Lubian, J. R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 44, 676-680.
13. Tutusaus, O.; Delfosse, S.; Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F.; Nuñez, R.; Viñas, C.; Teixidor, F. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 941-945.
14. Opstal, T.; Verpoort, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2876-2879.
15. Drozdak, R.; Allaert, B.; Ledoux, N.; Dragutan, I.; Dragutan, V.; Verpoort, F. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 3055-3074.
16. Quebatte, L.; Haas, M.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Nguyen, Q. T.; Severin, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1084-1088.
17. Ando, T.; Sawauchi, C.; Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 3597-3605.

18. Gibson, V. C.; O'Reilly, R. K.; Reed, W.; Waas, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **2002**, 1850-1851.
19. Hou, C.; Qu, R.; Ji, C.; Wang, C.; Wang, C. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 219-225.
20. Wang, G.; Zhu, X.; Zhu, J.; Cheng, Z. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 483-489.
21. Matsubara, K.; Matsumoto, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 4222-4228.
22. Stoffelbach, F.; Haddleton, D. M.; Poli, R. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 2099-2105.
23. Jian, C.; Chen, J.; Zhang, K. *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 2625-2631.
24. Braunecker, W. A.; Itami, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, 38, 9402-9404.
25. Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Tang, W.; Brooks, S. J.; Matyjaszewski, K.; Weisman, G. R.; Wong, E. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 257, 132-140.
26. Tang, H.; Arulsamy, N.; Radosz, M.; Shen, Y.; Tsarevsky, N.,V.; Braunecker, W.,A.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16277-16285.
27. Chatterjee, D. P.; Chatterjee, U.; Mandal, B. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 4132-4142.
28. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, 38, 4139-4146.
29. Gromada, J.; Spanswick, J.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 551-566.
30. Hou, C.; Ji, C.; Wang, C.; Qu, R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 226-231.
31. Muñoz-Bonilla, A.; Lopez, Madruga, E.; Fernandez-Garcia, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 71-77.
32. Miura, Y.; Satoh, T.; Narumi, A.; Nishizawa, O.; Okamoto, Y.; Kakuchi, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1436-1446.

33. Shibata, T.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 3609-3615.
34. Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, 40, 1858-1863.
35. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 5825-5829.
36. Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Gonzalez-Bernardo, C.; Martin-Vaca, B. M. *Organometallics* **1996**, 15, 302-308.
37. Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1625-1631.
38. Matyjaszewski, K.; Gobelt, B.; Paik, H.; Horwitz, C. P. *Macromolecules* **2001**, 34, 430-440.
39. Braunecker, W. A.; Brown, W. C.; Morelli, B. C.; Tang, W.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, 40, 8576-8585.
40. O'Reilly, R. K.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Polyhedron* **2004**, 23, 2921-2928.
41. Richel, A.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2077-2081.
42. Richel, A.; Tutusaus, O.; Viñas, C.; Teixidor, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Polym. Preprints* **2005**, 46(2), 227-228.
43. Tang, W.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1598 – 1604.
44. Nashikawa, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 2204-2209.
45. De Clercq, B.; Verpoort, F. *Macromolecules* **2002**, 35, 8943-8947.
46. Tsarevsky, N.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2004**, 37, 9768-9778.
47. Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1271-1285.
48. Grishin, I. D.; Grishin, D. F. *Russ. Chem. Rev.* **2008**, 77(7), 633-648.
49. Motoyama, Y.; Hanada, S.; Shimamoto, K.; Nagashima, H. *Tetrahedron* **2006**, 62, 2779-2788.

50. Diaz Camacho, F.; Lopez Morales, S.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. *Macromolecular Symposia* **2006**, 242 (1), 25-33.
51. Diaz Camacho, F.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A.; Alexandrova, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 4193-4204.
52. Ryabov, A. D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6529-6532.
53. Ceron-Camacho, R.; Morales-Morales, D.; Hernandez, S.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A. D. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4988-4995.
54. Granel, G.; Dubois, Ph.; Jerome, R.; Teyssir, Ph. *Macromolecules* **1996**, 29, 8576-8582.
55. Van de Kuil, L. A.; Grove, D. M.; Gossage, R. A.; Zwikker, J. W.; Jennesken, L. W.; Drenth, W.; Van Koten, G. *Organometallics* **1997**, 16, 4985-4994.
56. Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R.; Estevez, H.; Alexandrova, L.; Fisher, A.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1626-1634.
57. Le Lagadec, R.; Alexandrova, L.; Estevez, H.; Pfeffer, M.; Laurinavicius, V.; Razumiene, J.; Ryabov, A. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 242, 25-33.
58. Quebatte, L.; Scopelli, R.; Severin, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 16, 3353-3358.
59. De Clerq, B.; Verpoort, F. *Polym. Bull.* **2003**, 50, 153-160.
60. Delaude, L.; Delfosse, S.; Richel, A.; Demonceau, A.; Norls, A. F. *Chem. Comm.* **2003**, 1526-1527.
61. Arrowood, B. N.; Lail, M.; Gunnoe, B.; Boyle, P. D. *Organometallics* **2003**, 22, 4692-4698.
62. Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996**, 29, 1070-1072.
63. Katani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 2420-2424.
64. Katani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 6877-6880.
65. Uegaki, H.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 3003-3009.

66. Schubert, U. S.; Hochwimmer, G.; Spindler, C. E.; Nuyken, O. *Pol. Bull.* **1999**, 43(4-5), 319-326.
67. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 6732-6737.
68. Ryabov, A. D.; Estevez, H.; Alexandrova, L.; Pfeffer, M.; Le Lagadec, R. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 883-887.
69. Matyjaszewski, K.; Wang, J. S. *Macromolecules* **1995**, 28, 7572-7573.
70. Jiaming, Z.; Rui, L.; Jianying, H.; Jiayan, C.; Xurong, L.; Yutai, I.; Yousi, Z. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, 45, 4082-4090.
71. Fuji, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2003**, 35, 2949-2954.
72. Zhang, H.; Schubert, U.S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 4882-4894.
73. Jakubowski, W.; Tsarevsky, N.V.; Higashihara, T.; Faust, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, 41, 2318-2323.
74. Poli, R.; Stoffelbach, F.; Maria, S.; Mata, J. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2537-2548.
75. Wang, B.; Zhuang, Y.; Luo, X.; Xu, S.; Zhou, X. *Macromolecules* **2003**, 36, 9684-9686.
76. G. Odian. *Principles of Polymerization*, 2 da. ed., John Wiley & Sons, **1981**.
77. Challa. *Polymer Chemistry: An Introduction*, 1era. ed., Ellis Horwood, **1993**.
78. K. Matyjaszewski. Ed., *Controlled Radical Polymerization*, American Chemical Society: Washington, DC, USA, Vol. 685, **1998**.
79. J. McMurry. *Química Orgánica*, 6th. ed. Thomson, **2004**.
80. K. Matyjaszewski, J. Xia. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
81. K. Matyjaszewski. Ed., *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in A TRP, NMP, and RAFT*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, Vol. 768, **2000**.
82. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Tetrahedron*, **1997**, Vol. 53, No. 45, pp. 15445-15457.

83. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **2000**, 33, 5825.
84. M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3698.
85. M. K. Georges, R.P. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer.  
*Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
86. N. A. Listigovers, M. K. Georges, P.G. Odell, B. Keoshkerian.  
*Macromolecules* **1996**, 29, 8992.
87. K. Onho, Y. Izu, S. Yamamoto, T. Miyamoto, T. Fukuda. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1619.
88. K. A. Davis, K. Matyjaszewski. *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, Springer, Berlin, Alemania, **2002**.
89. K. Matyjaszewski, T.P. Davis. *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley Interscience, New York, USA, **2002**.
90. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
91. S.N. Lewis, J.J. Miller, S. Winstein. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1478.
92. K. Matyjaszewski. *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3095.
93. T.E. Patten, K. Matyjaszewski. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 895.
94. J. Queffelec, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **2000**, 33, 8629.
95. K. Matyjaszewski, J.S. Wang. WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5, 763, 548.
96. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N.E. McDermott. *Macromolecules* **1997**, 30, 8161.
97. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **2000**, 33, 6746.
98. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1999**, 32, 2420.
99. J.S. Wang, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.
100. F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 538.
101. M. Teodorescu, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **2000**, 33, 2335.

102. T. Grimaud, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1997**, 30, 2216.
103. C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie. *Macromolecules* **1996**, 29, 8576.
104. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1997**, 30, 4507.
105. P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome.,  
*Macromolecules* **1997**, 30, 7631.
106. G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie.  
*Macromolecules* **1998**, 31, 542.
107. K. Matyjaszewski, S. J. Jo, H. J. Palk, S. G. Gaynor. *Macromolecules* **1997**, 30, 6398.
108. S. M. Jo. S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Polym. Div.)* **1996**, 37(2), 272.
109. E. J. Ashford, V. Naldi, R. O'Dell, N. C. Billingham. S. P. Armes. *Cem. Commun.* **1999**, 1285.
110. J. S. Wang, K. Matyjaszewski. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
111. J. A M. Brandts, P. van de Geijn, E. E. van Faassen, J. Boersma, G. van Koten. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 246.
112. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1999**, 32, 2420.
113. V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann. *Macromolecules* **1996**, 29, 3665.

## Congresos y Artículos

1.- Aguilar Lugo, C.; Le-Lagadec, R.; Alexandrova, L.; Controlled/Living Radical Polymerization of styrene catalyzed by two cyclometalated Ru(II) complexes; International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMEX 2006, Huatulco, México, November 5-9, 2006; p.71.

2.- Aguilar Lugo, C.; Le-Lagadec, R.; Alexandrova, L.; Controlled Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate using Ru (II) Cyclometalated Complexes with Bidentate Ligands; The 10<sup>th</sup> Pacific Polymer Conference (PPC 10), Kobe, Japan, December 4-7, 2007; 6P1S1-007a.

3.- Aguilar Lugo, C.; Cerón Camacho, R.; Le-Lagadec, R.; Alexandrova, L.; Comparative study of ruthenium cyclometalated complexes as catalysts for living radical polymerization of styrene; 236th American Chemical Society National Meeting, Philadelphia, Pennsylvania (USA), August 17-21; ID 1191948.

4.- Aguilar Lugo, C.; Le-Lagadec, R.; López Morales, S.; Cedillo Valverde, G.; Cerón Camacho, R.; Alexandrova, L.; Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Mediated by Ruthenium (II) and Osmium (II) Cyclometalated Complexes with Bidentate Ligands; MACROMEX 2008, 1st US-Mexico Symposium on Advances in Polymer Science, Los Cabos, Baja California, Mexico, December 7-10, 2008, p.1-4.

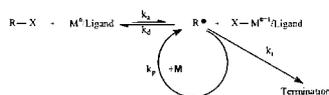
COMPARATIVE STUDY OF RUTHENIUM CYCLOMETALATED COMPLEXES AS CATALYSTS FOR LIVING RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE.

Carla Aguilar-Lugo<sup>1</sup>, Ronan Le-Lagadeç<sup>2</sup>, Ricardo Cerón-Camacho<sup>2</sup> and Larissa Alexandrova<sup>1</sup>.

(1) Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Mexico City, calemb@yahoo.com, (2) Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico.

Introduction

Living radical polymerization mediated by transition metal complexes (ATRP) is one of the most actual themes in the polymer science. Using this approach new polymer systems of controlled architecture and molecular weights have been synthesized with polydispersities close to or even less than 1.1.<sup>1,2</sup> The key reaction here is a reversible one-electron redox homolitical halogen abstraction by a transition metal catalyst form a halogen containing initiation, typically an alkyl halide, as it is shown in scheme 1.



Scheme 1. Generally accepted mechanism for ATRP.

In spite of a great number of papers dedicated to the area and a large variety of the transition metal complexes successfully used for ATRP it is still difficult to predict catalytic properties of the complexes based on their structure. Detailed mechanistic investigations were mostly carried out on Cu(I) complexes; meanwhile the other transition metal compounds applied for these purposes are not so well studied.<sup>3,4,5</sup> The great variety in the complexes' structures and ligands options for ruthenium made it one of the most promising candidate to discover a new catalyst of high activity or able to mediate living polymerization of challenging systems, such as low reactive monomers or polymerization in protic media. Our research group developed very effective routes for synthesis of new cyclometalated Ru(II) complexes which are robust on one side and have relatively low redox potential on another<sup>6</sup>, that makes them attractive as catalyst in ATRP. Additionally the synthetic approach allows gradual modification of the complexes by the ligand exchange. The latter is especially useful for design of desirable structure or in the structure – activity correlation studies.

Here we would like to report a comparative analysis of three cyclometalated cationic Ru(II) complexes, [Ru(Phpy)(Bpy)]PF<sub>6</sub> (1), [Ru(Phpy)(Phen)]PF<sub>6</sub> (2), and [Ru(Phpy)(Me<sub>2</sub>Bpy)]PF<sub>6</sub> (3), where Phpy, Bpy, Me<sub>2</sub>Bpy and Phen are 2-Phenylpyridine, 2,2'-Bipyridyl, 4,4'-Methyl-2,2'-Bipyridyl and 1,10-Phenanthroline respectively (see Figure 1 for their structures), applied as catalysts for radical polymerization of styrene. The complexes are coordinatively saturated with two bidentant ligands, they exhibit low redox potentials in comparison with similar Ru(II) structures and additionally are not sensitive to air and can be used without extreme precautions. To our knowledge, the complexes of such structures have never been reported as catalysts in ATRP.

Experimental

**Materials.** Styrene (St) was dried over magnesium sulfate, distilled under reduced pressure and kept under argon. The other reagents and solvents were used as received from Aldrich Chem. Co. Ruthenium complexes were synthesized as described in reference 6.

**Polymerization Procedures.** Polymerizations were conducted in bulk and solution (Anisole 50% v/v) under nitrogen atmosphere at 100°C and in presence of aluminum isopropoxide Al(Oi-Pr)<sub>3</sub> and without it. The molar ratio of Monomer/Initiator/Ru(II)/Al(Oi-Pr)<sub>3</sub> was held at 200/1/1/1 or 0.1-phenylethyl bromide (PEB) and ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB), were used as initiator.

**Analysis.** The conversions were determined by GC (Shimadzu GC-2010) equipped with one capillary column RESTEK stabilwax (30m, 0.53 mmID, 0.5 μndf) with decane as internal standard. The molecular weights and molecular weight distribution of the polymers were analyzed by GPS (Waters 2695 ALLIANCE Separation Module) equipped with two HSP gel (HR MB-L molecular weight range from 5x10<sup>2</sup> to 7x10<sup>5</sup> and MB-B from 10<sup>3</sup> to 4x10<sup>6</sup>) in series and a RI Waters 2414 detector. THF was used as the eluent at 35° C with a flow rate of 0.5 ml/min. Linear polystyrene standards were utilized for the GPC calibrations.

<sup>1</sup>H NMR spectra of the polymers were obtained on a Bruker Avance 400 MHz spectrometer using C<sub>2</sub>DCl<sub>2</sub> as solvent.

Results and Discussion

All three ruthenium catalysts, 1 – 3, used in the study have similar 18 electrons octahedral structures, where the only difference lies in the diimine ligands. When switching from Phen (1) to Bpy (2) and then to Me<sub>2</sub>bpy (3) the complex becomes slightly bulkier and electronic differences are also introduced. The Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> reduction potentials in acetonitrile of 1 and 2 are almost equal (543 mV and 540 mV vs. Ag/AgCl respectively), while the electron-donating methyl groups of the Me<sub>2</sub>bpy ligands induced a significant decrease of the Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> reduction potential (441 mV for 3 under the same conditions). The three compounds were able to mediate radical polymerization of styrene with good control. However the level of control and catalytic activity were quite different under the same polymerization conditions.

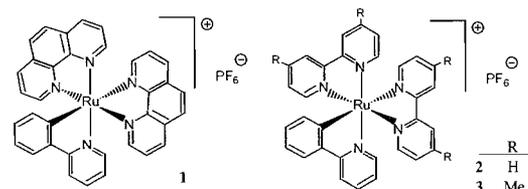


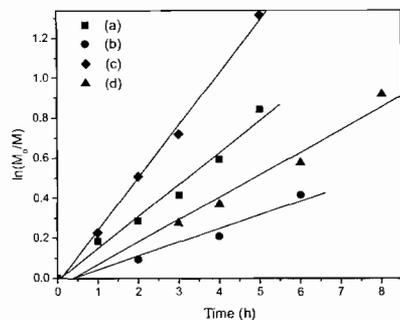
Figure 1. Structures of Ru complexes

Table 1. ATRP of St in Bulk.

Complex	Initiator	Time (h)	Conv (%)	MnX10 <sup>-3</sup> (g/mol)	MnX10 <sup>-3</sup> theor (g/mol)	Mw/Mn
1	PEB	a	8	60	10.1	12.5
		b	5	73	14.7	15.2
1	EBiB	a	8	57	8.8	11.8
		b	6	57	7.4	11.8
2	PEB	a	10	35	11.1	7.3
		b	8	66	9.7	13.7
2	EBiB	a	6	34	8.7	7.1
		b	5	58	10.0	12.0

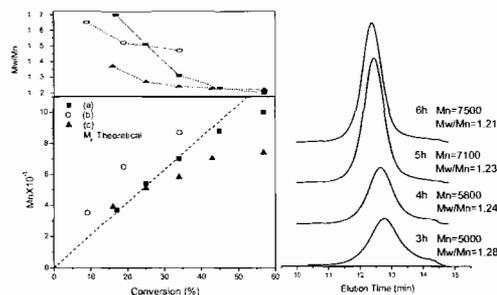
a [St]<sub>0</sub>: [Complex]<sub>0</sub>: [Initiator]<sub>0</sub> = 200:1:1. b [St]<sub>0</sub>: [Complex]<sub>0</sub>: [Initiator]<sub>0</sub>: [Al(OiPr)<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 200:1:1:1; 100 °C.

Under the reaction conditions activity of the complexes was high enough to mediate the polymerization without any additives, however the use of Al(OiPr)<sub>3</sub> generally increased the polymerization rate and improved the control over the molecular weights. They were closer to the theoretical values as well as polydispersities were narrowed. The polymerization data for complexes 1 and 2 are presented in the Table 1. It is worth noting that the polymerization catalyzed by 1 was much less affected by the Al additive and the initiator nature: both polymerization rate and molecular weights only slightly changed in the Al(OiPr)<sub>3</sub> presence and no difference was observed in the polymerizations initiated by PEB or EBiB. Meanwhile the polymerizations mediated by 2 are much more sensitive to both factors, presence of the Al additive as well as initiator nature. The polymerizations accelerated drastically, the level of control was also notably improved by addition of Al(OiPr)<sub>3</sub> and PEB turned out to be a more efficient initiator for the polymerization catalyzed by 2.



**Figure 2.** (a)  $[St]_0:[2]_0:[EBiB]_0:[Al(OiPr)_3]_0 = 200:1:1:1$ . (b)  $[St]_0:[2]_0:[EBiB]_0 = 200:1:1$ . (c)  $[St]_0:[1]_0:[EBiB]_0:[Al(OiPr)_3]_0 = 200:1:1:1$ . (d)  $[St]_0:[1]_0:[EBiB]_0 = 200:1:1$ ; 100 °C, bulk.

The bulk polymerizations with both catalysts were rather fast, relatively high conversions were reached within 6-8 h, and followed first-order linear kinetics, indicating that radical concentration was constant throughout the polymerization process (Table 1 and Figure 2). However, the polymerizations mediated by complex 1 were faster than those with complex 2.



**Figure 3.** (a)  $[St]_0:[2]_0:[EBiB]_0:[Al(OiPr)_3]_0 = 200:1:1:1$ . (b)  $[St]_0:[2]_0:[EBiB]_0 = 200:1:1$ . (c)  $[St]_0:[1]_0:[PEB]_0:[Al(OiPr)_3]_0 = 200:1:1:1$ , bulk. Mn graphic and GPC curves showing the evolution of molecular weight of (c).

Evolution of the molecular weights and polydispersities with conversion for 1 and 2 in the bulk polymerization is shown in Figure 3. In both systems molecular weights increased linearly with conversion and were close to the calculated values; polydispersities were also narrowed in the course of the polymerization from 1.45 till 1.2. End group analysis of the PSt obtained in the system of  $[St]_0:[1]_0:[PEB]_0:[Al(OiPr)_3]_0 = 200:1:1:1$  performed by  $^1H$  NMR spectroscopy clearly showed the broad signal at 4.3-4.46 ppm attributed to the proton located in the  $\alpha$ -position of the bromine, as well as another signal from methyl proton of PEB at 1.1 ppm as it was reported in the literature<sup>7,8</sup>. The molecular weight estimated from  $^1H$  NMR was in a good agreement with that from GPC data. All the above results are evidence of the living nature of the polymerizations mediated by 1 and 2. In spite of the same redox potential and structure similarity of these two compounds 1 was more active and robust catalyst: the polymerization mediated by 1 was almost not sensitive neither to  $Al(OiPr)_3$  presence nor to the initiator nature.

In order to verify influence of the redox property of the catalysts the comparative study of the solution PEB-initiated polymerization of St mediated by 1, 2 and 3, the complex with the lowest redox potential, was performed without any additives. The results are shown in the Table 2. As it could be seen, 1 again demonstrated the highest activity together with good control.

Complex 3 was almost 30% less effective, but it was more active than its structurally analogous 2.

**Table 2.** ATRP of St in solution Anisole 50% v/v

Complex	Time (h)	Conv (%)	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_n \times 10^{-3}$ theor (g/mol)	Mw/Mn
1	9	47	10.1	11.8	1.25
	24	81	13.9	16.7	1.23
2	8	30	10.0	6.2	1.37
	24	44	11.4	8.9	1.21
3	12	29	6.8	6.0	1.43
	24	63	12.2	13.1	1.32

$[St]_0:[Complex]_0:[PEB]_0 = 200:1:1$ ; 100 °C.

## Conclusions

We have studied the behavior of three 18 electrons octahedral Ru(II) cyclometalated complexes with bidentate diimine ligands for the catalytic living radical polymerization of styrene. Such coordinatively saturated complexes with no obvious labil ligands have not been previously applied for ATRP. It was demonstrated that a low redox potential is not a crucial characteristic for high catalytic activity of such compounds. However, the bulkiness of the ligands may be of similar importance in affecting the catalysts performance. This is probably because that more compact ligand structure permits closer contact of the halogen with the metal centre.

**Acknowledgements** We are thankful to M.C. S. López for GPC analysis, M.C. G. Cedillo for NMR and PAPIIT and CONACyT for financial support.

## References

- Braunecker W. A., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93.
- Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689.
- Braunecker W. A., Brown W. C., Morelli B. C., Tang W., Poli R., Matyjaszewski K., *Macromolecules* **2007**, *40*, 8576.
- Matyjaszewski K., Nanda A. K., Tang W., *Macromolecules* **2005**, *38*, 2015.
- Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules* **2000**, *33*, 5825.
- Ryabov A., Le Lagadec R., Estevez H., Alexandrova L., Fisher A., Pfeffer M., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1626.
- Jiaming Z., Rui L., Jianying H., Jiayan C., Xurong L., Yutai L., Yousi Z., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4082.
- Wang J., Matyjaszewski K., *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572.

# "Living" Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes Bearing Nonlabile Ligands

C. AGUILAR-LUGO,<sup>1</sup> R. LE LAGADEC,<sup>2</sup> ALEXANDER D. RYABOV,<sup>3</sup> G. CEDILLO VALVERDE,<sup>1</sup> S. LOPEZ MORALES,<sup>1</sup> L. ALEXANDROVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510, México

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510, México

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania 15213

Received 27 January 2009; accepted 29 March 2009

DOI: 10.1002/pola.23445

Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

**ABSTRACT:** Cationic substitutionally inert cyclometalated ruthenium (II) and osmium (II) complexes,  $([M(o-C_6H_4-2-py)(LL)_2]PF_6)$ , where LL-1,10-phenanthroline (phen) or 2,2'-bipyridine (bipy), were used for radical polymerization of styrene. Gradual modification of the complexes within the series allowed comparison of the catalytic activity and the redox properties. There was no correlation between the reducing powers of the complexes and their catalytic activities. The osmium compound of the lowest reduction potential was not active. All the ruthenium complexes catalyzed the polymerization of styrene in a controlled manner; but the level of control and the catalytic activity were different under the same polymerization conditions.  $[Ru(o-C_6H_4-2-py)(phen)_2]PF_6$  demonstrated the best catalytic performance though its redox potential was the highest. It catalyzed the "living" polymerization with a reasonable rate at a catalyst-to-initiator ratio of 0.1. 1 equiv. of  $Al(OiPr)_3$  accelerated the polymerization and improved the control, but higher amount of  $Al(OiPr)_3$  did not speed up the polymerization and moved the process into the uncontrollable regime. Under the most optimal conditions, the controlled polymerization occurs fast without any additive and the catalyst degradation. Added free ligands inhibited the polymerization suggesting that the catalytically active ruthenium intermediates are generated via the reversible dechelation of bidentate phen or bipy ligands. © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 47: 3814–3828, 2009

**Keywords:** atom transfer radical polymerization (ATRP); catalysts; polystyrene; ruthenium complexes; styrene polymerization

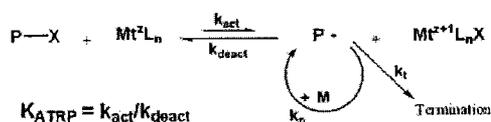
Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

Correspondence to: L. Alexandrova (E-mail: laz@servidor.unam.mx)

*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 47, 3814–3828 (2009)  
© 2009 Wiley Periodicals, Inc.

## INTRODUCTION

The transition metal-catalyzed radical addition or Karasch reaction (ATRA) has attracted much attention as a powerful tool for a carbon–carbon bond formation.<sup>1–3</sup> Interest in transition metal



**Scheme 1.** Generally accepted mechanism of ATRP.

complexes, which are able to catalyze this kind of addition, has recently been renewed because of the development of atom transfer radical polymerization (ATRP) by Sawamoto and Matyjaszewski using ruthenium and copper complexes, respectively.<sup>4,5</sup> ATRA and ATRP have much in common, and ATRP can be considered as an extension of the ATRA reaction at high ratios of olefin (monomer) to halide (initiator). However, not all catalysts that are efficient in ATRA display the same activity/control in ATRP.<sup>2,3,6,7</sup> Many efficient catalytic systems based on different transition metals have been developed for ATRP, but copper compounds remain the most active and versatile catalysts, which are able to conduct polymerization of various vinyl monomers with a good control.<sup>6,8–33</sup> Ruthenium<sup>11</sup> plays a prominent role in the Kharasch chemistry, particularly  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  has been known as one of the most efficient catalyst for ATRA.<sup>2</sup> Nevertheless, Ru-systems are still not so well developed for ATRP, in spite of the fact that these complexes were among the first reported for the purpose. The key element of ATRP is a transition metal complex  $\text{Mt}^z\text{L}_n$ , which interacts with dormant halide-capped chains  $\text{P-X}$  to give the active radicals  $\text{P}^\bullet$  and the metal derivative  $\text{Mt}^{z+1}\text{L}_n\text{X}$  oxidized by one electron (Scheme 1). Through this reversible redox process, populations of propagating radicals and dormant species are appropriately balanced to achieve a good controllability of molecular weight characteristics and end groups.

The equilibrium constant  $K_{\text{ATRP}}$  normally lies between  $10^{-4}$  and  $10^{-10}$  for satisfactorily controlled polymerizations,<sup>34</sup> which means that the great majority of the polymer chains exists as dormant species, and the catalyst predominantly remains in its original low oxidation state. Metal complexes active in ATRP should meet at least two criteria: (1) they should be able to receive a halogen from the dormant end and (2) they should readily but reversibly be oxidized.<sup>35</sup> The Scheme 1 represents ATRP mechanism in a general way and doesn't show, for example, ligand dissociation for coordinatively saturated complexes. The latter should have at least one labile ligand that should

dissociate to open a site for binding the halogen.<sup>2,10,36</sup> According to the scheme, electrochemical properties of the catalyst determine its activity: the low reduction potential facilitates the le oxidation and therefore low-potential complexes could be more active. Indeed, the kinetic work of the Matyjaszewski's group<sup>25,26,37–39</sup> has revealed a linear correlation between the catalytic activities and the redox potentials for different Cu complexes. Similar dependence was observed for a series of five-coordinated  $\text{Fe}^{\text{II}}$  catalysts,<sup>40</sup> but there was no correlation when the five- and four-coordinated complexes were compared. The four-coordinated complexes were more active ATRP catalysts despite their significantly higher redox potentials that were attributed to their less sterically crowded coordination sphere favorable for halide binding. The structure-ATRP activity relationship for  $\text{Ru}^{\text{II}}$  catalysts has a highly sophisticated character, even though there is quite direct correlation between the redox potential and the activity in ATRA reactions.<sup>41</sup> Sawamoto and coworkers<sup>35</sup> reported rough redox potential-activity correlation for the structurally analogous half-metallocene-type  $\text{Ru}^{\text{II}}$  complexes, but no relationship was observed when electronically equivalent but structurally somewhat dissimilar complexes were evaluated. Demonceau and coworkers<sup>13,42</sup> showed that the relationship for the half-sandwich *p*-cymene  $\text{Ru}^{\text{II}}$  based complexes, which were very active in ATRP of several vinyl monomers, is even more complex. Coarse correlation was found for a  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\text{PR}_3)_2]$  series, but even within these structurally analogous complexes, the reliance was not completely reproducible and also depended on the monomer. In addition, no correlation was noticed for the related  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\text{NHC})]$  complexes (NHC = *N*-heterocyclic carbene) and no relationship was noticed when even slightly structurally different complexes were compared. Thus, electrochemical parameters could not be a clear-cut predictive tool of the catalyst's efficiency in ATRP, particularly for the Ru-compounds, and the electrochemistry-structure-ATRP activity relationship is far not clear yet. A recent analysis of Cu-, Ru- and Os-complexes of comparable ATRP activity referred the last two as very promising candidates for development of new highly active ATRP catalysts required for challenging systems.<sup>39</sup> They have higher reduction potentials than the Cu catalysts, but larger affinity to halide (halidophilicity).<sup>39,43</sup> Some  $\text{Ru}^{\text{II}}$  systems have higher aqua stability,<sup>44,45</sup> and therefore may be more effective in water-

based polymerizations when compared with Cu catalysts, which are hydrolyzed to a significant extent.<sup>8,46</sup> The use of Os compounds is limited in polymer chemistry, and the ability of coordinatively unsaturated complexes  $\text{OsBr}(\text{Cp}^*)\text{P}i\text{Pr}_3$  and  $\text{Os}(\text{PPh}_3)_3\text{Hal}_2$  (Hal = Br, Cl) to mediate living radical polymerization has been recently discovered.<sup>24,39</sup> Osmium is more expensive and less environmentally friendly than Ru, but the Os-complexes have about 0.2–0.3 V lower reduction potentials compared with their Ru-analogues<sup>47</sup> and thus might surpass them in terms of activity.

The survey of  $\text{Ru}^{\text{II}}$  complexes used in controlled polymerization of alkenes indicates that most of them contain potentially labile ligands that may dissociate and open a coordinative site for the subsequent incorporation of halide atom of the initiator (Scheme 1).<sup>8,9,48</sup> The complex lability is both advantageous and disadvantageous. Without it, the activation step driven by  $k_{\text{act}}$  is problematic but too labile complexes are usually unstable under harsh catalytic conditions, decompose and polymerization may lose control.<sup>49</sup>

Therefore, it is a challenge to introduce a substitutionally inert transition metal catalyst, which shows significant stability under the catalytic conditions alongside with a substantial catalytic activity. Examples of such  $\text{Ru}^{\text{II}}$  species are reported in this work.

We have reported the application of cationic cyclometalated Ru complex, namely  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ , for radical polymerization of various vinyl monomers.<sup>50,51</sup> However, the polymerizations proceeded uncontrollably. An acceptable level of control was reached in the presence of  $\text{SnCl}_2$  as a reducing agent and the insoluble  $\text{Ru}^{\text{II}}$  catalyst. The system was complex, unstable, and impractical for applications. Moreover, the complexity of the system makes difficult mechanistic investigation of the process. Studied here, the series of easy-to-make cyclometalated  $\text{Ru}^{\text{II}}$  and  $\text{Os}^{\text{II}}$  complexes<sup>52,53</sup> incorporating 2-phenylpyridine (phpy), 2,2'-bipyridine (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen) ligands  $[\text{M}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{LL})_2]\text{PF}_6$  (LL = bipy or phen, Fig. 1) is characterized by enhanced resistance to ligand substitution. At the first sight, these complexes should not show catalytic activity in the controlled radical polymerization of styrene. However, as we demonstrate here, the  $\text{Ru}^{\text{II}}$  complexes, 1–4, reveal both anticipated stability together with unexpectedly high catalytic activity. Apart from our studies, a cyclometalated Ni compound has been reported as a catalyst for ATRP.<sup>54,55</sup> Meanwhile, cyclometalated

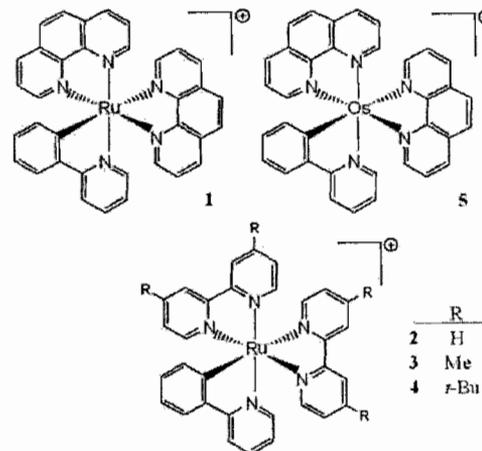


Figure 1. Structures of the complexes.

complexes have certain advantages as catalysts. Stabilized by chelation, the metal-carbon  $\sigma$ -bond makes these complexes robust and, most importantly, reduces notably their reduction potential.<sup>52,56,57</sup> The cationic nature of the complexes may also improve their catalytic properties as has been observed for other ruthenium compounds.<sup>44,58,59</sup>

## EXPERIMENTAL

### Materials

All reagents were purchased from Aldrich Chem. Co. Styrene (St) (99%) was washed three times with 1 wt % NaOH solution and passed through a column filled with neutral alumina. All other chemicals were used as received: anisole 99%, aluminum isopropoxide 99.99+%, ethyl-2-bromoisobutyrate (EBiB) 98%, and 1-phenylethyl bromide (PEB) 97%.

### Synthesis of Ru and Os Complexes

The complexes,  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$  (1),  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bipy})_2]\text{PF}_6$  (2),  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Me}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$  (3) and  $[\text{Os}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$  (5) were prepared according to the literature.<sup>52,53,56</sup> New  $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{t-Bu}_2\text{-bipy})_2]\text{PF}_6$  (4) was synthesized analogously to the other Ru complexes. The detailed experimental procedure and characterization of the complex are given as Supporting Information.

### Polymerization Procedures

Polymerizations were carried out in bulk and solution (anisole 50/50 v/v) under nitrogen atmosphere at 100 °C. In a typical polymerization, the ruthenium complexes and the aluminum isopropoxide, Al(OiPr)<sub>3</sub>, were added to a round-bottom flask with a constant flow of nitrogen, then the monomer and solvent were introduced via a syringe into the flask. The resulting solution was immersed in an oil bath previously heated to 100 °C and stirred for ~10 min until its complete homogenization. Next, the initiator was added to the heated homogeneous mixture. Most of the experiments were conducted under conditions where the molar ratio of [Monomer]<sub>0</sub>/[Initiator]<sub>0</sub>/[Complex]<sub>0</sub>/[Al(OiPr)<sub>3</sub>]<sub>0</sub> was held at 200/1/1/1 (8.7 M/43.5 mM/43.5 mM/43.5 mM) or without the Al additive at [Monomer]<sub>0</sub>/[Initiator]<sub>0</sub>/[Complex]<sub>0</sub> = 200/1/1 (8.7 M/43.5 mM/43.5 mM). EBiB and PEB were used as initiators. The samples were removed from the flask after certain time intervals using a degassed syringe. Samples for the GPC measurements were dissolved in THF, and the solution was passed through Florisil 60–100 Mesh column to remove the catalyst.

### Analyses

Conversion was determined from the concentration of residual monomer measured by gas chromatography (GC) using a Shimadzu GC-2010 gas chromatograph equipped with one capillary column RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm ID, and 0.5 μm df). *n*-Decane (13.0 mM) as an internal standard was added in every polymerization. Analysis conditions: injector temperature, 220 °C; temperature program, 4 min 40 °C, 15 °C/min until 220 °C, 2 min 220 °C.

The molecular weights and molecular weight distributions of the polymers were analyzed by GPC (Waters 2695 ALLIANCE Separation Module) equipped with two HSP gel columns (HR MB-L molecular weight range from 5 × 10<sup>2</sup> to 7 × 10<sup>5</sup> and MB-B from 10<sup>3</sup> to 4 × 10<sup>6</sup>) in series and a RI Waters 2414 detector. THF was used as an eluent at 35 °C with a flow rate of 0.5 mL/min. Linear polystyrene standards were utilized for the GPC calibrations. Theoretical molecular weights were calculated without taking into account the end groups according to the following equation:  $M_{n,th} = ([\text{Monomer}]_0/[\text{Initiator}]_0) \times \text{Conversion} \times \text{MW}_{\text{monomer}}$  where 0 ≤ conversion ≤ 1.

*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*  
DOI 10.1002/pola

Electrochemical measurements were performed on a PC-interfaced potentiostat-galvanostat AUTOLAB PGSTAT 12. A three-electrode setup was used with a BAS working glassy carbon electrode, Ag/AgCl reference electrode, and auxiliary Pt electrode. Before each measurement, the working electrode was polished with a diamond paste and rinsed with acetone and distilled water. The measurements were performed in 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> solution of acetonitrile. The concentration of the complexes was kept at 10<sup>-3</sup> M in all runs. The voltammograms of the complexes are shown in Supporting Information.

<sup>1</sup>H NMR spectra were obtained on a Bruker Avance 400 MHz spectrometer using CDCl<sub>3</sub> and *d*<sub>7</sub>-DMF as solvents.

UV-vis measurements were performed on a Cary 400 UV-vis spectrophotometer (Varian). Anisole solutions of the complexes of 0.20–0.22 mM concentrations were used for these measurements. To get similar level of the absorption (the complex concentration), 10 μL aliquots were taken from the reaction mixture of the basic composition of [St]<sub>0</sub>/[Initiator]<sub>0</sub>/[Ru<sup>II</sup>]<sub>0</sub> = 200/1/1 in bulk and diluted to 2 mL with anisole.

## RESULTS AND DISCUSSION

### General Observations

All the five catalysts, 1–5, used in the study have similar 18 e octahedral structures, where the only difference between the ruthenium complexes, 1–4, lies in the diimine ligands (see Fig. 1). On going from phen (1) and bipy (2) to Me<sub>2</sub>bipy (3) and then to *t*-Bu<sub>2</sub>bipy (4), the complexes become bulkier and slightly different electronically. The Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> reduction potentials ( $E_{1/2}$ ) in acetonitrile of 1 and 2 are almost identical (543 mV and 540 mV versus Ag/AgCl, respectively). The electron-donating groups of the *t*-Bu<sub>2</sub>bipy and Me<sub>2</sub>bipy ligands lower the potentials to 436 and 441 mV (MeCN versus Ag/AgCl) correspondingly. Although reducing power of the complexes 3 and 4 with substituted bipy ligands are practically equal, *t*-Bu substituent is significantly bulkier. The osmium complex 5 is a structural analogue of the ruthenium complex 1, but because of the osmium metal center 5 is much more reducing—its reduction potential equals 310 mV versus Ag/AgCl. Thus, we are able to compare catalytic performance of the complexes of very similar structures depending on their reducing power and bulkiness. Bulkier substituents are supposed to make an access

**Table 1.** Polymerization of St in Bulk at 100 °C Mediated by **1** and **2**

Complex	Initiator		Time (h)	Conv. (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
<b>1</b>	PEB	<sup>a</sup>	8	57	8.8	11.8	1.27
		<sup>b</sup>	6	57	7.4	11.8	1.22
<b>1</b>	EBiB	<sup>a</sup>	8	60	10.1	12.5	1.36
		<sup>b</sup>	5 (16)	66 (87)	14.4 (15.9)	13.7 (18.0)	1.23 (1.52)
<b>2</b>	PEB	<sup>a</sup>	10	35	11.1	7.3	1.48
		<sup>b</sup>	8	66	9.7	13.7	1.30
<b>2</b>	EBiB	<sup>a</sup>	6	34	8.7	7.1	1.47
		<sup>b</sup>	5	58	10.0	12.0	1.20

<sup>a</sup>[St]<sub>0</sub>/[Initiator]<sub>0</sub>/[Ru<sup>II</sup>]<sub>0</sub> = 200/1/1 (without Al(OiPr)<sub>3</sub>).

<sup>b</sup>[St]<sub>0</sub>/[Initiator]<sub>0</sub>/[Ru<sup>II</sup>]<sub>0</sub>/[Al(OiPr)<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 200/1/1/1.

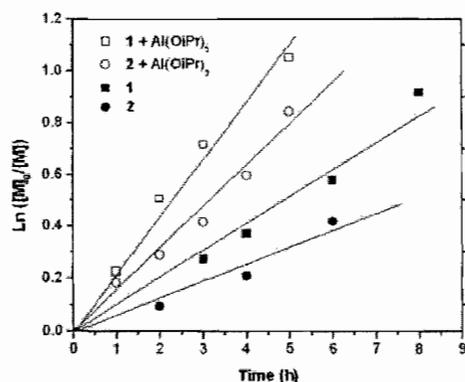
for halogen atom to the metal center more difficult. It should also be noted that the grand majority of the Ru complexes applied so far to ATRP had one or two coordinated halogens (chlorides), and most of them were phosphine containing neutral compounds.<sup>8,9,11,12,15,16,48</sup> The complexes used in the study are halogen-free ionic coordinatively saturated compounds. Complexes of this kind have never been applied for ATRP. Additionally, as mentioned in the introduction, these complexes are very stable and could be stored as solids in air at ambient temperature indefinitely and used in the reactions without special precautions.

All four Ru<sup>II</sup> compounds were able to mediate the radical polymerization of St, but with different rates and levels of control, under the same polymerization conditions (see below). The radical mechanism of the process was verified by applying the radical scavenger (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, TEMPO) methodology. The polymerizations did not proceed when a 5-fold excess of TEMPO with respect to the alkyl bromide (initiator) was introduced in the reaction mixture from the very beginning. Addition of the same amount of TEMPO after 3 h of polymerization stopped the process; the conversion remained constant and did not change with time. No polymerization was observed either in the absence of the alkyl halide when the St-catalyst system was kept at 100 °C for 16 h, but the addition of the initiator into this previously heated system led to a notable degree of polymerization even after 2 h.

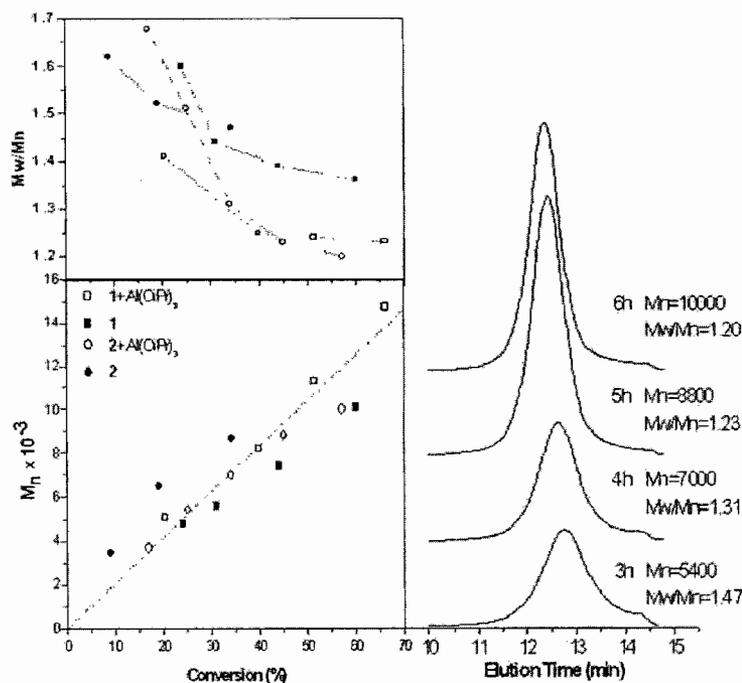
#### Kinetics of the Polymerizations and a Comparative Analysis of the Catalysts

Because the compounds **1** and **2** have the equal redox potentials and closely related but different

phen and bipy ligands, the comparative study of their catalytic behavior was performed. Data for the bulk polymerizations mediated by these two complexes for different reaction conditions: type of the initiator, and presence or absence of Al(OiPr)<sub>3</sub>, are presented in Table 1; kinetic curves are shown in Figure 2. Both catalysts turned out to be very active in ATRP of St: high conversions were reached in 6–10 h depending on the catalyst and the reaction conditions. As seen from the Figure 2, the plots of ln([M]<sub>0</sub>/[M]) as a functions of the reaction time are linear in all cases, indicating a constant radical concentration throughout the polymerization process. The polymerizations were faster in the presence of Al(OiPr)<sub>3</sub>. Pseudofirst-order rate constants ( $k_{obs}$ ) of the polymerizations



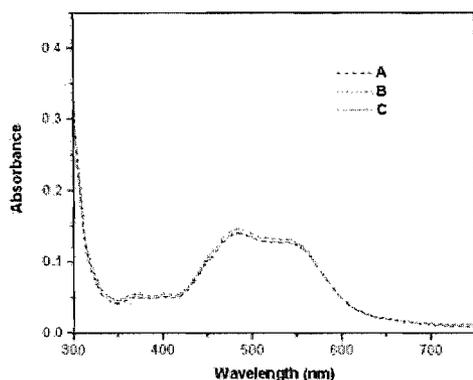
**Figure 2.** Semilogarithmic plots for bulk polymerization of St, mediated by **1** and **2** using EBiB as initiator in the presence and absence of Al(OiPr)<sub>3</sub> at 100 °C; (□)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/1/1; (○)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[2]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/1/1; (■)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub> = 200/1/1; and (●)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[2]<sub>0</sub> = 200/1/1.



**Figure 3.** Evolution of  $M_n$  and PDIs with conversion for the bulk polymerization of St mediated by **1** and **2** with EBiB as initiator at 100 °C. (□)- $[M]_0/[I]_0/[1]_0/[Al]_0 = 200/1/1/1$ ; (○)- $[M]_0/[I]_0/[2]_0/[Al]_0 = 200/1/1/1$ ; (■)- $[M]_0/[I]_0/[1]_0 = 200/1/1$ ; and (●)- $[M]_0/[I]_0/[2]_0 = 200/1/1$ . GPC chromatograms are shown for (○) system.

conducted in the presence of  $Al(OiPr)_3$  equal 0.22 and  $0.16\text{ h}^{-1}$  for the catalysts **1** and **2**, respectively. However, both complexes were sufficiently active to mediate radical polymerization of St even without any additives with somewhat lower  $k_{obs}$  values of  $0.11\text{ h}^{-1}$  for **1** and  $0.06\text{ h}^{-1}$  for **2**. In general, their activities were higher than those reported for the majority of Ru-based catalysts.<sup>6,10–13,16,45,60,61</sup> The molecular weights of thus obtained PSt were very close to the calculated values and evaluated linearly with conversion. The polydispersities (PDIs) were also fairly narrow (Table 1 and Fig. 3).  $Al(OiPr)_3$  is known as an additive that accelerates ATRP mediated by various metal complexes, but it is particularly effective for the Ru-compounds.<sup>9,11,62–67</sup> Usually, it not only increases the polymerization rate but also improves the control over the process. In fact, as we observed for **1** and **2**, the molecular weights were closer to their theoretical values and PDIs were narrower when the Al additive was used

(Table 1 and Fig. 3). Nevertheless, the polymerizations catalyzed by **1** were faster, less affected by the Al additive and the initiator nature than the polymerizations mediated by **2**. Both the polymerization rate and the molecular weight characteristics were not very significantly changed in the presence of  $Al(OiPr)_3$ , and no difference was observed between the polymerization rates initiated by PEB and EBiB for the catalyst **1**, only the PDIs were somewhat narrower in the case of the PEB initiator. On the other hand, the polymerizations mediated by **2** were much more sensitive to both factors: the presence of the Al additive and the type of initiator. The polymerization accelerated drastically, and the level of control was notably improved by addition of  $Al(OiPr)_3$  and EBiB also turned out to be a more efficient initiator than PEB. It is not the first time we have dealt with different behaviors of the complexes with phen and bipy ligands; the different activity of these two ligands in substitution reactions was



**Figure 4.** UV-vis spectra of anisole solutions of **2** and the reaction system in bulk at  $[St]_0/[2]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$  composition ratio. (A) 0.22 mM solution of **2**; (B) solution of the original reaction mixture before the polymerization; and (C) 6 h after polymerization.

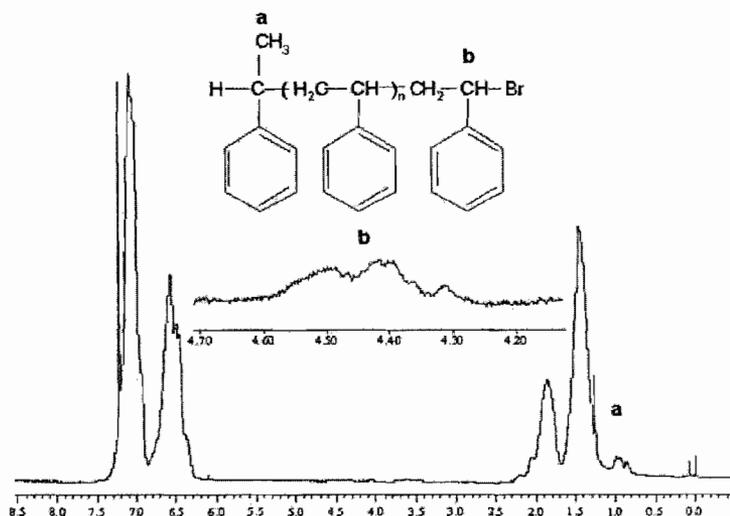
discovered and described by our group.<sup>56,68</sup> These two ligands are closely related and this is reflected in the similarity of the complex's structures; the Ru—C and Ru—N bond lengths as well as the bond angles in these two complexes are very similar.<sup>52,56</sup> Detailed comparison of the X-ray data does not show any important difference between these two structures that could allow us to explain the difference in the chemical behavior between the bipy and phen ligands. The only noticeable different feature is the angles between the ligand planes. In the complex **2**, all the angles are distributed uniformly, close to 90°; meanwhile in the complex **1**, the angle between pphp and phen next to Ru—C  $\sigma$ -bond is notably bigger ( $\sim 96^\circ$ ) than all of the others ( $\sim 90^\circ$ ). This may mean that the phen ligands are a bit more "compact" in space than the bipy ligands.

The catalysts remain predominantly in the oxidation state +2 during the polymerizations, and no color changes of the reaction mixtures were noticed in the presence or absence of  $Al(OiPr)_3$ . UV-vis monitoring of the solution (anisole) reaction performed with **2** demonstrated the only one band in the visible region with maximum at 480 nm which corresponds to the absorption of the complex in its original +2 oxidation state (Fig. 4). Moreover, the absorption intensity did not change during the reaction indicating the same catalyst concentration in the system. Thus, the complexes are stable and do not degrade under the polymerization conditions.

The difference between PDIs of the polymers obtained with and without  $Al(OiPr)_3$  may be explained by different rate of the initiator consumption during the polymerizations. GC measurements showed that EBiB was completely consumed in the first 5 min of the bulk polymerization mediated by **1** in the presence of  $Al(OiPr)_3$ ; meanwhile, in the absence of the additive, about 15% of the initiator was still found in the reaction mixture after 15 min of the reaction. A complete consumption of EBiB in the bulk polymerization without  $Al(OiPr)_3$  was observed after 30–35 min from the start of the reaction. Another initiator applied, PEB, was completely consumed after 10 min of the polymerization mediated by **1** in the absence of  $Al(OiPr)_3$ . This was also reflected in more narrow PDIs obtained in the PEB-initiated polymerization (see data in the Table 1).

The involvement of an atom transfer pathway in this Ru-catalyzed polymerization was supported by end group analysis of the polystyrene synthesized. Figure 5 presents the  $^1H$  NMR spectrum of PSt with  $M_{n,GPC} \approx 7400$  produced by the PEB-initiated process. The spectrum closely reminds those reported in the literature.<sup>12,69,70</sup> A broad triplet at about 4.4 ppm is assigned to the proton located in the  $\alpha$ -position of the bromine ( $\omega$ -end); meanwhile, the methyl protons from PEB moiety are seen at 0.8–1.1 ppm. The molecular weight estimated from the ratio of integrals of the signals from the aromatic protons and the end group proton at 4.4 ppm was equal to 7100 (68 monomer units per chain), and this is in a good agreement with the  $M_n$  from GPC data.

An additional method for verifying the functionality of the polymers obtained is a chain-extension experiment. Such experiment was conducted at 100 °C in anisole solution (50/50 v/v) using as a macroinitiator PSt of 7900 molecular weight (synthesized previously in EBiB-initiated polymerization catalyzed by **1**). The macroinitiator was purified by column chromatography and stored as a solid for a few days before use in the extension experiment. Its SEC curve was not altered after the storage. The molar ratio of  $[St]_0/[macroinitiator]_0/[1]_0 = 200/1/1$  was held in this experiment. The monomer conversion of 28% was reached in 8 h under these conditions. The SEC traces of the PSt macroinitiator and the chain-extended polymer are shown in Figure 6. As can be seen from the figure, both SEC curves are unimodal and the  $M_n$  increased in about two times and thus was very close to the calculated one for this level of conversion. The PDI of the

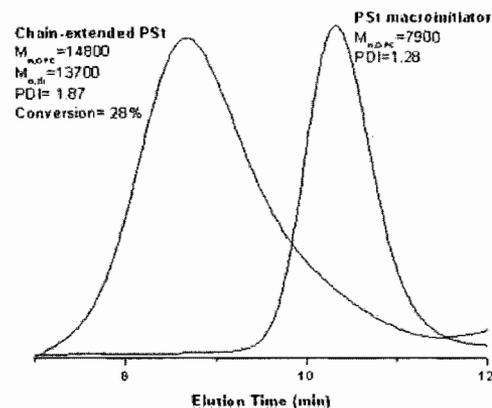


**Figure 5.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of PSt (solvent  $\text{CDCl}_3$ ) obtained in the system of  $[\text{M}]_0/[\text{PEB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3]_0 = 200/1/1/1$ , bulk at  $100^\circ\text{C}$ .

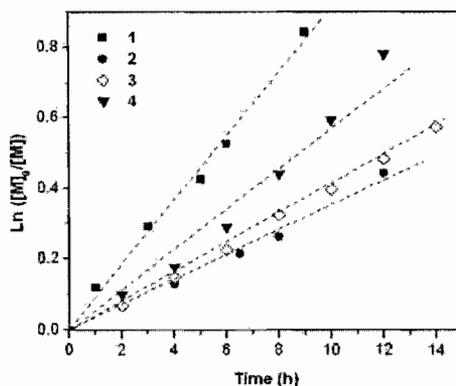
chain-extended PSt was broader than those of the polymer obtained with the low-molecular weight initiators because of some tailing from low-molecular weight products as usually observed in chain-extension and block copolymer synthesis.<sup>71–73</sup> The absence of significant shoulder on the low-molecular-weight side of the SEC curve of the chain-extended polymer indicated that the chain end functionality of the macroinitiator was relatively high. Therefore, ATRP mechanism of the process and “living” nature of the system was confirmed by these two experiments.

To verify the influence of the reducing power of the catalysts, a comparative study of the solution EBiB-initiated polymerizations mediated by all four Ru complexes was performed without any additive. The corresponding kinetic data, evolution of the molecular weights, and PDIs with conversions are given in Figures 7 and 8. As can be seen from the figures, all complexes mediated polymerization of St with relatively high rates and also demonstrated fairly good catalytic performance; the molecular weights grew linearly with conversions and were very close to the calculated values. The PDIs became narrower with conversion as usual. However, the PDIs were notably broader for the polymers obtained with the complexes **3** and **4**, with the substituted bipy ligands, than those for the PSt synthesized with **1** and **2**. It is worthy noting that, again, as in the

case of the bulk polymerizations, no correlation between the activities and reducing powers of the catalysts was found. Thus, the rates of polymerizations catalyzed by **2** and **3** were very similar ( $k_{\text{obs}}$  were of 0.035 and 0.040  $\text{h}^{-1}$ , respectively) though the potential of **3** is by more than 100 mV lower. The polymerization catalyzed by **4** with the bulkiest ligands was notably faster,  $k_{\text{obs}}$  of 0.060  $\text{h}^{-1}$ , than those mediated by **2** and **3**, even



**Figure 6.** GPC curves of PSt-Br macroinitiator and its chain-extended polymer obtained at  $100^\circ\text{C}$  in anisole (50/50 v/v);  $[\text{St}]_0/[\text{macroinitiator}]_0/[\text{1}]_0 = 200/1/1$ .



**Figure 7.** Semilogarithmic plots for EBiB initiated polymerization of St mediated by complexes 1–4; anisole solution (50/50 v/v), 100 °C, no Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> added; (■)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub> = 200/1/1/1; (●)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[2]<sub>0</sub> = 200/1/1; (◇)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[3]<sub>0</sub> = 200/1/1; and (▼)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[4]<sub>0</sub> = 200/1/1.

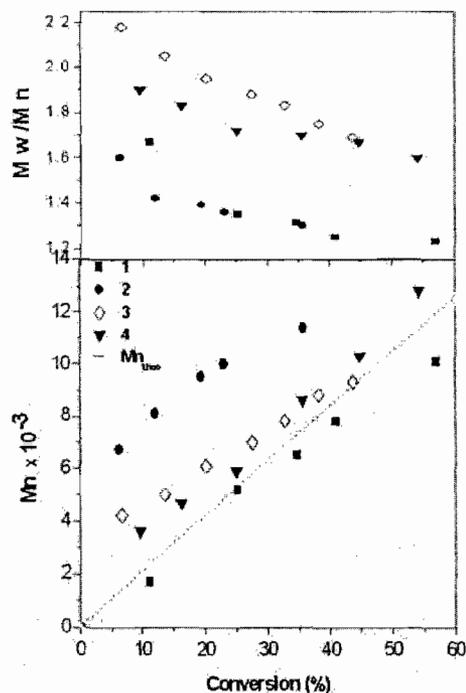
though the redox potentials of **3** and **4** are almost equal. Interestingly, the highest rate ( $k_{\text{obs}} = 0.091 \text{ h}^{-1}$ ) was again observed for the polymerization conducted by **1** despite its high redox potential. This polymerization was also better controlled as can be estimated from the molecular weight data; the experimental molecular weights were very close to the theoretical values, and the PDIs were also the narrowest. Hence, the complex **1** showed the best catalytic performance, and its behavior could not be accounted for just in terms of the electrochemical properties.

Most data shown in Table 1 are given for moderate (under 70%) conversions. Only a few polymerizations investigated here were permitted to reach high conversions. One example is presented in the Table 1 (line 4, data in parenthesis). For bulk process in the presence of accelerating Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>, it required 16 h to reach about 90% of conversion. The reaction systems were very viscous even at 60–66% of conversion, but at 87%, the system was completely solidified, and stirring was stopped. The molecular weights went on to grow with conversion even when they are high, as one can observe from the data in Table 1, but the gap between estimated and experimental molecular weights was bigger than those observed for the polymers obtained at low and moderate conversions. The PDIs were also broader when compared with PDIs at moderate conversions. The semilogarithmic plot of  $\ln([M]_0/[M])$  versus the

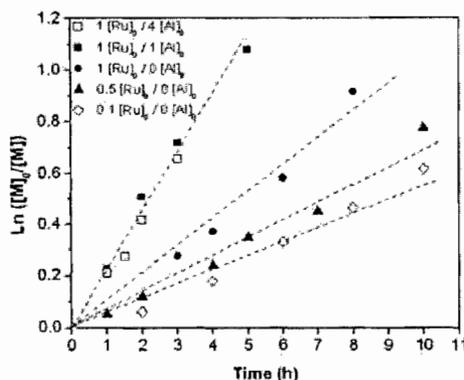
reaction time started to deviate from the linear dependence at conversions higher than 70%. This may be explained by strong influence of diffusion in very viscous systems, but the polymerization under the diffusion controlled conditions was not the objective of this research.

#### Influence of the Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> Content and the Catalyst Concentration

In attempt to clarify the catalytic mechanism, the additional experiments were performed varying the initial molar ratios between monomer, catalysts, and Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> in the reaction mixture. The polymerizations were carried out in bulk with EBiB initiator and **1** as the best catalyst using compositions with the following ratios of [St]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/4; 200/1/1; 200/1/0; 200/0.5/0; and 200/0.1/0 (no Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> in the last three



**Figure 8.** Evolution of  $M_n$  and PDIs with conversion for the EBiB initiated polymerization of St mediated by 1–4; 100 °C, anisole solution (50/50 v/v), no Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> added; (■)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub> = 200/1/1/1; (●)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[2]<sub>0</sub> = 200/1/1; (◇)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[3]<sub>0</sub> = 200/1/1; and (▼)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[4]<sub>0</sub> = 200/1/1.

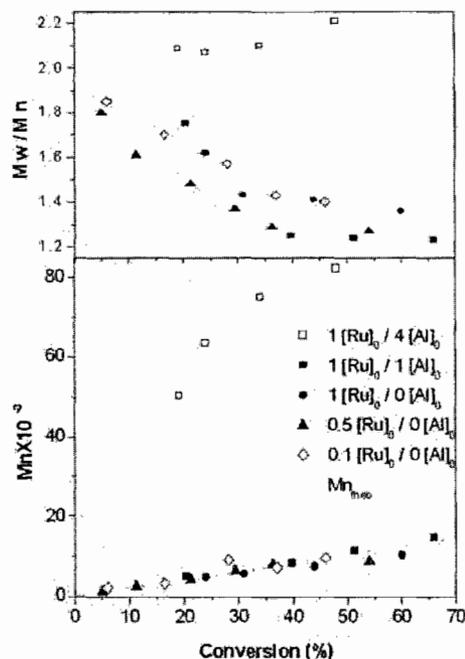


**Figure 9.** Effect of concentration of **1** and Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> on kinetic of the EBiB initiated polymerization of St; 100 °C, bulk; (□)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/1/4; (■)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/1/1; (●)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub> = 200/1/1; (▲)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub> = 200/1/0.5; and (◇)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub> = 200/1/0.1.

compositions). The monomer to initiator ratio was held at 200/1 in all experiments. The results are presented in Figures 9 and 10. As was already shown above, the complex **1** controlled well the polymerizations at our standard composition of [St]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/1 or without the additive at [St]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/0. The presence of the Al additive led to a faster polymerization and also improved the control, but improvement was not very significant. However, a 4-fold increase in the aluminum concentration in the reaction mixture ([St]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/4) did not cause a further acceleration of the polymerization, the *k*<sub>obs</sub> remained the same (0.22 h<sup>-1</sup>), but this did result in a loss of the control, particularly at the beginning of the reaction, as can be seen from Figures 8 and 9. The polymer obtained had much higher than expected molecular weights and broad (around 2) PDIs. Similar effect of the Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> content on the polymerizations mediated by other cyclometalated compound, [Ru(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-py)(MeCN)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>], has been reported,<sup>50,51</sup> but this complex did not mediate polymerizations without the Al additive. To our knowledge, this kind of phenomenon has not been reported for any other complexes. On the contrary, most of the data reported have been obtained with a large excess of Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> to catalyst and the excess did not lead to a loss of the control, as in our case. The exact role of Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> is not clear although several attempts to elucidate the mechanism have

*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*  
DOI 10.1002/pola

been made including experimental and theoretical studies.<sup>67,74</sup> There are two possibilities: it may activate the C–Hal bond or interact with a catalyst and thus activate it. We performed <sup>1</sup>H NMR studies of the complex **2**, the behavior of which was more affected by the aluminum additive presence. The spectra of the model mixtures of **2** and EBiB at [2]<sub>0</sub>/[EBiB]<sub>0</sub> = 1/5 M ratio were monitored for 10 h under the polymerization conditions (100 °C) in d<sub>7</sub>-DMF solution without and with Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> (1 equiv. to the catalyst). We failed to observe any new signals which might be assigned to the interaction products between the complex and Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> even after extended heating. On the other hand, because the complexes **1** and **2** have limited solubility in the monomer and to obtain homogeneous solutions, the mixtures were kept at 100 °C for ~10–15 min before the initiator addition, and we observed that the solubility of **2**,



**Figure 10.** Effect of concentration of **1** and Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> on molecular weights and PDIs for the EBiB initiated polymerization of St, 100 °C, bulk; (□)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/1/4; (■)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub>/[Al]<sub>0</sub> = 200/1/1/1; (●)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub> = 200/1/1; (▲)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub> = 200/1/0.5; and (◇)-[M]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub>/[1]<sub>0</sub> = 200/1/0.1.

in particular, was improved in the presence of the additive. However, we failed to obtain any other evidence of the interaction between  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  and the complexes. At the same time, it was shown by GC data that the initiator was consumed much faster in the presence of the Al additive. So, that is why we speculate in favor of the C–Hal activation. The ease of the C–Hal bond cleavage results in a huge rise of the radical concentration at the beginning of the reaction and hence the control becomes worse. The reaction did not accelerate because of high portions of the termination reactions, but moderate activation of the C–Hal bond, which probably takes place at low  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  concentration, provides faster consumption of the initiator and thus the control is improved.

Taking into account the high stability and good catalytic performance so far seen for the complex **1**, the polymerizations at lower concentrations of **1** (catalyst/initiator molar ratios of 0.5 and 0.1) were performed in the absence of  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ . The results are shown in Figures 9 and 10. As can be seen from the kinetic curves, a two times decrease in the catalyst concentration resulted in a slower polymerization, but the effect was very moderate:  $k_{\text{obs}}$  decreased from 0.11 to  $0.071 \text{ h}^{-1}$ . Thus, the polymerization was still proceeding at reasonable rate, and the molecular weight characteristics were well controlled. The further decrease in a catalyst/initiator ratio to 0.1 only slightly affected the polymerization; the rate almost did not change ( $k_{\text{obs}} = 0.059 \text{ h}^{-1}$ ) compared with the rate at 0.5 catalyst/initiator ratio. The molecular weights grew linearly with conversion and remained very close to the calculated value. The PDIs were broader than those observed for the higher catalyst concentrations but still remained reasonably narrow.

Minimization of the catalyst concentration without a significant decrease in the polymerization rate and worsening the "living" character of the process is one of the principal objectives of ATRP. For the grand majority of the catalysts applied, a catalyst/initiator molar ratio of 1/1 was used. However, several highly active Cu- and Ru-based catalyst systems which are able to mediate "living" polymerization of various vinyl monomers at much lower catalyst/initiator ratio have been reported.<sup>6,7,10,11,16,25,26</sup> The lowest catalyst/initiator ratio of 0.01–0.005 in "living" polymerizations has been reached for Cu-catalysts.<sup>26</sup> Ruthenium complexes have been reported so far to catalyze polymerizations of methyl acrylate (MA), methyl methacrylate (MMA), and St with good control with reasonable rates at a catalyst/initiator ratio of 0.1,<sup>11</sup>

but the data were obtained in the presence of amino-additive. The complex **1** therefore may be considered as one of the most active Ru-catalysts for ATRP of St.

Surprisingly, the cyclometalated Os complex **5**, a very stable compound possessing the lowest redox potential, more than 200 mV lower than that of **1**, was not able to mediate polymerization of St. Only traces of the polymer were detected after 30 h of the reaction in bulk under the standard conditions without  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ . The amount of the polymer obtained was not enough even for the characterization. It was obvious that **5**, in spite of its highest reducing power, demonstrated the worst catalytic behavior among all cyclometalated complexes studied here.

#### Influence of Free Ligands and the Proposed Mechanism

The complexes used in this research are coordinatively saturated compounds. This means that there is no space within their coordination spheres where the halogen might enter. They neither have halogen ligands, which can participate in exchange with the halogen at the terminals or from the initiator. Thus, the complexes to be able to accept the halogen atom should release one of the ligands. Monitoring the reaction by  $^1\text{H}$  NMR technique did not show the existence of any free ligand. However, if the ligand release is a key step of this catalytic mechanism, the process may be suppressed by presence of free strongly coordinating ligands in the reaction solution, and that should lead to a shift of the equilibrium in the Scheme 1. That is why the kinetics of the bulk polymerizations under the standard conditions mediated by **1** was also studied in the presence of four strongly coordinating compounds: phen, bipy, phpyH, and  $\text{PPh}_3$ . The former three *N*-donor ligands were added in a 2-fold excess over the catalyst and only a 1.4-fold excess of  $\text{PPh}_3$  was applied due to its low solubility in St. The monomer conversions and molecular weight characteristics of PSt obtained under the ligand excess conditions are shown in Table 2.

As one can see, the polymerization was strongly retarded in the presence of all the free added ligands, but the retardation effect caused by phen was the lowest. The presence of  $\text{PPh}_3$ , even if it was added in the smallest quantities, affected drastically the polymerization kinetics. The polymers obtained under these conditions were characterized by very broad PDIs, and their weights did not show any dependence on conversion.

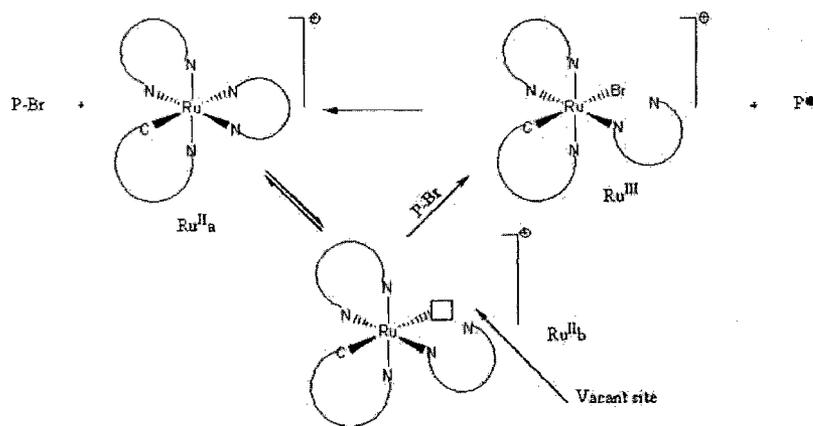
**Table 2.** Polymerization of St in Bulk at 100 °C Mediated by **1** in the Presence of Excess of Different Free Ligands

Ligand in Excess	[Ligand] <sub>0</sub> /[ <b>1</b> ] <sub>0</sub>	Time (h)	Conv. (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$	$M_{n,th} \times 10^{-3}$	PDI
–	No ligand added	3	24.0	4.8	5.0	1.60
		6	44.0	7.6	9.2	1.39
phen	2:1	2	4.5	3.5	0.9	2.9
		6	32.1	4.3	6.7	3.1
phpyH	2:1	2	4.3	6.0	0.9	3.0
		6	17.3	5.9	3.6	3.3
bipy	2:1	2	4.2	1.13	0.9	3.9
		6	9.6	0.94	2.0	4.3
PPh <sub>3</sub>	1.4:1	3	5.0	7.4	1.0	2.8
		6	15.1	10.3	3.1	2.7

Therefore, the polymerization process was strongly affected by presence of the free ligands in the reaction mixture, and this suggests a formation of a vacant site at the metal center of the complex by the release of one or half of the ligand, because they are bidentate, as a key step of the mechanism. The fact that the dissociation was not confirmed by <sup>1</sup>H NMR implies that only one of the Ru–N bonds is cleaved, thus one vacant site is formed at the metal center and one of the ligands remains bound by means of one Ru–N or Ru–C (in case of phpy) bond. Additionally, the fact that the excess of free phen had less influence on the polymerization rate than the three others confirms indirectly the aforementioned hypothesis. The phen ligand is a fluxionally rigid molecule. Its decreased con-

formational mobility may make the access and coordination to the vacant site more difficult. Therefore, the inhibition by phen is the weakest in the series.

Cleavage of any of the Ru–N bonds is possible, but we speculate in favor of the Ru–N bond which is *trans*- to the metal-carbon bond. This bond is the longest in all the complexes due to the *trans*-influence of  $\sigma$ -bond phenyl ring as supported by the X-ray structural data.<sup>52,56,68</sup> Moreover, this distance in **1** (2.13 Å) is bigger than in **2** (2.08 Å), also it is longer in the substituted bipy complex **3** (2.12 Å) in comparison to **2**. The variation is not important but it is a possible explanation of the difference in activity of the catalysts. Thus, the following mechanism shown in the Scheme 2 is proposed for these catalysts.

**Scheme 2.** Proposed mechanism.

The catalysts do not lose completely any of the ligands and therefore remain very stable during the polymerization process. Ligands are more strongly bound to Os<sup>II</sup> in the complex **5** and dissociate less readily.<sup>53</sup> The vacant site is more difficult to create for Os<sup>II</sup> than for Ru<sup>II</sup> and therefore **5** is inactive in ATRP though its reduction potential is the lowest. Understanding of the inactivity of **5** is an extra evidence for the reaction mechanism shown in Scheme 2.

The catalysts **1** and **2** were also tried for the polymerization of MMA. Under the normal conditions reported in this article (100 °C, bulk, 200/1/1 M ratio), the polymerization was poorly controlled. When the reaction temperature was decreased to 80 °C, the catalysts were poorly soluble in pure MMA as well as in its mixture with anisole. To improve the solubility of catalysts, DMF was used as a solvent instead of anisole at 80 °C. The control was notably improved, but PDIs were still broad. Such broad PDIs in the presence of DMF were noted before in the literature.<sup>75</sup> Now, we are concentrating on the catalysts **3** and **4** for the polymerization of MMA. These catalysts are much better soluble, and the "living" polymerization conditions of MMA are currently under investigation in our group.

## CONCLUSIONS

A series of novel highly stable cyclometalated Ru<sup>II</sup> and Os<sup>II</sup>-based catalysts has been applied for "living" radical polymerization of St. The complexes are structurally very similar: 18 e octahedral compounds with two bidentate closely related bipy or phen ligands. Switching from bipy to phen allowed the modification of the complexes without affecting their reducing power, whereas the incorporation of Me or *t*-Bu groups in the diimine ligand decreased the reduction potential and increased the steric factor. The Os<sup>II</sup> complex, **5**, was the most reducing compound. Thus, within the series, the complexes were gradually modified and the comparative study of their performance as catalysts in ATRP of St was carried out. No correlation was found between the reducing power of the complexes and their catalytic activity. In contrary, the complex **5** had the lowest redox potential but was not able to mediate the polymerization. All the Ru<sup>II</sup> compounds demonstrated high catalytic activity and were able to catalyze the "living" polymerization without any accelerator additive. The best catalytic performance: high ac-

tivity together with good controllability, was observed for **1**, the complex with phen ligands and possessing one of the lowest reducing powers. The complex catalyzed the fast ATRP of St with a fairly good control even at a catalyst-to-initiator molar ratio of 0.1. No dependence of the catalytic activities on the redox potentials was observed even within the Ru<sup>II</sup> complexes with bipy ligands (**2–4**). The complexes **3** and **4** with substituted bipy ligands mediated the polymerization with higher rate than the less reducing **2**. However **3** and **4** had an equal redox potentials, but **4** was more active than **3**.

The complexes with different phen and bipy ligands but of equal reducing power, **1** and **2**, showed not only different catalytic activity, but were also differently affected by addition of Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>, a typical activating additive widely used with Ru-catalysts. Presence of the aluminum additive at a catalyst/Al(O*i*Pr)<sub>3</sub> molar ratio = 1/1 accelerated the polymerization and improved the control in the processes mediated by both catalysts; however, the polymerization catalyzed by **1** was affected to a lesser extent. Higher concentration of the Al additive did not accelerate the polymerization further and led to a loss of the control. Addition of free ligands, phpyH, phen, bipy, and PPh<sub>3</sub>, into the reaction mixture inhibited the polymerization suggesting that the catalytically active ruthenium intermediates are generated via the reversible dechelation or "half-dissociation" of the bidentate ligands.

Thus, for this series of coordinatively saturated compounds, electrochemical parameters are useless for the prediction of their catalytic behavior in ATRP. The ability to release the ligand is presumably a much more crucial factor than the reducing power.

The authors thank CONACyT and PAPIIT for the financial support and M. C. R. Ceron Camacho (Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México) for the electrochemical measurements.

## REFERENCES AND NOTES

- Iqbal, I.; Bhatia, B.; Nayar, N. K. *Chem Rev* 1994, 94, 519–564.
- Simal, F.; Wlodarczak, L.; Démonceau, A.; Noels, A. F. *Eur J Org Chem* 2001, 2001, 2689–2695.
- Severin, K. *Curr Org Chem* 2006, 10, 217–224.
- Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1995, 28, 1721–1723.

5. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J Am Chem Soc* 1995, 117, 5614–5615.
6. Simal, F.; Démonceau, A.; Noels, A. F. *Angew Chem Int Ed* 1999, 38, 538–540.
7. Simal, F.; Démonceau, A.; Noels, A. F. *Tetrahedron Lett* 1999, 40, 5689–5693.
8. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog Polym Sci* 2007, 32, 93–146.
9. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem Rev* 2001, 101, 3689–3745.
10. Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2001, 34, 4370–4374.
11. Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. *J Am Chem Soc* 2002, 124, 9994–9995.
12. Saenz-Galindo, A.; Maldonado Textle, H.; Rosales Jasso, A.; Torres-Lubian, J. R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 44, 676–680.
13. Tutusaus, O.; Delfosse, S.; Simal, F.; Démonceau, A.; Noels, A. F.; Nuñez, R.; Viñas, C.; Teixidor, F. *Inorg Chem Commun* 2002, 5, 941–945.
14. Opstal, T.; Verpoort, F. *Angew Chem Int Ed* 2003, 42, 2876–2879.
15. Drozdak, R.; Allaert, B.; Ledoux, N.; Dragutan, I.; Dragutan, V.; Verpoort, F. *Coord Chem Rev* 2005, 249, 3055–3074.
16. Quebatte, L.; Haas, M.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Nguyen, Q. T.; Severin, K. *Angew Chem Int Ed* 2005, 44, 1084–1088.
17. Ando, T.; Sawauchi, C.; Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2003, 41, 3597–3605.
18. Gibson, V. C.; O'Reilly, R. K.; Reed, W.; Waas, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem Commun* 2002, 1850–1851.
19. Hou, C.; Qu, R.; Ji, C.; Wang, C.; Wang, C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2006, 44, 219–225.
20. Wang, G.; Zhu, X.; Zhu, J.; Cheng, Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2006, 44, 483–489.
21. Matsubara, K.; Matsumoto, M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2006, 44, 4222–4228.
22. Stoffelbach, F.; Haddleton, D. M.; Poli, R. *Eur Polym J* 2003, 39, 2099–2105.
23. Jian, C.; Chen, J.; Zhang, K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 2625–2631.
24. Braunecker, W. A.; Itami, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2005, 38, 9402–9404.
25. Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Tang, W.; Brooks, S. J.; Matyjaszewski, K.; Weisman, G. R.; Wong, E. H. *J Mol Catal A* 2006, 257, 132–140.
26. Tang, H.; Arulsamy, N.; Radosz, M.; Shen, Y.; Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. *J Am Chem Soc* 2006, 128, 16277–16285.
27. Chatterjee, D. P.; Chatterjee, U.; Mandal, B. M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2004, 42, 4132–4142.
28. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2005, 38, 4139–4146.
29. Gromada, J.; Spanswick, J.; Matyjaszewski, K. *Macromol Chem Phys* 2004, 205, 551–566.
30. Hou, C.; Ji, C.; Wang, C.; Qu, R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2006, 44, 226–231.
31. Muñoz-Bonilla, A.; Lopez Madruga, E.; Fernandez-Garcia, M.; J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 71–77.
32. Miura, Y.; Satoh, T.; Narumi, A.; Nishizawa, O.; Okamoto, Y.; Kakuchi, T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2006, 44, 1436–1446.
33. Shibata, T.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2006, 44, 3609–3615.
34. Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2007, 40, 1858–1863.
35. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, 33, 5825–5829.
36. Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Gonzalez-Bernardo, C.; Martin-Vaca, B. M. *Organometallics* 1996, 15, 302–308.
37. Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. *Macromol Chem Phys* 2000, 201, 1625–1631.
38. Matyjaszewski, K.; Gobelt, B.; Paik, H.; Horwitz, C. P. *Macromolecules* 2001, 34, 430–440.
39. Braunecker, W. A.; Brown, W. C.; Morelli, B. C.; Tang, W.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2007, 40, 8576–8585.
40. O'Reilly, R. K.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Polyhedron* 2004, 23, 2921–2928.
41. Richel, A.; Démonceau, A.; Noels, A. F. *Tetrahedron Lett* 2006, 47, 2077–2081.
42. Richel, A.; Tutusaus, O.; Viñas, C.; Teixidor, F.; Démonceau, A.; Noels, A. F. *Polym Prepr* 2005, 46, 227–228.
43. Tang, W.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *J Am Chem Soc* 2006, 128, 1598–1604.
44. Nashikawa, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32, 2204–2209.
45. De Clercq, B.; Verpoort, F. *Macromolecules* 2002, 35, 8943–8947.
46. Tsarevsky, N.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2004, 37, 9768–9778.
47. Lever, A. B. P. *Inorg Chem* 1990, 29, 1271–1285.
48. Grishin, I. D.; Grishin, D. F. *Russ Chem Rev* 2008, 77, 633–648.
49. Motoyama, Y.; Hanada, S.; Shimamoto, K.; Nagashima, H. *Tetrahedron* 2006, 62, 2779–2788.
50. Diaz Camacho, F.; Lopez Morales, S.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. *Macromol Symp* 2006, 242, 25–33.
51. Diaz Camacho, F.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A.; Alexandrova, L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008, 46, 4193–4204.
52. Ryabov, A. D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg Chem* 2001, 40, 6529–6532.

53. Ceron-Camacho, R.; Morales-Morales, D.; Hernandez, S.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A. D. *Inorg Chem* 2008, 47, 4988–4995.
54. Granel, G.; Dubois, Ph.; Jerome, R.; Teyssir, Ph. *Macromolecules* 1996, 29, 8576–8582.
55. Van de Kuil, L. A.; Grove, D. M.; Gossage, R. A.; Zwikker, J. W.; Jennesken, L. W.; Drenth, W.; Van Koten, G. *Organometallics* 1997, 16, 4985–4994.
56. Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R.; Estevez, H.; Alexandrova, L.; Fisher, A.; Pfeffer, M. *Inorg Chem* 2005, 44, 1626–1634.
57. Le Lagadec, R.; Alexandrova, L.; Estevez, H.; Pfeffer, M.; Laurinavicius, V.; Razumiene, J.; Ryabov, A. D. *Eur J Inorg Chem* 2006, 242, 25–33.
58. Quebatte, L.; Scopelli, R.; Severin, K. *Eur J Inorg Chem* 2005, 16, 3353–3358.
59. De Clerq, B.; Verpoort, F. *Polym Bull* 2003, 50, 153–160.
60. Delaude, L.; Delfosse, S.; Richel, A.; Demonceau, A.; Norls, A. F. *Chem Commun* 2003, 1526–1527.
61. Arrowood, B. N.; Lail, M.; Gunnoe, B.; Boyle, P. D. *Organometallics* 2003, 22, 4692–4698.
62. Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1996, 29, 1070–1072.
63. Katani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32, 2420–2424.
64. Katani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32, 6877–6880.
65. Uegaki, H.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1999, 37, 3003–3009.
66. Schubert, U. S.; Hochwimmer, G.; Spindler, C. E.; Nuyken, O. *Polym Bull* 1999, 43, 319–326.
67. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, 33, 6732–6737.
68. Ryabov, A. D.; Estevez, H.; Alexandrova, L.; Pfeffer, M.; Le Lagadec, R. *Inorg Chim Acta* 2006, 359, 883–887.
69. Matyjaszewski, K.; Wang, J. S. *Macromolecules* 1995, 28, 7572–7573.
70. Jiaming, Z.; Rui, L.; Jianying, H.; Jiayan, C.; Xurong, L.; Yutai, I.; Yousi, Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 4082–4090.
71. Fuji, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2003, 35, 2949–2954.
72. Zhang, H.; Schubert, U. S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2004, 42, 4882–4894.
73. Jakubowski, W.; Tsarevsky, N. V.; Higashihara, T.; Faust, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2008, 41, 2318–2323.
74. Poli, R.; Stoffelbach, F.; Maria, S.; Mata, J. *Chem Eur J* 2005, 11, 2537–2548.
75. Wang, B.; Zhuang, Y.; Luo, X.; Xu, S.; Zhou, X. *Macromolecules* 2003, 36, 9684–9686.