



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

POLIMERIZACION RADICALICA CATALIZADA POR COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE RUTENIO (II) CON LIGANTES MOVILES DE ACETONITRILLO UTILIZANDO LUZ VISIBLE

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

M. en C. NELSON VARGAS ALFREDO

TUTOR: DRA. LARISSA ALEXANDROVA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MEXICO, D.F. 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

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

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

Se publicó en:

1. *Macromolecules* **2012**, 45, 8135-8146.
2. *Macromol. Symp.* **2013**, 325, 10-20.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Larissa Alexandrova por la asesoría y por todo el apoyo que me brindó para la realización de mi proyecto de investigación.

A mi comité tutor integrado por el Dr. Ronan Le Lagadec y el Dr. Humberto Vázquez Torres, por la asesoría y por todo el apoyo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero (proyectos # 60610, 129801 y la beca 195814).

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

Al I. Q. Gerardo Cedillo Valverde (IIM-UNAM) y a Q. M. A. Peña Gonzales (IQ-UNAM) por su ayuda y apoyo en los análisis por resonancia magnética nuclear.

Al Dr. Noel Ángel Espinoza por su ayuda en la síntesis y caracterización de catalizadores.

Al Posgrado en Ciencias Químicas.

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

A la Universidad Nacional Autónoma de México. Por permitirme ingresar a sus aulas, seguir creciendo como profesionista y como persona, y por ser un centro educativo de excelencia y libertad de pensamiento. También por el apoyo financiero a través de PAPIIT (proyecto # IN102810).

INDICE

	Página
Índice de tablas.....	V
Índice de figuras.....	VI
Glosario.....	XI
Abstract.....	XII
Resumen.....	XIII
Introducción.....	XIV
Hipótesis.....	XVIII
Objetivos.....	XIX
Materiales de Investigación.....	XX
Capítulo 1. Antecedentes.	
1.1 . Polimerización por radicales libres.....	1
1.1.1. Cinética de polimerización por radicales libres.....	3
1.2 . Polimerización viviente.....	6
1.3 . Polimerización radicalica viviente.....	8
1.3.1. Fundamentos de polimerización radicalica viviente.....	8
1.3.2. Técnicas de polimerización radicalica viviente.....	12
1.3.3. Comparación de las técnicas de polimerización radicalica viviente.....	14
1.4 . Técnica de ATRP.....	16
1.4.1. Fundamentos de ATRP.....	17
1.4.2. ATRP reversa.....	20

1.5 . Complejos empleados en ATRP.....	21
1.5.1. ATRP mediada por complejos de cobre(I).....	25
1.5.2. ATRP mediada por complejos de rutenio(II).....	26
1.6 . Fotoquímica de complejos de rutenio.....	29
 Capítulo 2. Desarrollo Experimental.	
2.1 . Reactivos.....	31
2.6 . Purificación de reactivos.....	31
2.3 . Síntesis de los complejos de rutenio(II).....	31
2.4 . Síntesis térmica de polímeros utilizando los complejos de rutenio(II) como catalizadores.....	34
2.5 . Extensión de cadena.....	35
2.6 . Síntesis de polímeros utilizando los complejos de rutenio(II) como catalizadores bajo irradiación de luz visible.....	36
2.7 . Reacciones con activación previa del complejo con luz visible.....	38
2.7.1. Fotopolimerización usando el complejo I preirradiado.....	38
2.7.2. Polimerización térmica usando el complejo I preirradiado.....	38
2.8 . Grupos terminales.....	39
2.9 . Síntesis de copolímeros.....	39
2.9.1. Síntesis del copolímero en bloque de PMMA con PSt.....	39
2.9.2. Síntesis del copolímero en bloque de PAB con PSt.....	40
2.9.3. Copolimerización simultánea de AB y St.....	40
2.10. Investigación del mecanismo de reacción.....	41
2.11. Caracterización e instrumentación.....	41
2.11.1. Caracterización del catalizador y de los polímeros obtenidos.....	41
2.11.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	41

2.11.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC).....	41
2.11.4. Cromatografía de gases (GC).....	42
2.11.5. Espectrofotometría de UV/Visible.....	42
2.11.6. Voltamperometría cíclica (CV).....	42

Capítulo 3. Polimerización: Resultados y Discusión.

3.1 . Síntesis de complejos de rutenio(II).....	43
3.2 . Polimerizaciones térmicas de monómeros vinílicos.....	43
3.2.1. Polimerización de estireno.....	46
3.2.2. Polimerización de metacrilato de metilo y acrilato de butilo.....	49
3.3 . Extensión de cadena.....	51
3.4 . Polimerizaciones de monómeros vinílicos bajo irradiación de luz visible.....	53
3.4.1. Cambio de disolvente.....	53
3.4.2. Polimerización de metacrilato de metilo.....	54
3.4.3. Polimerización de estireno y acrilato de butilo.....	59
3.5 . Reacciones con activación previa del complejo con luz visible.....	63
3.5.1. Fotopolimerización usando el complejo I preirradiado.....	63
3.5.2. Polimerización térmica usando el complejo I preirradiado.....	66
3.6 . Grupos terminales.....	67
3.7 . Síntesis de copolímeros.....	68
3.7.1. Copolímero en bloque de PMMA con PSt.....	68
3.7.2. Copolímero en bloque de PAB con PSt.....	70
3.7.3. Copolimerización simultánea de AB y St.....	72
3.8 . Efecto de la luz visible sobre la polimerización.....	75

Capítulo 4. Mecanismo de Reacción: Resultados y Discusión.

4.1 . Experimentos de electroquímica.....	77
4.1.1. Electroquímica del complejo en acetona.....	77

4.1.2. Irradiación del complejo en acetona por tiempo prolongado.....	79
4.1.3. Irradiación del complejo en acetona y almacenamiento en condiciones “oscuras”.....	80
4.1.4. Irradiación del complejo en acetonitrilo.....	81
4.1.5. Irradiación del complejo en acetona en ausencia de la sal <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆	82
4.2. Experimentos de RMN.....	84
4.2.1. Irradiación del complejo en acetona.....	84
4.2.2. Irradiación del complejo en acetona por tiempo prolongado.....	85
4.3. Experimentos de UV/Visible.....	88
4.3.1. Irradiación del complejo en acetona.....	88
4.3.2. Irradiación del complejo en acetona con sal.....	90
4.4. Propuesta de mecanismo de reacción.....	91
4.5. Efecto de sal sobre la polimerización con luz visible.....	93

Capítulo 5. Conclusiones.

Perspectivas

Bibliografía.

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Comparación de los métodos NMP, ATRP y RAFT.....	15
Tabla 3.1. Termopolimerizaciones mediadas por el complejo I.....	44
Tabla 3.2. Polimerización de MMA mediada por I y II en diferentes disolventes, bajo irradiación de luz visible.....	55
Tabla 3.3. Resultados de las reacciones de polimerización de MMA y AB en 6 h, con diferentes tiempos de preirradiación del complejo I.....	63
Tabla 3.4. Resultados de la cinética de polimerización de MMA en 6 h, con 30 min de preirradiación del complejo I.....	64
Tabla 3.5. Resultados de las reacciones de polimerización de MMA y St con preirradiación del complejo I.....	66
Tabla 4.1. Resultados de las reacciones de polimerización de MMA cuando se utilizó la sal $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$	94

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Comportamiento de $\ln [M]_0/[M]_t$ vs tiempo para una polimerización	6
Figura 1.2. Monómeros vinílicos con a) grupos donadores de electrones y b) grupos atráctores de electrones.....	7
Figura 1.3. Polimerización a) catiónica de isobutileno y b) aniónica de α -cianoacrilato de metilo [55].....	7
Figura 1.4. Evolución del peso molecular (M_n) vs conversión para una polimerización radicalica viviente.....	8
Figura 1.5. Equilibrio entre especies durmientes y activas.....	10
Figura 1.6. Representación esquemática de la evolución del peso molecular (M_n) y la polidispersidad (M_w/M_n) vs conversión para una polimerización radicalica viviente [8].....	11
Figura 1.7. Mecanismos generales de las técnicas a) NMP, b) RAFT y c) ATRP.....	13
Figura 1.8. Proceso ATRA.....	17
Figura 1.9. Reacciones elementales en el mecanismo propuesto para ATRP; utilizando complejos de metal de transición.....	18
Figura 1.10. Mecanismo general de ATRP reversa [72].....	20
Figura 1.11. Complejos de molibdato(V) y molibdeno(III) usados como catalizadores para ATRP [9, 73].....	21
Figura 1.12. Complejos de manganeso y renio usados como catalizadores para ATRP de St [11, 75].....	22
Figura 1.13. Complejos de rutenio utilizados como catalizadores en ATRP [8, 12].....	23
Figura 1.14. Complejos de hierro utilizados como catalizadores en ATRP [8, 76].....	23
Figura 1.15. Complejos de níquel utilizados como catalizadores en ATRP [8]...	24
Figura 1.16. Algunos complejos de cobre utilizados como catalizadores en ATRP [8].....	25
Figura 1.17. Mecanismo propuesto para ATRP mediada por complejos de cobre.....	26
Figura 1.18. Mecanismo propuesto para ATRP de metacrilato de metilo mediado por complejos de rutenio(II).....	27

Figura 1.19. Complejos ciclometalados de rutenio(II) sintetizados y usados como catalizadores en ATRP.....	28
Figura 2.1. Representación esquemática de la síntesis de los complejos de rutenio.....	32
Figura 3.1. Estudio cinético de la polimerización de St iniciada por EBiB en tolueno (St/tolueno 50% v/v) con I a 100 °C; $[St]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ (●) y $[St]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/0.1/1$ (■).....	46
Figura 3.2. (a) Evolución de M_n , PDI's y (b) GPC de PSt obtenido con I y EBiB en tolueno (St/tolueno 50% v/v) a 100 °C; $[St]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ (● M_n , GPC; ○ PDI) y $[St]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/0.1/1$ (■ M_n , GPC; □ PDI). La línea punteada muestra el peso molecular teórico calculado (M_{n-t}) para $[St]_0/[I]_0 = 200/1$ y $200/0.1$ respectivamente...	47
Figura 3.3. Estudio cinético de la polimerización de MMA (■) usando EBiB como iniciador en tolueno a 80 °C y AB (▲) en MEK a 70°C con I. Condiciones: $[Monómero]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$; Monómero/disolvente 50% v/v.....	49
Figura 3.4. (a) Evolución de M_n , PDI's y (b) GPC de PMMA (■ M_n , GPC; □ PDI) y PAB (▲ M_n , GPC; △ PDI) obtenidos con I y EBiB. Condiciones $[Monómero]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$; Monómero/disolvente 50% v/v; tolueno, 80 °C para PMMA y MEK, 70 °C para PAB. Las líneas punteada y segmentada muestran el peso molecular teórico (M_{n-t}) para PMMA y PAB respectivamente.....	50
Figura 3.5. Perfiles de GPC de la extensión de cadena de (a) PMMA en tolueno (MMA/tolueno 50% v/v) a 80 °C ; $[MMA]_0/[I]_0/[PMMA]_0 = 200/1/1$ y (b) de la extensión de cadena de PSt en tolueno (St/tolueno 50% v/v) a 100 °C ; $[St]_0/[I]_0/[PSt]_0 = 200/1/1$	52
Figura 3.6. Estudio cinético de la polimerización de MMA iniciada por EBiB en acetona (MMA/acetona 50% v/v) con I bajo irradiación de luz visible; $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ (■) y $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/2$ (●).....	57

Figura 3.7.	(a) Evolución de M_n , PDI's y (b) GPC de PMMA obtenido con I y EBiB en acetona (MMA/acetona 50% v/v) bajo irradiación con luz visible; $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ (■ $M_{n, GPC}$; □ PDI) y $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/2$ (● $M_{n, GPC}$; ○ PDI). Las líneas punteada y segmentada muestran el peso molecular teórico calculado (M_{n-t}) para $[MMA]_0/[EBiB]_0 = 200/1$ y $200/2$ respectivamente.....	58
Figura 3.8.	Estudio cinético de la polimerización de AB (■) usando EBiB como iniciador en acetona y St (▲) en MEK a 60°C con I bajo irradiación de luz visible. Condiciones: $[Monómero]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$; Monómero/disolvente 50% v/v.....	59
Figura 3.9.	(a) Evolución de M_n , PDI's y (b) GPC de PSt (▲ $M_{n, GPC}$; △ PDI) y (c) PBA (■ $M_{n, GPC}$; □ PDI) obtenidos con I y EBiB bajo irradiación de luz visible. Condiciones $[Monómero]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$; Monómero/disolvente 50% v/v; acetona para PAB, y MEK a 60 °C para PSt. Las líneas segmentada y punteada muestran el peso molecular teórico (M_{n-t}) para PAB y PSt respectivamente. Los perfiles de GPC para PAB obtenidos únicamente con I en ausencia de EBiB ($[BA]_0/[I]_0 = 200/1$) en acetona (AB/acetona 50% v/v) bajo irradiación de luz visible es dada por la línea de punteada junto con los perfiles de GPC para PAB.....	60
Figura 3.10.	Perfiles de GPC de PMMA obtenido con 30 min de preirradiación del complejo I en acetona.....	65
Figura 3.11.	Espectro de RMN de 1H de PMMA en $CDCl_3$, sintetizado bajo irradiación con luz visible con el complejo I y EBiB.....	68
Figura 3.12.	(a) Espectro de RMN de 1H en CD_3Cl de PMMA- <i>b</i> -PSt obtenido con I bajo irradiación de luz visible. (b) Perfiles de GPC del macroiniciador de PMMA y PMMA- <i>b</i> -PSt.....	69
Figura 3.13.	(a) Espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ del copolímero PAB- <i>b</i> -PSt. (b) Perfiles de GPC del polímero de PAB y PBA- <i>b</i> -PSt.....	71
Figura 3.14.	(a) Espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ del copolímero de St y AB obtenido por copolimerización simultánea bajo irradiación de luz visible y (b) perfil de GPC del copolímero.....	72
Figura 3.15.	Espectro de RMN de ^{13}C en $CDCl_3$ del copolímero de St y AB obtenido por polimerización simultánea bajo irradiación de luz visible.....	74

Figura 3.16. Efecto de la irradiación con luz visible durante la polimerización de MMA con I y EB/B en acetona; $[MMA]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$, MMA/acetona 50% v/v. Las regiones sombreadas indican periodos cuando no se irradió con luz visible.....	75
Figura 4.1. Voltamperogramas cíclicos de I (3 mM) en acetona antes (a , línea azul), después de 30 min de irradiación (b , línea roja); 0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ , electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs ⁻¹	78
Figura 4.2. Voltamperogramas cíclicos de I (3 mM) en acetona antes (a , línea azul), después de 30 min de irradiación (b , línea roja) y después de 4 h de irradiación (c , línea verde); 0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ , electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs ⁻¹	79
Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos de I (3 mM) en acetona antes (a , línea azul), después de 30 min de irradiación (b , línea roja) y después de 4 h de almacenamiento sin irradiación a temperatura ambiente (c , línea púrpura); 0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ , electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs ⁻¹	80
Figura 4.4. Voltamperogramas cíclicos de I (3 mM) en acetonitrilo antes (a , línea azul), después de 30 min de irradiación (b , línea roja) y después de 4 h de irradiación (c , línea verde); 0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ , electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs ⁻¹	82
Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos de I (3 mM) en acetona antes (a , línea azul), después de 30 min de irradiación en ausencia de la sal <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ (a' , línea roja); 0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ , electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs ⁻¹	83
Figura 4.6. Espectro de RMN de ¹ H de I en (CD ₃) ₂ CO (a) antes y (b) después de 30 min de irradiación con luz visible.....	84
Figura 4.7. Espectro de RMN de ¹ H de I en (CD ₃) ₂ CO (a) antes y (b) después de 2 h de irradiación con luz visible.....	86
Figura 4.8. Espectro de RMN de ¹ H de I en (CD ₃) ₂ CO (a) antes y (b) después de 1 h de irradiación con luz visible a 50 °C.....	88
Figura 4.9. Espectro de UV/Visible del complejo I en acetona antes de irradiación (a , línea azul) y después de 30 min de irradiación (b , línea roja).....	89

Figura 4.10. Espectro de UV/Visible del complejo I en acetona antes de irradiación (a , línea azul), después de 30 min de irradiación en presencia de la sal $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (b , línea roja).....	90
Esquema 4.1 Mecanismo general de la polimerización catalizada por complejos ciclometalados fotolábiles de Ru^{II} en acetona para la formación de especies de rutenio catalíticamente activas.....	93

GLOSARIO

ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomos
ATRA	Adición radicalica por transferencia de átomos
AB	Acrilato de butilo
bpy	Bipiridina
CV	Voltamperometría cíclica
DMF	N,N',-Dimetilformamida
EtOH	Etanol
EBl	2-Bromoisobutirato de etilo
E	Potencial redox
GPC	Cromatografía de permeación en gel
GC	Gromatografía de gases
MMA	Metacrilato de metilo
MEK	2-butanona (Metil etil cetona)
\bar{M}_n	Peso molecular promedio en número
\bar{M}_{n-t}	Peso molecular teórico promedio en número
\bar{M}_w / \bar{M}_n	Polidispersidad
NMP	Polimerización controlada por nitróxidos
PAB	Poliacrilato de butilo
PDI	Polidispersidad
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
phen	1,10-Fenantrolina
phpy	2-Fenilpiridina
PRC	Polimerización radicalica controlada
PSt	Poliestireno
RAFT	Transferencia de cadena reversible por adición fragmentación
RMN	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear
St	Estireno
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloxi
UV-Vis	Ultravioleta y visible

ABSTRACT

The technique of *atom transfer radical polymerization*, (ATRP) allows to obtain polymers and copolymers with narrow polydispersities and well-defined structures using a variety of vinyl monomers. A large variety of metal transition complexes which function effectively in the controlled radical polymerization. The greatest success has been achieved with the use of copper compounds and ruthenium. Our research group has developed synthetic routes for the preparation of novel cyclometalated ruthenium(II) complexes. Among the series of compounds cyclometalated of Ru^{II} synthesized, photo-sensitive complexes were found, composed of strongly coordinating bidentate and relatively labile ligands. Two of these ruthenacycles are composed by 2-phenylpyridine (phpy), 1,10-phenanthroline (phen) or 2,2'-bipyridina (bpy), and two *cis*-coordinated MeCN ligands of general formula *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(LL)(MeCN)₂]PF₆, where LL= phen (I) or bpy (II). The complexes are thermally very stable in the solid state and in solution, but irradiation with visible light in methanol led to substitution of MeCN ligands by MeOH in 20 minutes and generation of species with a much lower reduction potential than the originals. Which may be very active catalysts in ATRP. In this work we focus on the study of two complexes mentioned before like photo-activated catalysts for living/controlled radical polymerization of many hydrophobic monomers. Were carried out successfully the controlled polymerization of three typical vinyl monomers, they are: styrene (St), methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (AB). The polymerizations were carried out using visible light like source activating, a 33 °C and without some additive, as often happens in other cases. Under these conditions, polymers were obtained in 7h for PSt, PMMA and PAB. Also were synthesized successfully three co-polymers, two of these were block co-polymers: PMMA with PSt and PAB with PSt, and one of these was random co-polymer, PAB with PSt. In addition, we studied the influence of light on the polymerizations. All the polymerization process were photo-sensitives, i.e., proceeded only under irradiation. Finally, with NMR ¹H experiments and electrochemical experiments, a proposed of reaction mechanism was reached. In general, this mechanism involve the photo-induced formation of the 18 electron species *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)(acetone)]⁺, through the intermediacy of the 16 electron five-coordinate complex *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)]⁺, which is believed to be a crucial intermediate of the overall ATRP process.

RESUMEN

El método de polimerización radicalica controlada/viviente 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 de transición que funcionan efectivamente en la polimerización radicalica controlada. El mayor éxito se ha logrado con el empleo de compuestos de cobre y rutenio. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado rutas sintéticas para la preparación de nuevos complejos ciclotmetalados de rutenio(II). Dentro de las series de compuestos ciclotmetalados de Ru^{II} sintetizados, se han encontrado complejos fotosensibles, constituidos por ligantes fuertemente conectados y por ligantes más lábiles. Dos de éstos rutenociclos están formados por 2-fenilpiridina (phpy), 1,10-fenantrolina (phen) o 2,2'-bipiridina (bpy), y dos ligantes MeCN *cis* coordinados de fórmula general *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(LL)(MeCN)₂]PF₆, donde LL= phen (I) o bpy (II). Estos complejos son térmicamente muy estables en estado sólido y en disolución, pero cuando fueron irradiados con luz visible en metanol se produjo una sustitución de los ligantes MeCN por MeOH en 20 minutos y ésto generó nuevas especies con potenciales redox mucho más bajos que los originales. Los cuales podrían ser catalizadores muy activos en ATRP. Este trabajo está dirigido al estudio de los dos complejos antes mencionados como catalizadores fotoactivados para la polimerización radicalica controlada/viviente de varios monómeros hidrofóbicos. Se realizaron de forma exitosa las polimerizaciones controladas de tres de los monómeros más representativos de la familia vinílica como son: estireno (St), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (AB). Las polimerizaciones se realizaron empleando luz visible como fuente activadora, a 33 °C y sin la necesidad de usar algún aditivo, como suele suceder en otros casos. Bajo estas condiciones se obtuvieron polímeros en 7h para PSt, PMMA y PAB. También se sintetizaron de forma exitosa tres copolímeros, de los cuales dos fueron en bloque: PMMA con PSt y PAB con PSt, y un copolímero alternado entre el PAB y PSt. Además, se estudió la influencia de la luz sobre las polimerizaciones. Al respecto, los procesos de polimerización fueron fotosensibles, es decir, únicamente procedieron bajo irradiación. Finalmente, con estudios más específicos de RMN de ¹H y electroquímicos, se logró llegar a la propuesta de un mecanismo de reacción. En general, este mecanismo implica la formación fotoinducida de especies de 18 electrones *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)(acetona)]⁺, a través de un complejo intermediario pentacoordinado de 16 electrones *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)]⁺, el cual se cree que es el intermediario decisivo de todo el proceso ATRP.

INTRODUCCION

Desde hace muchos años, la polimerización por radicales libres es un proceso comercialmente importante para preparar polímeros con alto peso molecular, y ha sido empleada para la polimerización de muchos monómeros vinílicos bajo condiciones de reacción suaves ($T = 50 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)[1]. Se estima que aproximadamente la mitad de los materiales poliméricos son producidos por este método. Fundamentalmente porque la versatilidad de este tipo de reacciones hace posible su aplicación a prácticamente toda la familia de monómeros vinílicos. Son tolerantes a disolventes práticos como el agua, lo que permite usar varias técnicas de polimerización entre ellas emulsión. No se requieren condiciones de alta pureza, ni para los monómeros ni para los iniciadores. Sin embargo, la principal limitación de este método es que se tiene poco control sobre factores fundamentales, los cuales están directamente relacionados con las propiedades finales del polímero obtenido, como son: el peso molecular, la polidispersidad, arquitectura y composición del polímero. Por lo tanto no se pueden sintetizar copolímeros en bloque.

Una de las soluciones encontradas para este problema fue el empleo de la polimerización iónica, la cual, por su naturaleza, casi siempre es posible controlarla, por esa razón se empezó a emplear el término "viviente". Es decir, polimerización iónica "viviente", ya fuese catiónica o aniónica [2]. Bajo condiciones de reacción de alta pureza se evitan reacciones de terminación y/o de transferencia de cadena. Sin embargo, la polimerización iónica viviente también presenta limitaciones: una de ellas es que se requieren condiciones de alta pureza, bajas temperaturas y sólo se puede usar con un número limitado de monómeros, principalmente con grupos electroattractores y/o electrodonadores, debido a que su mecanismo es vía carbaniones o carbocationes.

Fue durante el siglo pasado, cuando surgió una nueva técnica diferente de los procesos ya existentes, que combina las ventajas de ambas polimerizaciones tanto por radicales libres como de la polimerización iónica viviente [3]. Este nuevo método de polimerización se conoce desde entonces como polimerización radicalica controlada o "viviente" (la IUPAC recomienda el nombre: polimerización por radicales libres con desactivación reversible, RDRP) [4], el cual permite obtener polímeros y copolímeros

en bloque de baja polidispersidad y con estructuras bien definidas utilizando una amplia gama de monómeros vinílicos [5-7].

Actualmente existen principalmente tres métodos para realizar polimerización radicalica viviente, los cuales son: RAFT (*reversible addition fragmentation chain transfer*), ATRP (*atom transfer radical polymerization*) y NMP (*nitroxide mediated polymerization*) [8]. El principio que se aplica es el mismo para todos los métodos y se basa en el establecimiento de un equilibrio dinámico entre una pequeña cantidad de radicales libres en crecimiento o activos y una gran cantidad de especies llamadas “durmientes”.

El método de ATRP se aplica a un gran número de monómeros vinílicos. Varios complejos de metales de transición funcionan efectivamente como catalizadores en este proceso de polimerización, siendo de los principales los complejos de cobre (Cu), hierro (Fe), rutenio (Ru), cobalto (Co), níquel (Ni), molibdeno (Mo) y renio (Re) [8-11].

Un aumento en el progreso de sistemas catalíticos para polimerización radicalica por transferencia de átomo ha venido desarrollándose desde su descubrimiento en 1995 [2,12]. El desarrollo de metodologías condujo a la síntesis de estructuras de polímeros bien definidas de peso molecular controlado y polidispersidades estrechas usando concentraciones muy bajas de metales de transición como catalizador [4-8]. Adicionalmente, nuevos desarrollos de catalizadores permitieron realizar polimerizaciones controladas/vivientes de muchos monómeros funcionales hidrofílicos [7-11,13]. Una gran variedad de complejos de diferentes metales de transición han sido reportados como buenos o efectivos en la catálisis de ATRP [7-11,13], por lo tanto, todavía es sujeto de estudio el desarrollo de catalizadores nuevos y versátiles. Recientemente, la fotocatalisis ha sido atractiva y ha llamado la atención a causa de los problemas del medio ambiente y energéticos, debido a que en estos procesos ocurre la aceleración de una reacción en la presencia de un catalizador a temperatura moderada (30 °C), esto permite ahorrar de energía. Este proceso se ha aplicado en diversos campos de la química. La fotocatalisis abarca el campo de los polímeros, donde se han empleado diferentes catalizadores para estos procesos poliméricos.

En lo que respecta a los compuestos de rutenio, particularmente los complejos de Ru^{II}, se sabe que tienen sensibilidad a la luz y pueden ser fotoactivos, siendo atractivos en diferentes aspectos de fotofísica y fotoquímica [13]. Por otro lado, los

complejos de Ru^{II} son ampliamente usados como catalizadores en reacciones de polimerización, tales como metátesis [14-16] y ATRP [8, 17-22]. De igual manera, se han reportado polimerizaciones por metátesis fotoactivadas [16,23-26] con complejos basados en Ru^{II}, siendo usados como precatalizadores en muchos de los casos. Sin embargo, también se han observado polimerizaciones similares con tungsteno [13], molibdeno [27], y complejos de rutenio [28]. La aplicación de sistemas catalíticos inducidos por luz en ATRP ha sido muy limitada. Muchos de los sistemas reportan catalizadores que fueron altamente efectivos en ATRP, pero fueron activados térmicamente [29-36]. Se hizo un intento de fotoactivación del dímero [RuCl₂(1,3,5-C₆H₃iPr₃)₂] en adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA), la cual es una reacción mecanísticamente muy similar a ATRP; sin embargo, éste procedimiento no fue exitoso [32]. Aunque se han publicado varios artículos sobre fotoATRP, la radiación de UV-visible solo fue usada para descomponer un iniciador fotosensible o fotoiniferter (ditiocarbamato), pero no para la activación del catalizador metálico [37,38]. Hemos encontrado únicamente un ejemplo exitoso, de un sistema catalítico inducido por luz en ATRP en el cual se usó yoduro de isobutilo como iniciador [39,40]. En éste caso, el complejo dinuclear de manganeso [Mn₂(CO)₁₀], sufrió una homólisis fotoquímica para generar especies altamente reactivas, las cuales fueron capaces de mediar las polimerizaciones de varios monómeros vinílicos bajo condiciones suaves con buen control. Aunque los autores proponen que el complejo de manganeso sirve como un simple generador de radicales, y la polimerización fue controlada por una transferencia degenerativa de yoduro, no se puede descartar la posibilidad de operación de un mecanismo de ATRP. Durante el tiempo de la investigación de este trabajo, se publicó un artículo en el cual se reportó la ATRP fotoinducida de MMA, basado en la fotogeneración de un catalizador activo de Cu^I, a partir de un complejo más estable de Cu^{II} [41] usando un halogenuro de alquilo como iniciador. Se reportó que la polimerización procedió con un buen control, y no fue necesario el uso de algún agente reductor como aditivo.

Nuestro grupo ha reportado recientemente la ATRP de diferentes monómeros vinílicos, catalizada por complejos ciclometalados de Ru^{II} [42-44]. En contraste con la mayoría de catalizadores de rutenio aplicados [17,22,45], estos complejos son catiónicos de 18 electrones, octaédricos, clorados y libres de fosfinas. Estos complejos demostraron de forma sorprendente una alta actividad en las polimerizaciones, aunque estaban saturados todos sus sitios de coordinación con ligantes relativamente fuertes. La aplicación de tales complejos saturados, en ATRP puede ser tanto ventajosa como desventajosa en comparación con compuestos con sitios de coordinación insaturados,

o con ligantes fácilmente lábiles. La actividad del catalizador está directamente relacionada con la habilidad para incorporar átomos de halógeno del iniciador (normalmente un halogenuro de alquilo). Un sitio vacante en la esfera de coordinación da complejos insaturados catalíticamente más activos, ya que no es necesaria una eliminación de ligante [46-50]. Por lo tanto, los complejos insaturados son frecuentemente menos estables y, por esa razón, más difíciles de manejar. Una estrategia exitosa puede ser el uso de complejos formados por ligantes fuertemente coordinados y lábiles, que facilite la formación *in situ* de un catalizador altamente activo [32,33,51,52]. El uso de luz UV-visible para activar el precatalizador, es en muchas formas mejor que la activación térmica. Usualmente, ocurren reacciones fotoquímicas a bajas temperaturas, y así resultan ser más eficientes; además, son mucho más selectivas que los procesos iniciados térmicamente.

Dentro de las series de compuestos ciclotmetalados de Ru^{II} sintetizados por nuestro grupo, se han encontrado complejos fotosensibles, los cuales ya han sido reportados [53]. Estos son rutenociclos de 2-fenilpiridina, 1,10-fenantrolina (phen) o 2,2'-bipiridina (bpy), y dos ligantes MeCN *cis* coordinados de fórmula general *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(LL)(MeCN)₂]PF₆, donde LL= phen (**I**) o bpy (**II**).

Los complejos son térmicamente muy estables en estado sólido y en disolución. Pero cuando se irradiaron con luz visible en metanol se produjo una sustitución de los ligantes MeCN por MeOH en 20 minutos y esto generó nuevas especies con potenciales redox mucho más bajos que los originales, cambiando de 575 a -230 V para el complejo (**I**) con el ligante de phen, y de 578 a 270 mV para el complejo (**II**) de bpy. Así, éstos complejos fotosensibles rápidamente produjeron nuevos compuestos muy reductores, y pueden ser catalizadores muy activos en ATRP. Este trabajo se enfoca en uno de estos complejos, *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆, como catalizador fotoactivado con luz visible para polimerización radicalica controlada/viviente.

HIPOTESIS

Debido a que los complejos *cis*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ y *cis*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(bpy)(MeCN)₂]PF₆ con ligantes MeCN son fotosensibles, i.e. experimentan reacción de fotosustitución de ligantes, es factible que estos complejos puedan ser muy activos bajo irradiación con luz visible en reacciones de ATRP.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollo de nuevos sistemas catalíticos, basados en complejos ciclometalados de rutenio(II) fotosensibles, para mediar la polimerización radicalica controlada/viviente de varios monómeros vinílicos bajo condiciones suaves.

OBJETIVOS PARTICULARES

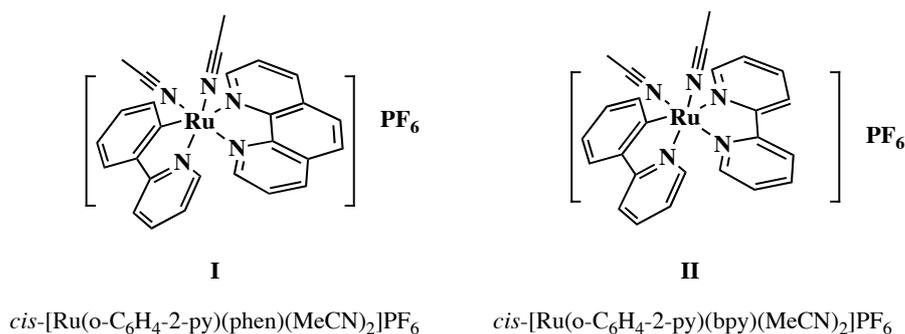
Para desarrollar el presente trabajo se han planteado los siguientes objetivos particulares:

- a) Encontrar las condiciones para polimerización radicalica controlada utilizando complejos ciclometalados de Ru^{II} con ligantes fotolábiles.
- b) Evaluar la eficiencia de estos complejos en polimerización de tres monómeros representativos (metacrilato de metilo, estireno y acrilato de butilo), utilizando luz visible.
- c) Realizar un estudio cinético de la polimerización, grupos terminales y extensión de cadena para confirmar el carácter viviente del proceso.
- d) Basado en los estudios anteriores, realizar la síntesis de copolímeros en bloque.
- e) Realizar el estudio del comportamiento del complejo bajo las condiciones usadas en la polimerización y proponer un mecanismo de fotopolimerización.

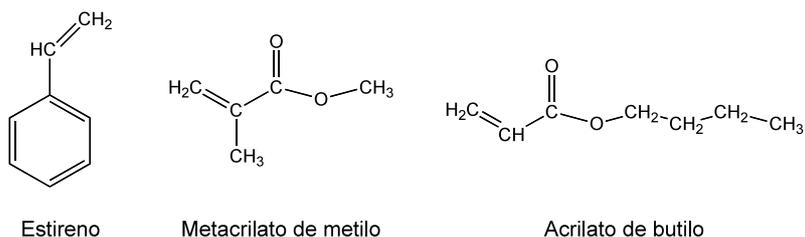
MATERIALES DE INVESTIGACION

Los monómeros que se usaron como materiales de investigación fueron: metacrilato de metilo (MMA), estireno (St) y acrilato de butilo (AB). Estos materiales resultan atractivos debido principalmente a dos razones: (1) su importancia industrial y (2) su diferencia en reactividad en reacciones de propagación y transferencia de cadena. El St es el menos activo en propagación ($k_p=340 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 60°C) [1] y su polimerización se lleva a cabo a temperaturas más elevadas. El MMA es más activo en propagación ($k_p=820 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 60°C) [1] que el St, pero es muy sensible a reacciones de transferencia de cadena, debido al grupo CH_3 en posición α al doble enlace carbono-carbono, y AB es el más activo en propagación ($k_p=31000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 60°C) [1]. Como catalizadores se usaron dos complejos de rutenio(II), cuya única diferencia estructural radica en la naturaleza de los ligantes bidentados. El compuesto que se utilizó como iniciador fue el 2-bromoisobutirato de etilo.

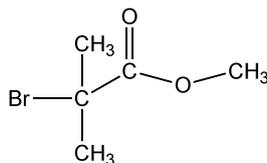
Complejos de Ru(II)



Monómeros



Iniciador



2-Bromo isobutirato de etilo

Capítulo 1. Antecedentes.

1.1. Polimerización por radicales libres.

Una polimerización por radicales se inicia por el rompimiento homolítico de un doble enlace (C=C), 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 no depende de la conversión [54].

El mecanismo de este tipo de polimerización se divide en tres reacciones elementales como sigue [54]:

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

I = Iniciador que da dos radicales R^\bullet o bien R^\bullet y R'^\bullet .

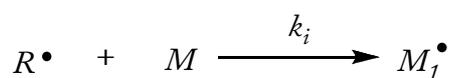
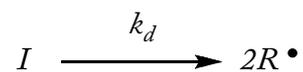
M = Monómero.

M_i^\bullet = Cadena en crecimiento con i unidades de monómero.

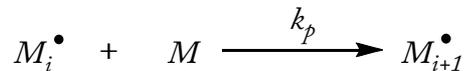
M_i = Cadena terminada con i unidades de monómero.

D = Disolvente.

Descomposición del iniciador considerando que se producen dos radicales iguales:

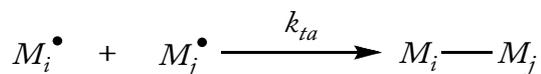


Propagación: El crecimiento de las cadenas se efectúa por adición sucesiva del monómero hacia los centros activos.



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:* Una de las cadenas radicales en crecimiento se combina con un hidrógeno final de otra cadena radical en crecimiento, lo que se generaliza como:

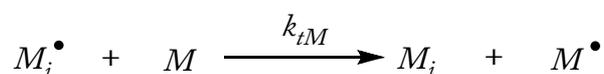


A estos tres tipos de reacciones conviene añadir una reacción importante que es la reacción de transferencia de cadena, estas reacciones no afectan la velocidad de polimerización (R_p), pero resulta en bajos pesos moleculares de los polímeros obtenidos [54]. La transferencia puede ser:

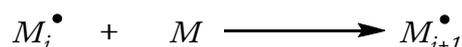
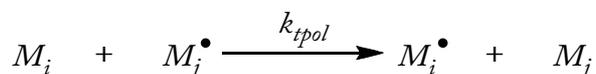
1) La transferencia normal donde el radical tiene la misma reactividad que el radical en crecimiento. En este caso la polimerización continúa normalmente con la misma velocidad.

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

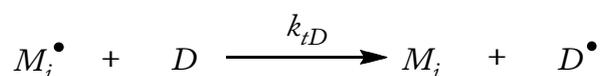
a) *Transferencia con el monómero:* Es muy frecuente, y en el caso de monómeros sin el grupo CH_3 en posición α al doble enlace (α olefinas) no es significativa.



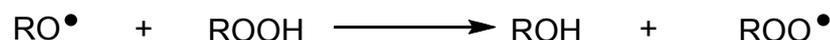
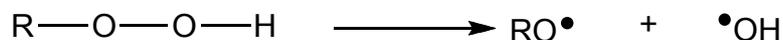
b) *Transferencia con el polímero*: Una cadena de polímero terminada puede, en ciertos casos, transferir con un radical en crecimiento. Entonces la transferencia puede producirse en una cadena de polímero que haya perdido su actividad, lo que le permite crecer (a menudo por una ramificación).



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



d) *Transferencia con el iniciador*: Este es un caso importante porque produce lo que se llama la descomposición inducida del iniciador. Los radicales producidos por la descomposición térmica del iniciador, transfieren sobre el iniciador y propagan así su descomposición (son esencialmente los hidroperóxidos) [54].



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.

1.1.1. Cinética de polimerización por radicales libres.

Si se consideran dos hipótesis [54]:

1) El *principio de igual reactividad*. Donde se establece que, la constante de propagación k_p , y la constante de velocidad de terminación k_t , son independientes de las longitudes i y j de las cadenas (con $i, j = 1, 2, 3, \dots$), es decir, la reactividad no depende de la longitud de la cadena; únicamente en sistemas concentrados k_t puede

decrecer con el incremento de i y j al final de la reacción, en ese caso la terminación esta controlada por difusión (efecto de alta viscosidad).

2) El *estado estacionario*: Las velocidades de formación y desaparición de los centros activos, es constante; es decir, cuando las concentraciones de los radicales son iguales.

La velocidad de descomposición del iniciador para formar radicales $R\cdot$ es expresada por:

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

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

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

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

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

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

Asumiendo la segunda hipótesis (estado estacionario) se llega a lo siguiente:

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

o bien

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

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

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

Asumiendo la primera hipótesis (principio de igual reactividad) se tiene que la velocidad de propagación puede ser escrita como:

$$R_p = k_p [M] \sum [M_i^{\bullet}] = k_p [M] [M^{\bullet}] \quad (1.7)$$

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

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

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

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

o bien

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

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p t \sqrt{\frac{fk_d [I]}{k_t}} \quad (1.11)$$

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 ($f < 0.3$ para la mayoría de los iniciadores), y k_d sería remplazado por fk_d . A partir de la ecuación (1.10) es obvio que la velocidad de polimerización decrece con la conversión de I y M ; y desaparece tan pronto como uno o ambos de estos reactivos se agotan completamente. A partir de la ecuación (1.11) se tiene que la rapidez de polimerización es directamente proporcional a la constante de propagación ($R_p = k_p$) pero varía con la raíz cuadrada de la constante de terminación ($R_p = \sqrt{k_t}$).

Al graficar la ecuación 1.11 se tiene la siguiente tendencia:

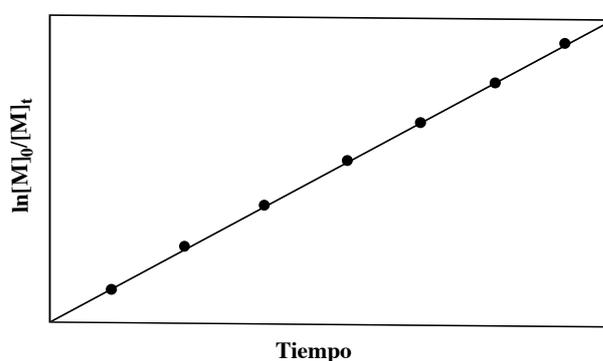


Figura 1.1. Comportamiento de $\ln [M]_0/[M]_t$ vs tiempo para una polimerización.

1.2. Polimerización viviente.

Como se mencionó anteriormente, en las reacciones de polimerización por radicales libres existen reacciones de terminación y de transferencia de cadena. Estas reacciones constituyen la principal limitación de este método, ya que impiden el control sobre algunos parámetros, tales como el peso molecular, la polidispersidad, grupos terminales, arquitectura de la cadena y composición.

Una de las soluciones encontradas para este problema fue el empleo de la polimerización iónica. En este tipo de polimerización, por su naturaleza iónica, es posible realizarla de forma controlada; por ese motivo se empezó a emplear el término “viviente”, aunque la polimerización viviente fue inicialmente definida por Szwarc [3] como un proceso en cadena sin reacciones de rompimiento (transferencia y terminación). Bajo condiciones de reacción de alta pureza, se evitan reacciones de terminación y/o de transferencia de cadena. Además, la terminación bimolecular entre cadenas en crecimiento es imposible, debido a que poseen la misma carga. En este

caso el peso molecular depende linealmente de la conversión si $R_i > R_p$ (donde: R_i y R_p es la velocidad de iniciación y polimerización respectivamente), y las polidispersidades son cercanas a 1. Sin embargo, una vez más la polimerización iónica “viviente” presenta limitaciones. Algunas de ellas son: (1) se requieren condiciones de alta pureza, (2) bajas temperaturas ($T \approx -70$ y -90 °C) y (3) sólo se puede usar con un número limitado de monómeros; principalmente monómeros que tienen grupos electroattractores (GEA) y/o electrodonadores (GED), debido a que su mecanismo es vía carbaniones o carbocationes, como se muestra en las Figuras 1.1 y 1.2.



GDE: -CH₃, -Ph

GAE: -CN, -COOR

Figura 1.2. Monómeros vinílicos con a) grupos donadores de electrones y b) grupos atráctores de electrones.

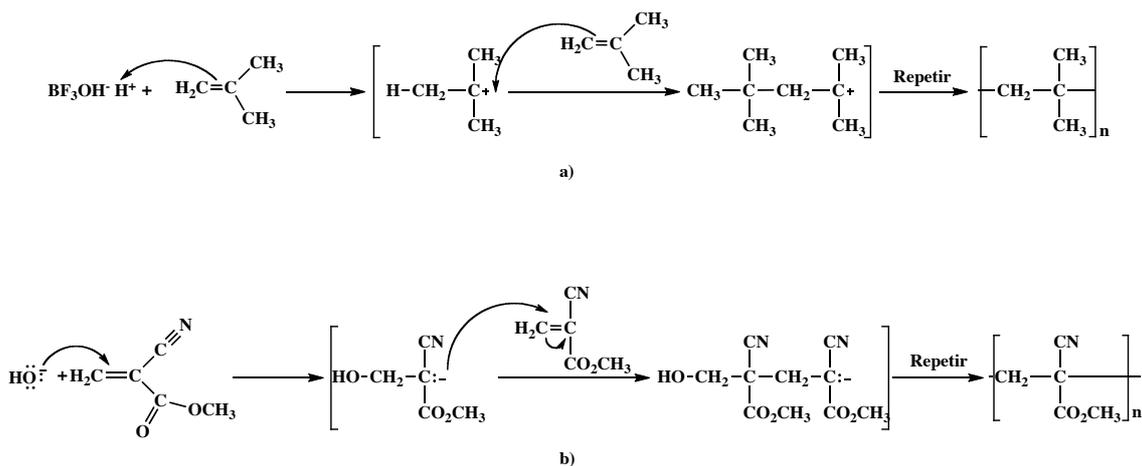


Figura 1.3. Polimerización a) catiónica de isobutileno y b) aniónica de α-cianoacrilato de metilo [55].

Existen varias formas experimentales para comprobar si una polimerización presenta un comportamiento “viviente”. Las principales características que una polimerización considerada viviente debe tener son las siguientes:

- 1) La rapidez de transferencia de cadena y de terminación debe ser igual a cero, $R_{tr} = R_t = 0$.
- 2) La rapidez de iniciación debe ser mayor o por lo menos igual a la rapidez de propagación, $R_i \geq R_p$.
- 3) La evolución del peso molecular promedio en número vs % de conversión [Figura 1.4] deben presentar un comportamiento lineal.

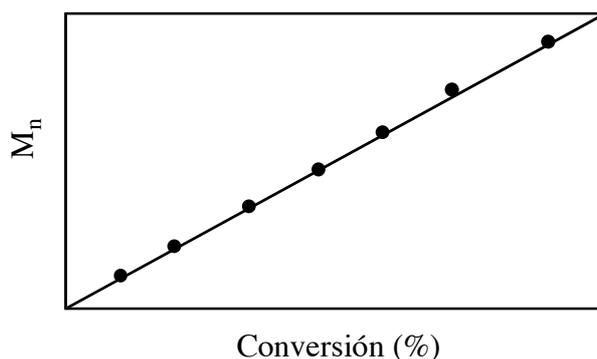


Figura 1.4. Evolución del peso molecular (M_n) vs conversión para una polimerización radicalica viviente.

1.3. Polimerización radicalica viviente.

Con este método de polimerización es posible sintetizar polímeros y copolímeros en bloque con baja polidispersidad, y cuyas estructuras se pueden controlar de forma precisa; utilizando una amplia gama de monómeros vinílicos [56].

1.3.1. 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 o especies activas [8,17]. Esta disminución decrece la rapidez de las reacciones de terminación bimolecular.

Esta transformación reversible, significa que los radicales en crecimiento y las especies durmientes están en equilibrio, favoreciendo las especies durmientes, [especies durmientes] \rightleftharpoons [radicales en crecimiento]. Como ya se mencionó, la reversibilidad es el punto crítico para el control preciso del peso molecular o grado de polimerización del polímero; el equilibrio debe ser más rápido que la propagación para obtener bajas polidispersidades. Algunas de las características típicas de la polimerización radicalica controlada son las siguientes [57]:

1) El intercambio rápido entre especies activas y durmientes permite el crecimiento de todas las cadenas de una manera uniforme, mientras mantiene la concentración de radicales muy 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 radicalicas, 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 radicalica que se comporta como un sistema viviente.

Para poder lograr un proceso con las características antes mencionadas, es necesario reunir ciertas condiciones más específicas respecto de los componentes de un sistema radicalico controlado. Las principales de ellas son [57]:

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

2) Se requiere que se generen compuestos, los cuáles deben estar en equilibrio con otros compuestos llamados “durmientes”:

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

b) Una forma de activación adecuada (Y) para formar nuevamente el radical a partir de las especies durmientes:



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 1.5]:

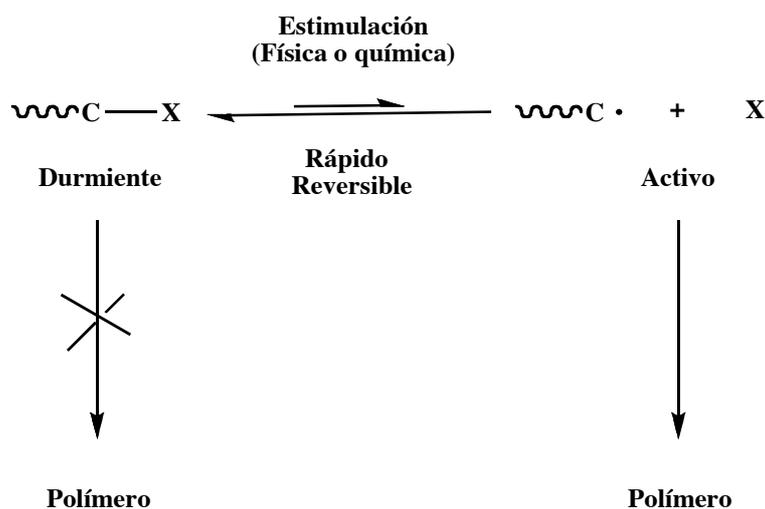


Figura 1.5. Equilibrio entre especies durmientes y activas.

En general, 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, una gran variedad de familias de monómeros vinílicos se pueden polimerizar de forma controlada, incluyendo estireno y sus derivados, metacrilatos, acrilatos, dienos, etc.

En este punto conviene hacer notar que el rol principal 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 de iniciador. El

peso molecular teórico o grado de polimerización (GP) aumenta de forma inversamente proporcional a la concentración inicial del iniciador en una polimerización viviente (Ecs. 1.11 y 1.12) [8].

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

o bien

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

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

α = Conversión

$[M]_0$ = Concentración inicial de monómero

$[I]_0$ = Concentración inicial de iniciador

PM_M = Peso molecular del monómero

PM_I = Peso molecular del iniciador

Entonces, el peso molecular aumenta linealmente con la conversión [Figura 1.6].

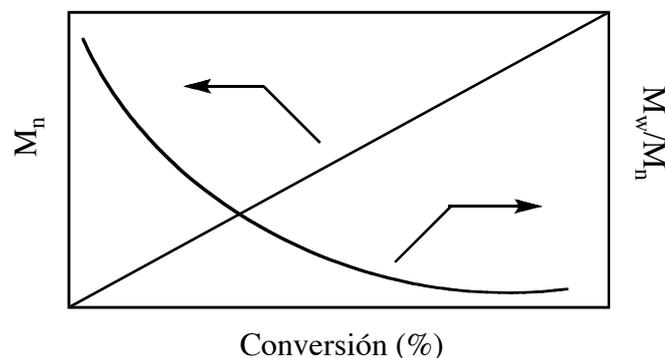


Figura 1.6. Representación esquemática de la evolución del peso molecular (M_n) y la polidispersidad (M_w/M_n) vs conversión para una polimerización radicalica viviente [8].

Simultáneamente al aumento lineal del peso molecular la polidispersidad (M_w/M_n) decrece con la conversión, dependiendo de la velocidad relativa de desactivación (Ec. 1.3)[8].

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

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

k_p = Constante de rapidez de polimerización

k_d = Constante de desactivación

$[D]$ = Concentración de desactivador

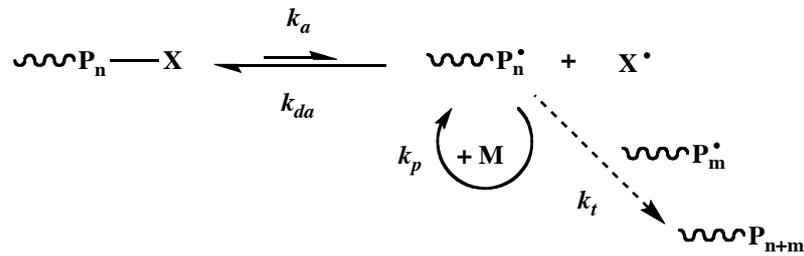
α = Conversión

Se pueden usar varios iniciadores, lo cual es un punto muy importante a considerar, ya que algunos son multifuncionales y pueden inducir el crecimiento de la cadena polimérica en varias direcciones. Es importante una iniciación rápida para obtener polímeros bien definidos con bajas polidispersidades.

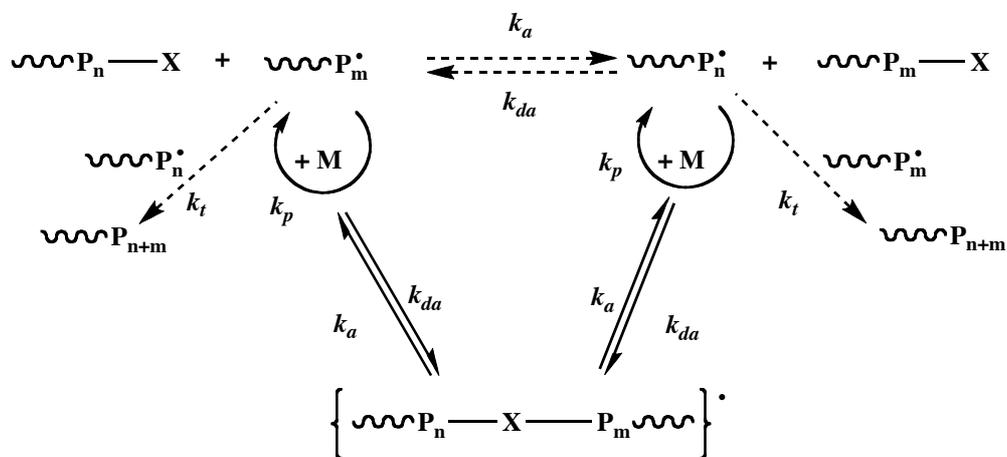
1.3.2. Técnicas de polimerización radicalica viviente.

Actualmente existen principalmente tres técnicas para realizar polimerización radicalica viviente, las cuales son: RAFT (*reversible addition fragmentation chain transfer*), ATRP (*atom transfer radical polymerization*) y NMP (*nitroxide mediated polymerization*) [8]. El principio que se aplica es el mismo para todas las técnicas y se basa en establecer un equilibrio dinámico entre una pequeña cantidad de radicales libres en crecimiento o activos y una gran cantidad de especies llamadas “durmientes”, como se indicó anteriormente, [Figura 1.7].

a)



b)



c)

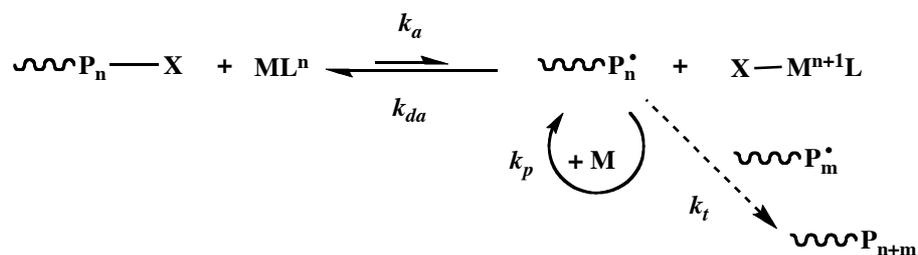


Figura 1.7. Mecanismos generales de las técnicas a) NMP, b) RAFT y c) ATRP.

El caso (a), es el mecanismo general de la polimerización mediada por nitróxidos en la presencia de TEMPO [58], los cuales pueden ser: nitróxidos acíclicos [59], radicales triazolínilo [60], radicales organoboronoxi [61], algunos radicales

orgánicos (e.g., tritilo) [62], enlaces C-S fotolábiles [63] y especies organometálicas [64].

El caso (b), está basado en el rompimiento catalítico del enlace covalente en las especies durmientes vía proceso redox. El paso clave para controlar la polimerización es la transferencia del átomo (o grupo) entre las cadenas en crecimiento y el catalizador. Este proceso fue llamado polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) y es catalizada por varios metales de transición Ru, Cu, Fe, y otros derivados [12, 65].

El caso (c), está basado en un intercambio (en la etapa de propagación) entre el radical en crecimiento, presente a muy baja concentración, y especies durmientes, presentes a muy alta concentración (por lo menos tres veces mayor que la del radical en crecimiento). Este proceso de transferencia degenerativa puede emplear, yoduros de alquilo [66], compuestos de telurio [67], metacrilatos insaturados [68], xantatos, y ditioesteres.

1.3.3. Comparación de las técnicas de polimerización radicalica viviente.

Como se mencionó anteriormente, hay tres métodos existentes para polimerización radicalica controlada, NMP (en la actualidad es el más eficiente de los sistemas SFRP o Stable Free Radical Polymerization), ATRP y RAFT los cuáles por otro lado, son los procesos de transferencia más eficientes. Cada uno de estos métodos tienen tanto ventajas como limitaciones. Las ventajas y limitaciones de cada método pueden ser ilustradas comparando cuatro características típicas. Estas incluyen, el intervalo de monómeros polimerizables, condiciones típicas de reacción (temperatura, tiempo, sensibilidad a impurezas, etc), la naturaleza de los grupos terminales, átomos transferibles, y varios aditivos como catalizadores y aceleradores. Estos aspectos son comparados en la Tabla 1.1.

RAFT tiene la mayor cantidad de monómeros polimerizables, aunque se deben usar xantatos (MADIX) o dialquilditiocarbamatos para acetato de vinilo. Los reactivos de RAFT no son tolerantes a aminas primarias. NMP aún no puede controlar la polimerización de alquenos disustituídos tales como metacrilatos. ATRP aún no es aplicable a acetato de vinilo u otros monómeros, debido a que su estructura dificulta su polimerización.

NMP puede no requerir aditivos, a menos que sea necesario un acelerador de la reacción. Por otro lado, tanto RAFT como ATRP necesitan una fuente de radicales y un catalizador. Los iniciadores en RAFT pueden producir demasiadas cadenas y pueden disminuir la cantidad de cadenas funcionalizadas en caso de que se usen cantidades grandes. Los catalizadores en ATRP deben ser removidos o reciclados.

Tabla 1.1. Comparación de los métodos NMP, ATRP y RAFT.

Características	NMP	ATRP	RAFT
Monómeros	Estirenos con TEMPO También acrilatos y acrilamidas usando nuevos nitroxidos No se aplica a metacrilatos	Todos los monómeros con doble enlace activado No se aplica a acetato de vinilo	Todos los monómeros
Condiciones	Temperaturas elevadas (T>120 °C para TEMPO) Sistemas acuosos Sensible a O ₂	Amplio intervalo de temperaturas (-30°C a 150 °C) Sistemas acuosos Sensible a O ₂	Temperaturas elevadas para monómeros menos reactivos Sistemas acuosos Sensible a O ₂
Iniciadores	Alcoxiaminas Térmicamente inestables Relativamente caros Requieren radicales Pueden estabilizar radicales interrumpiendo la polimerización	Halogenuros de Alquilo Foto y térmicamente estables Económicos y disponibles Intercambio de halógeno para mejorar la propagación	Ditioesteres, yoduros y metacrilatos Foto y térmicamente menos estables Color/olor
Aditivos	No NMP puede ser acelerado con compuestos acíclicos	El catalizador de metal de transición debería ser removido y reciclado	Iniciador radicalico convencional

Cada sistema tiene sus propias ventajas y limitaciones. ATRP puede ser el mejor situado para polímeros de bajo peso molecular con funcionalidades especiales y para la preparación de algunos copolímeros en bloque que no pueden ser sintetizados fácilmente por otras técnicas. NMP puede ser el mejor para sistemas que requieren ausencia absoluta de metales y otros elementos tales como azufre. RAFT puede ser el sistema más eficiente para polímeros de alto peso molecular y monómeros menos reactivos.

1.4. Técnica de ATRP.

En general la técnica de ATRP, desde su desarrollo en 1995 por Sawamoto [12] y Krzysztof Matyjaszewski [5], ha sido una de las más utilizadas, principalmente por su versatilidad tanto en la forma de realizarse (condiciones de reacción suaves y se pueden usar los métodos de polimerización en masa, solución y emulsión), así también por la gran variedad de catalizadores que es posible usar para controlar el peso molecular. Se han sintetizado y probado complejos de varios metales de transición como catalizadores, como es el caso de los complejos de cobre, hierro, rutenio, cobalto, níquel etc. [8-11]. Además, se aplica a una gran variedad de monómeros vinílicos.

ATRP es un sistema multicomponente, esta compuesto por: monómero, iniciador con un átomo de halógeno transferible y un catalizador (compuesto de un metal de transición con algún ligante adecuado); algunas veces se usa un aditivo o activador [8]. Para que se tenga éxito en ATRP también se deben considerar otros factores como disolvente y temperatura.

Entre los monómeros que se han probado y/o utilizado se encuentran, estireno, metacrilatos, acrilatos y acilonitrilo, los cuales contienen sustituyentes que pueden estabilizar al radical propagante [8,68-70]. 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 [71].

1.4.1. Fundamentos de ATRP.

El nombre de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), viene del paso de la transferencia de un átomo de halógeno entre el complejo y la cadena de polímero en crecimiento, el cual como se mencionó antes, es el paso de reacción clave para el crecimiento uniforme de las cadenas polimericas. La técnica de ATRP 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, que también son 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.

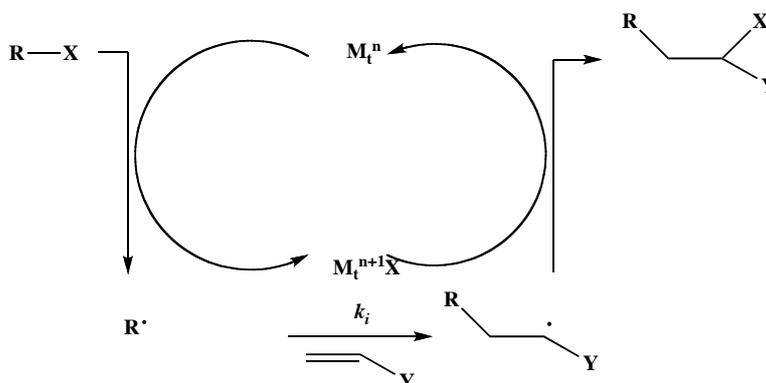


Figura 1.8. Proceso ATRA.

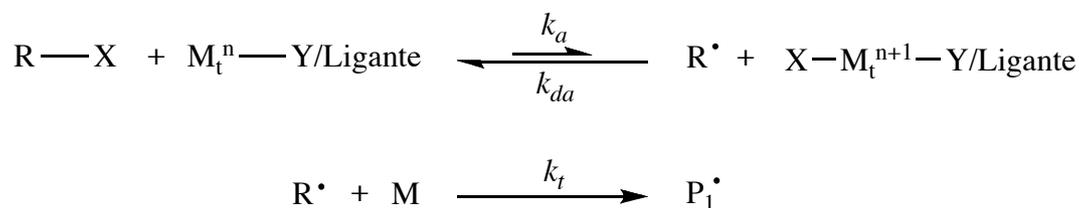
La técnica ATRA [6] se realiza de la siguiente manera: inicialmente, las especies del metal de transición, M_t^n , sustraen el átomo de halógeno X de un halogenuro orgánico, $R-X$, para formar la especie oxidada $M_t^{n+1}X$ y el radical $R\cdot$. En el siguiente paso, el radical $R\cdot$ reacciona con un alqueno, al cual denominamos M, formando las especies radicales intermediarias $R-M\cdot$. La reacción entre $M_t^{n+1}X$ y $R-M\cdot$ da como resultado el producto $R-M-X$, y regenera el metal de transición reducido, M_t^n , el que más adelante con $R-X$ y promueve un nuevo ciclo redox [Figura 1.9]. Si los

halogenuros son lo suficientemente reactivos, y el monómero está en exceso, es posible llevar a cabo una polimerización radical controlada/viviente.

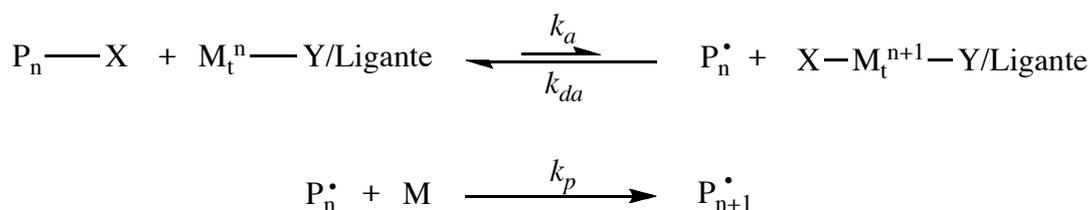
Los factores claves para estas reacciones son: la baja concentración de las especies radicales intermediarias a un tiempo dado y su rápida, pero reversible, transformación a especies durmientes, antes de sufrir la adición a los monómeros.

El ciclo catalítico en ATRP [8] se da a través de un intercambio reversible entre dos estados de oxidación de un complejo de metal de transición, como se muestra en la Figura 1.9.

Iniciación.



Propagación.



Terminación.

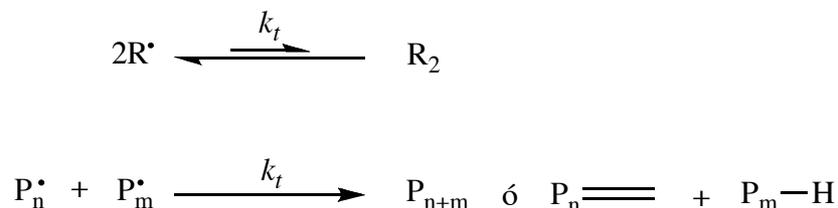


Figura 1.9. Reacciones elementales en el mecanismo propuesto para ATRP; utilizando complejos de metal de transición.

En la Figura 1.9 R-X= Iniciador; R= Radical; P_i= Radicales propagantes; P_n-X= Cadena durmiente; Y= Ligante; M_tⁿ= Metal en estado de oxidación n; R₂, P_{n+m}= Cadenas terminadas por acoplamiento; P_n=, P_m-H= Cadenas terminadas por desproporción; M= Monómero vinílico.

El proceso ocurre con constantes de velocidad de activación y desactivación, k_{act} y k_{desact} respectivamente.

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

También ocurren reacciones de terminación (k_t) 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, X-M_tⁿ⁺¹-Y, como radicales persistentes; reduce la concentración estacionaria de radicales en crecimiento, y de esta forma minimiza la contribución de terminación.

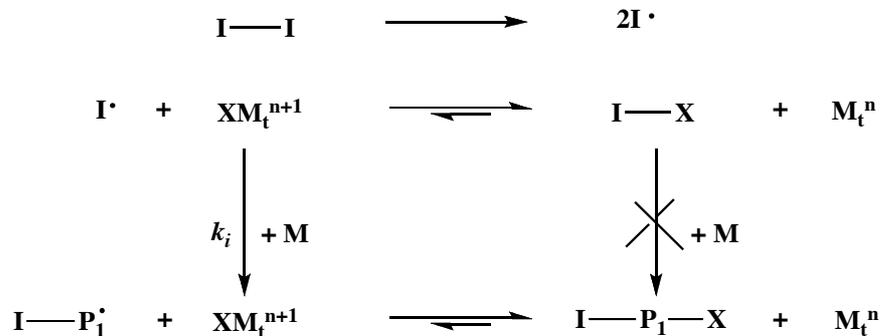
Una técnica exitosa no sólo tendría una pequeña contribución de cadenas terminadas, sino también un crecimiento uniforme de todas las cadenas. Esto se logra por medio de una rápida iniciación y rápida desactivación (reversible). Es importante mencionar que ATRP también tiene relación con las reacciones de telomerización catalizadas por metales de transición. Estas reacciones, sin embargo, no proceden con un intercambio eficiente, lo cual resulta en un crecimiento del peso molecular no lineal con respecto a la conversión y en polímeros con altas polidispersidades.

ATRP fue desarrollada diseñando un catalizador apropiado (compuesto de metal de transición y ligantes), usando un iniciador con la estructura conveniente y ajustando las condiciones de polimerización de tal manera que los pesos moleculares aumentan linealmente con la conversión y las polidispersidades sean típicas de un proceso viviente es decir, $1.0 < M_w/M_n < 1.5$. Esto 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.

1.4.2. ATRP reversa.

Es una variante de la técnica de ATRP con una pequeña diferencia. En un proceso típico de ATRP, los radicales de iniciación, son generados a partir de un halogenuro de alquilo en presencia de un complejo de metal de transición, en estado de oxidación bajo (p.e. $\text{CuBr}(\text{dNbpy})_2$). Sin embargo, en esta variante los radicales son formados a partir de iniciadores convencionales como AIBN en presencia de complejos de metales de transición con alto estado de oxidación (p.e. $\text{CuBr}_2(\text{dNbpy})_2$).

Iniciación



Propagación

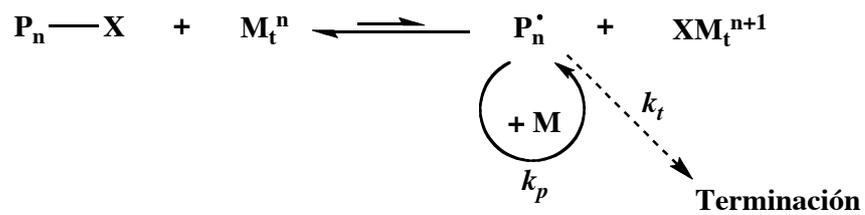


Figura 1.10. Mecanismos general de ATRP reversa [72].

Esta técnica ha sido empleada exitosamente usando complejos de cobre y hierro, en sistemas homogéneos y heterogéneos, en disolución y emulsión.

1.5. Complejos empleados en ATRP.

En esta técnica se han empleado diferentes tipos de compuestos para polimerizar de manera controlada varios monómeros. Hay varios prerequisites para un catalizador de metal de transición eficiente [8]:

- 1) El metal debe tener al menos dos estados de oxidación accesibles separados por un electrón.
- 2) El metal debe tener afinidad por el halógeno.
- 3) La esfera de coordinación del metal debe ser expandible.

Los catalizadores dependen principalmente del metal; una forma de realizar su estudio es por familias.

1) *Grupo 6: Molibdeno y Cromo*: Una serie de compuestos de molibdato de litio (V) $[\text{LiMo}-(\text{NAr})_2(\text{C-N})\text{R}]$ ($\text{C-N} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-2}$; $\text{R} = (\text{C-N}), \text{Me}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, o *p*-tolil), han sido usados principalmente en ATRP de estireno usando cloruro de bencilo como iniciador. Los complejos de molibdato (V) se generaron *in situ* a partir de complejos de molibdeno (VI) $[\text{Mo}(\text{NAr})_2(\text{C-N})\text{R}]$ [9, 73].

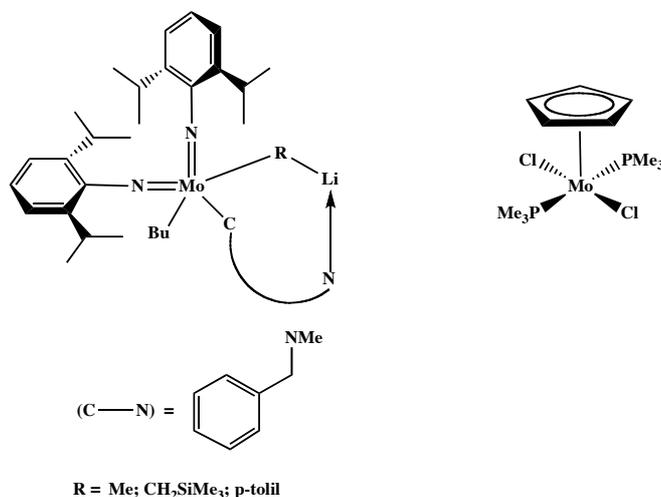


Figura 1.11. Complejos de molibdato (V) y molibdeno (III) usados como catalizadores para ATRP [9, 73].

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 [74].

2) *Grupo 7: Manganeso y Renio*: El manganeso y renio pertenecen han sido empleados en ATRP con un éxito limitado. Se ha usado manganeso(III) (acetil

acetonato) para la polimerización de estireno en presencia de yoduros de alquilo. $Mn(acac)_3$ es un iniciador térmico conocido. Aparentemente esto también podría moderar ATRP de estireno con un incremento del peso molecular con la conversión, aunque las polidispersidades permanecen relativamente altas. Es posible que ambos Mn^{III} o Mn^{II} puedan sustraer el átomo de halogeno del iniciador y del final de la cadena. Las altas polidispersidades podrían ser debidas a tanto al bajo intercambio como a procesos de iniciación térmica.

Fue reportado el uso de iododioxobis(trifenilfosfina) de renio(V) $[ReO_2I(PPh_3)_2]$ en presencia de $Al(OiPr)_3$ como catalizador efectivo para polimerización controlada de estireno [11, 75], usando como iniciador yoduro de alquilo .

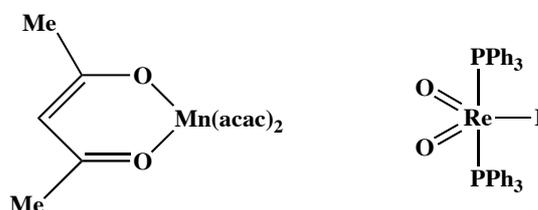


Figura 1.12. Complejos de manganeso y renio usados como catalizadores para ATRP de St [11, 75].

3) *Grupo 8: Rutenio y Hierro:* El rutenio y el hierro han sido estudiados en ATRP.

a) *Rutenio:* La polimerización de MMA vía ATRP catalizada por rutenio fue el primer ejemplo de polimerización radicalica controlada reportado por Sawamoto *et. al.* en 1995 [8, 12]. La polimerización fue llevada a cabo usando CCl_4 como iniciador, $RuCl_2(PPh_3)_3$ como catalizador, y un ácido de Lewis como metilaluminio bis(2,6-di-*tert*-butilfenoxido) como activador, en tolueno al 80%(v/v) monómero/disolvente y a 60°C. Algunos de los catalizadores empleados se muestran a continuación [Figura 1.13].

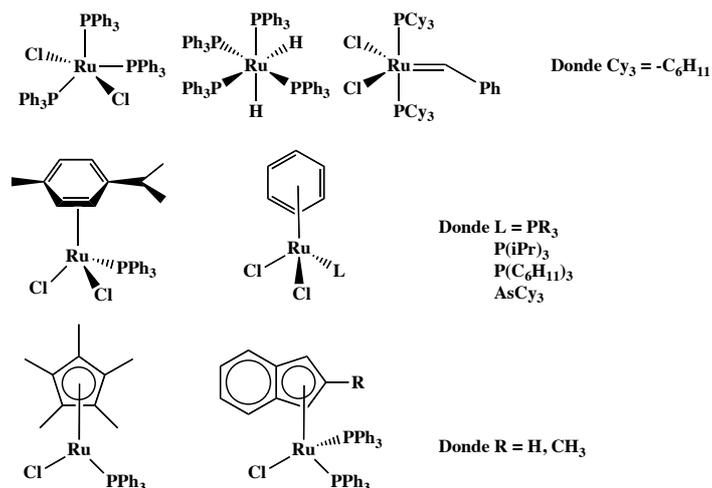


Figura 1.13. Complejos de rutenio utilizados como catalizadores en ATRP [8, 12].

b) *Hierro*: El hierro también ha sido usado para catalizar sistemas ATRP, *p.e.* se ha utilizado el complejo de hierro $[FeCl_2(PPh_3)_2]$ y CCl_4 como iniciador, para la polimerización de MMA en tolueno a $80\text{ }^\circ\text{C}$ [8, 76]. Algunos otros catalizadores se muestran abajo [Figura 1.14].

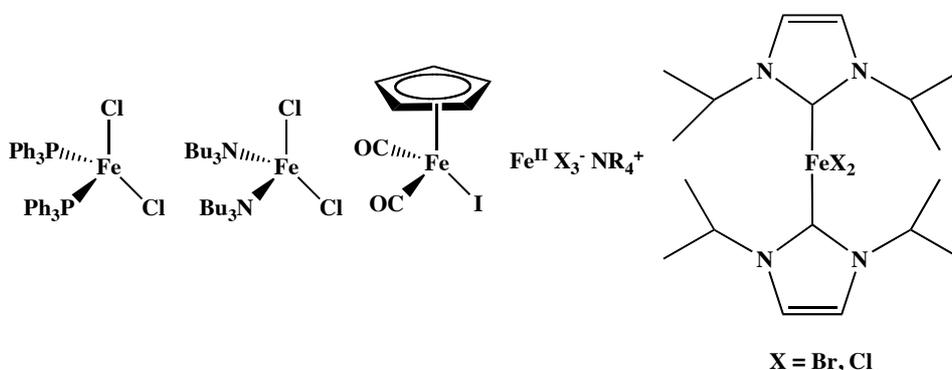


Figura 1.14. Complejos de hierro utilizados como catalizadores en ATRP [8,76].

4) *Grupo 9: Cobalto y Rodio*: Los derivados de cobalto han sido usados exitosamente en varios sistemas de polimerización radicalica viviente. Sin embargo, aún no en ATRP. Estos compuestos tienen alta tendencia, tanto a la formación de compuestos organometálicos, como a sustraer átomos de hidrogeno. Los sistemas formados han sido empleados para la polimerización de acrilatos.

El rodio pertenece al grupo 9 de los metales de transición. El catalizador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, el cual ha encontrado amplia aplicación como catalizador en hidrogenación homogénea en química orgánica, se ha empleado también en la ATRP de estireno con cloruro de sulfonilo como iniciador [74, 77-79].

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

a) *Níquel*: Uno de los primeros acercamientos para el uso de níquel fue hacia el uso de $\text{Ni}(0)$ hecho por Otsu, con una eficiencia de iniciación muy baja [78]. Posteriormente, uno de los catalizadores más reactivos para ATRA (Atom Transfer Radical Addition) fue $\text{Ni}\{\text{o},\text{o}'\text{-(CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{X}$ (denotado como $\text{Ni}(\text{NCN})\text{Br}$), pero inicialmente falló para ATRP de estireno debido a su inestabilidad a temperaturas superiores a 80°C [78], pero a 80°C fue aplicado exitosamente para controlar la polimerización de MMA. Algunos de los catalizadores usados para ATRP se muestran a continuación [Figura 1.15].

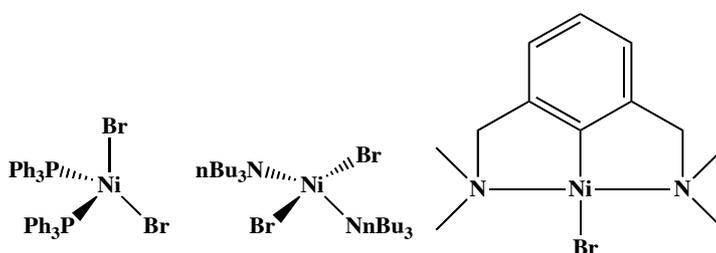


Figura 1.15. Complejos de níquel utilizados como catalizadores en ATRP [8].

b) *Paladio*: El paladio ha sido usado para catalizar sistemas ATRP de MMA, p.ej. MMA ha sido sintetizado usando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ acomplexado con PPh_3 como catalizador y CCl_4 como iniciador, en tolueno al 63 % (v/v) monómero/disolvente y a 70°C [79].

6) *Grupo 11: Cobre*: Los catalizadores de cobre son superiores a los otros en ATRP en términos de versatilidad y costos. Se han polimerizado con éxito en ATRP estirenos, acrilatos, metacrilatos y acrilonitrilo, mediadas por cobre [80-83]. El primer sistema ATRP basado en complejos de cobre fue reportado en 1995 [5,6]. Desde

entonces ha obtenido un gran auge; algunos de los catalizadores de cobre usados actualmente se muestran a continuación [Figura 1.16].

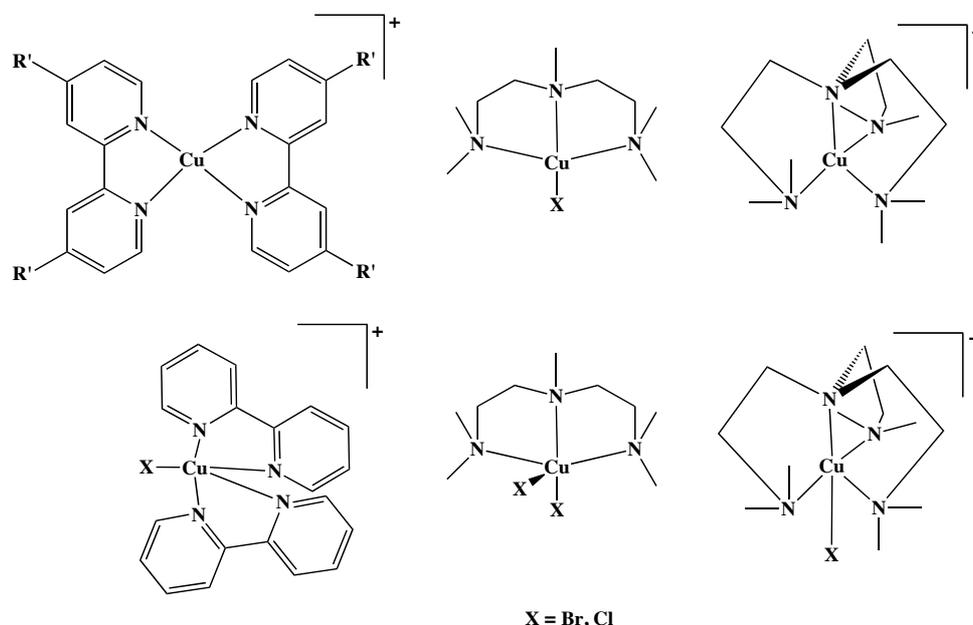


Figura 1.16. Algunos complejos de cobre utilizados como catalizadores en ATRP [8].

1.5.1. ATRP mediada 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.

Existe una gran variedad de monómeros vinílicos como lo son: estirenos, acrilatos, metacrilatos y acrilonitrilo que han sido polimerizados exitosamente usando sistemas ATRP mediados por complejos de cobre [72, 80-84]. Los sistemas catalíticos basados en cobre han sido los más estudiados, el mecanismo propuesto se muestra en la Figura 1.17. Se pueden observar varias reacciones fundamentales; la primera etapa empieza por el proceso de transferencia de electrón, en la segunda etapa se da la transferencia de átomo del iniciador al complejo de cobre y finalmente en la tercera y cuarta etapas se propone el proceso de generación del radical iniciador de la

polimerización. Sin embargo, el proceso no deja de ser muy complejo y no es simple proponer o establecer un mecanismo de iniciación general, aplicable a todos los sistemas catalíticos, por lo que resulta necesario estudiar este proceso casi para cada tipo de complejo que se utilice.

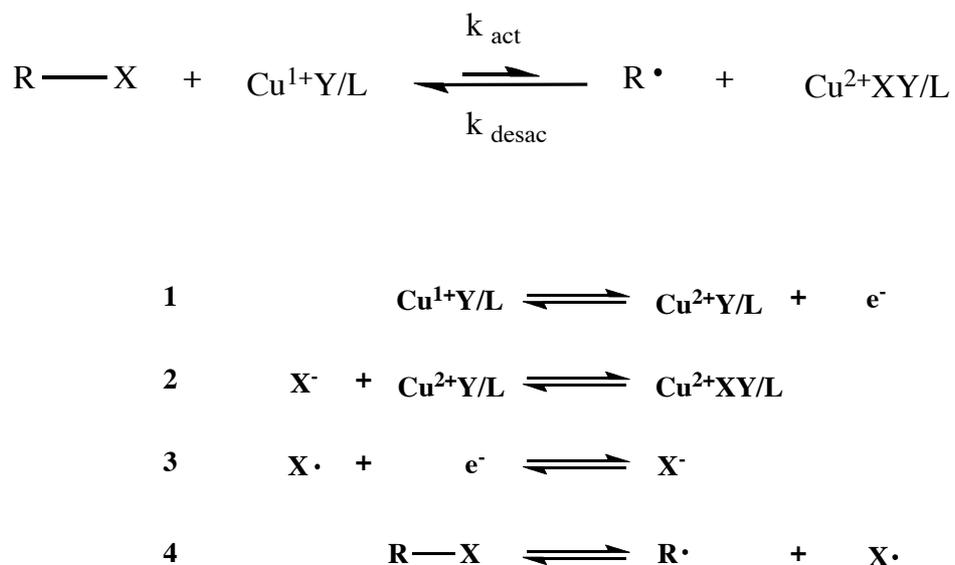


Figura 1.17. Mecanismo propuesto para ATRP mediada por complejos de cobre.

Actualmente, el mecanismo de iniciación está entendido para procesos de ATRP mediada por complejos de cobre, no así para derivados de rutenio, del cual aún no se comprende del todo su mecanismo de reacción y no se tiene la seguridad de que el mecanismo para el cobre aplique a compuestos de rutenio [8].

1.5.2. ATRP mediada por complejos de rutenio(II).

Uno de los primeros complejos de rutenio que demostró que conducía a una polimerización controlada fue el complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. La polimerización de MMA fue llevada a cabo usando tetracloruro de carbono (CCl_4) como iniciador, y adicionalmente se usó 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, y el MMA no polimerizó en ausencia del ácido de Lewis.

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. Al inicio los pesos moleculares aumentaron linealmente con la conversión del monómero, pero posteriormente se desviaron del valor teórico a altas conversiones. Las polidispersidades fueron de aproximadamente 1.3.

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

En general, Sawamoto y colaboradores proponen que estos sistemas de polimerización radicalica 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 del átomo de halógeno en un proceso redox reversible [84]. Esto se lleva a cabo en presencia de compuestos de aluminio, como se observa en la Figura 1.18.

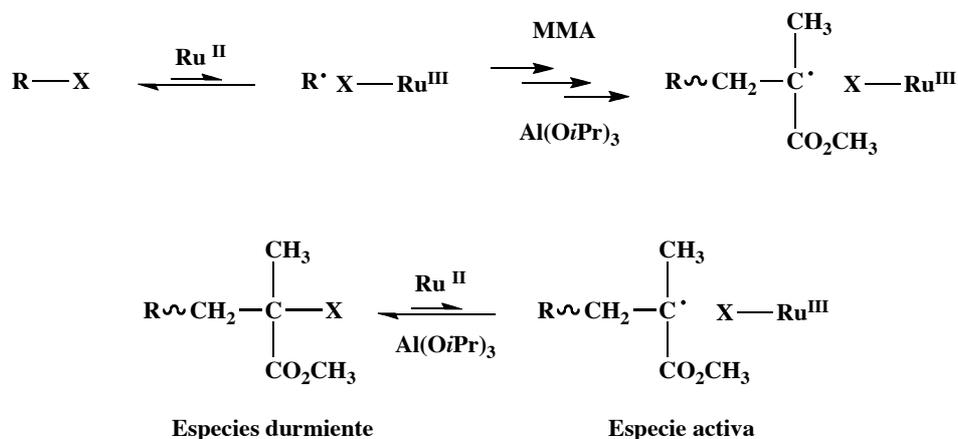


Figura 1.18. Mecanismo propuesto para ATRP de metacrilato de metilo mediado por complejos de rutenio(II).

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 [84, 85].

Posteriormente Simal y colaboradores [86] reportaron la actividad catalítica en ATRP de nuevos catalizadores basados en rutenio del tipo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})(\text{PR}_3)]$, donde PR_3 : PPhCy_2 , PCy_3 , PiPr_3 (Cy: ciclohexilo; p-cimeno: 4-isopropil tolueno) en ausencia de ácidos de Lewis [87]. El metacrilato de metilo fue elegido como sustrato modelo, usando como iniciador el 2-bromo-2-metilpropionato de etilo en presencia de varios complejos $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})(\text{PR}_3)]$ a $85\text{ }^\circ\text{C}$, los cuales presentan alta actividad catalítica y alto control en los procesos de polimerización, con polidispersidades de 1.1. Algunos de estos compuestos se mostraron anteriormente en la Figura 1.13.

Nuestro grupo de investigación en el Instituto de Química en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales, ambos de la UNAM, ha desarrollado un nuevo método de síntesis de complejos ciclometalados de rutenio(II) [88]. 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 [42,43], lo cual nos da esperanza de que estos tipos de complejos pueden ser usados como catalizadores en procesos ATRP. 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 1.19 se muestran algunos de estos complejos ciclometalados de rutenio(II).

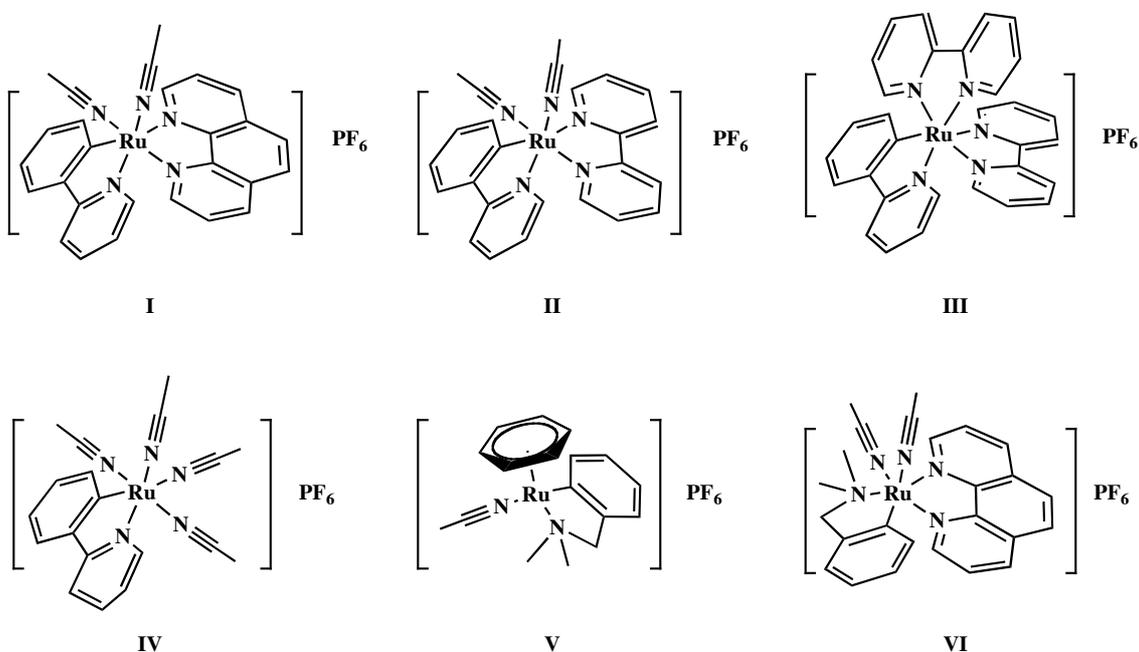


Figura 1.19. Complejos ciclometalados de rutenio(II) sintetizados y usados como catalizadores en ATRP.

1.6. Fotoquímica de complejos de rutenio.

Dentro de los estudios que se han reportado con respecto a la fotoquímica de los complejos de rutenio, se encuentran los realizados a ciertos complejos derivados del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Al respecto, Gleria y colaboradores reportaron la irradiación de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con luz visible ($\lambda = 436 \text{ nm}$) [89, 90]. Dicho experimento dio como resultado la formación de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ como el mayor producto en disolventes clorados, tales como cloroformo, 1,2-diclorometano, y tricloroetano. Los estudios fotoquímicos también se realizaron con $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en disolventes potencialmente coordinantes como H_2O [56], y MeCN [91]. Los resultados mostraron que en estos disolventes con luz visible ($\lambda = 436 \text{ nm}$) y a temperatura ambiente, el complejo fue fotoquímicamente inerte. Adicionalmente, Hoggard y Porter reportaron la existencia de una reacción de fotosustitución pobre en DMF usando irradiación de luz visible o luz UV [92]. Además, se realizó la investigación de la fotoquímica de una serie de compuestos del tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_2]^{2+}$, donde L representa ligantes monodentados del tipo: MeCN , py , y NCS^- .

Por otro lado, Meyer y colaboradores reportaron la síntesis fotoquímica de complejos del tipo $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{LX}]^+$ y $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{X}_2]$ ($\text{L} = \text{py}$, MeCN ; y $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- , NCS^- , Br^-). El mejor resultado de fotosustitución se obtuvo con $\text{L} = \text{piridina}$, en disolventes de baja polaridad, tal como diclorometano [91]. También, White y colaboradores [93] estudiaron la reacción de fotosustitución de una serie de complejos de rutenio(II) con ligantes bpy , 2,2-bipirimidina (bpm), 2,2'-bipiracina (bpz), py y MeCN en disolución de acetonitrilo.

También se realizaron estudios fotoquímicos con complejos de rutenio con grupos amino como ligantes. A principio de 1970 Peter C. Ford publicó una serie de estudios sobre la fotoquímica de compuestos de rutenio(II) [95]. Desde entonces, se han realizado investigaciones fotoquímicas y se han estudiado los complejos pentamina y tetramina de rutenio(II), en los cuales las fotoreacciones fueron dominadas por procesos de sustitución [94]. Se investigó la fotoquímica de la fotosustitución de varias pentaminas (ligantes con 5 grupos amino) y complejos de tetraminrutenio(II), con estructuras generales $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ ($\text{L} = \text{py}$, isonicotinamida (isn), piracina (pz), 4-acetilpiridina (4-acpy), 2-cianopiridina (2-NCpy) y MeCN) y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}'\text{L}]^{2+}$ ($\text{L}'\text{L} = \text{py}$, 4-acpy, isn) [95-98].

Además, también se estudió la fotoquímica de los complejos $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ y $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ [62]. La fotólisis de $\text{cis}-$

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$ y $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ en agua ($350 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) resultó en la pérdida secuencial de dos ligantes MeCN y NH_3 , respectivamente. Dichos cambios se corroboraron por las señales de absorción en el espectro de UV/Vis de $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$, en el cual desapareció la señal original a 430 nm y se produjo una nueva señal a 490 nm, la cual correspondió a la pérdida de un ligante acetonitrilo, resultando en la formación del compuesto monosustituido, $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en 6 min [98-101]. Cuando este complejo se irradió 15 min, otro ligante MeCN fue sustituido y generó $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, el cual también absorbió a 490 nm. Es importante mencionar que el rendimiento dependió de la longitud de onda usada, siendo el más alto con $\lambda = 350 \text{ nm}$ (37%). Mientras que, la irradiación de $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ en agua ($350 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$), también resultó en la pérdida secuencial de los ligantes NH_3 , y dio la formación del complejo bisquo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ con un rendimiento del 24% en 16 min a $\lambda = 350 \text{ nm}$ [98-101]. Estos complejos fueron resistentes a la sustitución térmica de ligantes, cuando se pusieron a reflujo en agua durante 3 h, no se observó ningún cambio en su espectro de UV/Vis [91].

Finalmente, se llevó a cabo la fotólisis de $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bpy})(\text{MeCN})_2]^+$ en H_2O irradiando con luz visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$), después de irradiar 12 min, en su espectro de UV/Vis se notó un cambio el cual se observó como la desaparición de una señal (original) a 488 nm, y la aparición de una nueva señal a 560 nm. Así mismo, se observó un desplazamiento en la señal de 370 nm a 350 nm. Ese cambio se cree que se debió a la fotólisis del complejo inicial la cual generó $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{phpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y después de 4 h de irradiación se genera el compuesto dímérico $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phpy})(\text{bpy})\text{Ru}^{\text{II}}\text{ORu}^{\text{II}}(\text{phpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]$ [101].

Capítulo 2. Desarrollo Experimental.

2.1. Reactivos.

A continuación se mencionan los reactivos usados tanto en la síntesis de los complejos organometálicos como en la síntesis de los polímeros. Todos los reactivos empleados fueron adquiridos de Aldrich Chem. Co. En lo que se refiere a la síntesis de los complejos, los principales reactivos empleados fueron: tricloruro de rutenio (99%), 1,4-ciclohexadieno (97%), 2-fenilpiridina (98%), hexafluorofosfato de potasio (98%), hidróxido de sodio (99%), 1,10-fenantrolina (99+%).

En lo que se refiere a la síntesis de los polímeros, se emplearon principalmente tres monómeros: metacrilato de metilo, estireno y acrilato de butilo. Se usó 2-bromoisobutirato de etilo (EBiB, 98%) como iniciador.

Para realizar todas las síntesis químicas se usaron varios disolventes orgánicos, los cuales son: etanol, acetonitrilo (anhídrido 99.9%), diclorometano, éter (anhídrido 99.9%), tolueno, acetona y N,N-dimetilformamida (HPLC 99%).

2.2. Purificación de reactivos.

En general los disolventes orgánicos se purificaron por destilación, excepto el acetonitrilo, N,N-dimetilformamida, éter y etanol. Posteriormente, los disolventes destilados se almacenaron en recipientes de 100 ml con tapa hermética y bajo atmósfera de argón.

Los monómeros se purificaron por columna de alúmina y después se destilaron a presión reducida; luego se almacenaron en frascos de 30 ml con tapa hermética, bajo atmósfera de argón y en refrigeración. Todos los demás reactivos fueron utilizados como se recibieron del proveedor.

2.3. Síntesis de los complejos de rutenio(II).

La síntesis de los complejos esta dividida en tres pasos consecutivos, como se muestra a continuación.

- 1) Síntesis del dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$.
- 2) Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$.
- 3) Síntesis de los complejos de rutenio, (I y II).

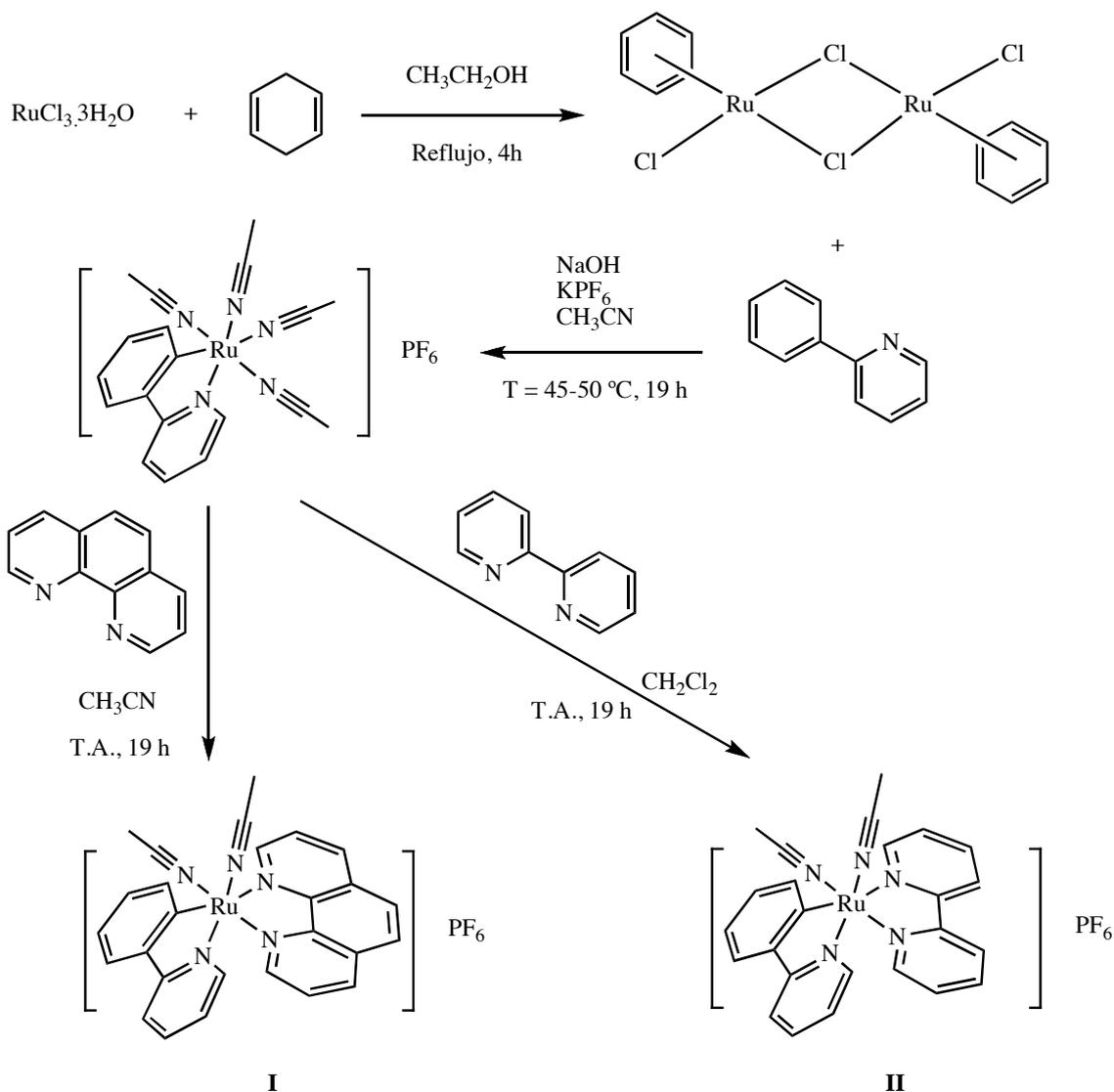


Figura 2.1. Representación esquemática de la síntesis de los complejos de rutenio.

1) *Síntesis del dímero de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$* : La síntesis se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [102], como sigue: en un matraz de bola con barra magnética se añadieron 400 mg (1.530 mmol) de tricloruro de rutenio $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Luego se agregaron 40 ml de EtOH. Posteriormente se agregaron 0.8 ml

(8.470 mmol) de 1,4-ciclohexadieno. Esta mezcla se calentó durante 4 h a una temperatura entre 45 y 50 °C. Después de este tiempo se obtuvo un precipitado de color café rojizo.

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

2) *Síntesis del complejo [Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆*: La síntesis se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [103]. En un tubo de Schlenk previamente purgado con argón, se agregaron las siguientes cantidades:

- a) 1.50 g (3.01 mmol) del complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$.
- b) 240.8 mg (6.02 mmol) de hidróxido de sodio, NaOH.
- c) 2216 mg (12.04 mmol) de hexafluorofosfato de potasio, KPF₆.
- d) 30 ml de acetonitrilo, CH₃CN.
- e) 0.860 ml (6.02 mmol) de 2-fenilpiridina.

Una vez agregados los reactivos, dímero, NaOH y KPF₆ se purgó con argón durante aproximadamente 10 minutos. Después de este tiempo se agregó el acetonitrilo y la 2-fenilpiridina, y se agitó a una temperatura entre 45 y 50°C durante 19 h bajo atmósfera de argón.

Posteriormente el disolvente se evaporó al vacío y luego el compuesto se purificó por columna empacada con alúmina, utilizando diclorometano como eluyente. Se colectó la primera fracción (fracción amarilla) en un tubo de Schlenk previamente purgado, se evaporó el diclorometano al vacío hasta que quedaron 5 ml aproximadamente, entonces se precipitó con aproximadamente 10 ml de éter anhidro. Posteriormente se evaporó el disolvente, se secó completamente y se almacenó bajo atmósfera de argón.

3) *Síntesis de los complejos de rutenio (I y II)*: La síntesis se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura [88]. En un tubo de Schlenk previamente purgado con argón y con barra magnética, se agregaron 400 mg (0.708 mmol) del compuesto [Ru(phpy)(MeCN)₄]PF₆ y se purgó nuevamente con argón durante 10 minutos. Posteriormente, se agregaron 127.6 mg (0.708 mmol) de 1,10-fenantrolina y 30 ml de acetonitrilo para sintetizar el complejo (I); y 110.6 mg (0.708 mmol) de 2,2'-bipiridina y 30 ml de diclorometano para sintetizar el complejo (II); luego se agitó a temperatura ambiente durante 19 h bajo atmósfera de argón.

Posteriormente se evaporó todo el disolvente al vacío y los compuestos se purificaron por columna empacada con alúmina, utilizando diclorometano como eluyente. Se colectó la primera fracción en un tubo de Schlenk previamente purgado; se evaporó el disolvente a sequedad utilizando vacío y el compuesto se cristalizó por difusión, como sigue:

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

Se filtraron los cristales; se lavaron con éter etílico anhidro; se secaron con vacío y se almacenaron bajo atmósfera de argón. Los compuestos se caracterizaron por RMN de ^1H .

2.4. Síntesis térmica de polímeros utilizando los complejos de rutenio(II) como catalizadores.

En este caso, las polimerizaciones se llevaron a cabo a diferentes temperaturas. Estas reacciones fueron hechas bajo las siguientes condiciones: se usaron como disolventes tolueno y 2-butanona (MEK) (monómero/disolvente 50% V/V), y se usó EBiB como iniciador. En estos procesos se empleó una relación molar de $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$, bajo atmósfera de argón.

Las polimerizaciones fueron realizados de la siguiente manera: primero, se añadió la cantidad correspondiente del complejo I, (30.5 mg (0.046 mmol) para obtener PMMA; 28.5 mg (0.043 mmol) para obtener PSt y 23.2 mg (0.035 mmol) para obtener PAB) en un tubo de Schlenk de 25 ml, equipado con agitador magnético y bajo flujo constante de argón. Posteriormente, con una jeringa se adicionaron, 1.0 ml del disolvente correspondiente (tolueno o MEK), 1.0 ml del monómero correspondiente (9.349 mmol de MMA, 8.727 mmol de St y 6.975 mmol AB) y 0.10 ml de *n*-decano como estándar interno. Después la mezcla se desoxigenó realizando tres ciclos de congelamiento y vacío, para esto se usó nitrógeno líquido y una bomba de vacío. Al final, con una jeringa se adicionó la cantidad correspondiente de EBiB (0.007 ml (0.046 mmol) para obtener PMMA, 0.006 ml (0.043 mmol) para obtener PSt y 0.005 ml (0.035

mmol) para obtener PAB). La mezcla se puso a reaccionar a la temperatura correspondiente durante 6 h.

En el caso de las cinéticas se tomaron muestras periódicamente usando una jeringa previamente purgada con argón. De cada muestra, una parte (0.1 ml) fue mezclada con THF y usada para caracterizarla por cromatografía de gases (GC). La otra parte (0.4 ml) fue purificada por columna empacada con Florisil (diámetro = 13 mm, h = 25 mm) para remover el complejo y caracterizarla por GPC. En las reacciones donde no se realizó un estudio cinético, este proceso solo se realizó con el producto final.

Cabe mencionar que en todos los casos se obtuvo polímero. Únicamente para confirmar el carácter radicalico de las reacciones, se realizó una reacción con un exceso de 5 equivalentes de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) 35.9 mg (0.230 mmol) con respecto al complejo. La relación molar final fue: $[Monómero]_0/[I]_0/[EBiB]_0/[TEMPO]_0 = 200/1/1/5$. Debido a que el TEMPO funciona como una trampa de radicales, en caso no haber polimerización significa que la reacción es vía radicales libres.

2.5. Extensión de cadena.

Una forma de comprobar el carácter viviente de las polimerizaciones realizadas térmicamente es mediante reacciones de extensión de cadena. La extensión se realizó para las polimerizaciones de MMA y St de la siguiente manera:

Para el caso de la extensión de cadena de PMMA; el MMA fue polimerizado usando el complejo I y EBiB en MEK a 60 °C, bajo las condiciones descritas anteriormente. La reacción se suspendió después de 0.25 h (15 % de conversión), el polímero fue purificado y caracterizado por GPC ($M_n = 5500$ y PDI = 1.50). El PMMA obtenido 253.1 mg (0.046 mmol) se usó como macroiniciador para polimerizar 1.0 ml de MMA (9.349 mmol) usando 30.5 mg (0.046 mmol) del complejo I, en 1.0 ml (11.163 mmol) de MEK. Las condiciones fueron las siguientes: $[MMA]_0/[PMMA]_0/[I]_0 = 200/1/1$; MMA/MEK 50% v/v; 70 °C, atmósfera de Ar y 0.06 ml de *n*-decano como estándar interno. La mezcla se puso a reaccionar durante 12 h. Se determinó la conversión por GC. Se purificó el polímero obtenido para remover el complejo y se caracterizó por GPC y RMN de ¹H.

Para el caso de la extensión de cadena de PSt; el St se polimerizó usando el complejo I y EBiB en tolueno a 100 °C bajo las condiciones descritas anteriormente

para la polimerización de este monómero. La reacción se suspendió después de 1.5 h (27 % de conversión), el polímero fue purificado y caracterizado por GPC ($M_n = 5700$ y $PDI = 1.26$). El PSt obtenido, 245.1 mg (0.043 mmol) se usó como macroiniciador para polimerizar 1.0 ml de St (8.727 mmol) usando 28.5 mg (0.043 mmol) del complejo I, en 1.0 ml (9.388 mmol) de tolueno. Las condiciones empleadas fueron las siguientes: $[St]_0/[PSt]_0/[I]_0 = 200/1/1$; St/tolueno 50% v/v; 100 °C, atmósfera de Ar, y 0.10 ml de *n*-decano como estándar interno. La mezcla se puso a reaccionar durante 12 h. La conversión fue determinada por GC. Se purificó el polímero obtenido para remover el complejo y caracterizarlo por GPC y RMN de 1H .

2.6. Síntesis de polímeros utilizando los complejos de rutenio(II) como catalizadores bajo irradiación de luz visible.

En este caso, a diferencia de las polimerizaciones térmicas las reacciones se realizaron a temperatura moderada entre 33 y 35 °C. Bajo estas condiciones, los complejos I y II no fueron solubles en tolueno, por lo que fue necesario buscar otros disolventes para tener condiciones homogéneas. Así, las polimerizaciones se realizaron en disolución (monómero/disolvente 50% v/v) en diferentes disolventes con EBiB como iniciador. En estos procesos se empleó una relación molar igual que en las reacciones térmicas de $[Monómero]_0/[Ru^{II}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ bajo atmósfera de argón. Las reacciones se llevaron a cabo bajo irradiación de luz visible.

Los disolventes en los cuales el complejo fue completamente soluble a temperatura ambiente fueron: acetona, diclorometano y DMF. Las polimerizaciones se realizaron en la forma en que se describe a continuación.

Primero se añadió la cantidad correspondiente del complejo I (30.5 mg (0.046 mmol) para obtener PMMA; 28.5 mg (0.043 mmol) para obtener PSt y 23.2 mg (0.035 mmol) para obtener PAB) o del complejo II (29.4 mg (0.046 mmol) para obtener PMMA; 27.5 mg (0.043 mmol) para obtener PSt y 22.4 mg (0.035 mmol) para obtener PAB) en un tubo de Schlenk de 25 ml, equipado con agitador magnético y bajo flujo constante de argón. Posteriormente, se añadió con una jeringa, 1.0 ml del disolvente correspondiente (acetona, diclorometano o DMF), 1.0 ml del monómero correspondiente (9.349 mmol de MMA, 8.727 mmol de St y 6.975 mmol de AB) y 0.10 ml de *n*-decano como estándar interno. Después la mezcla fue desoxigenada realizando tres ciclos de congelamiento y vacío, para esto se usó nitrógeno líquido y una bomba de vacío. Al final, se adicionó con una jeringa la cantidad correspondiente de EBiB (0.007 ml (0.046 mmol) para obtener PMMA; 0.006 ml (0.043 mmol) para

obtener PSt y 0.005 ml (0.035 mmol) para obtener PAB). La mezcla se puso a reaccionar bajo irradiación de luz visible durante 6 h.

Se tomaron muestras periódicamente usando una jeringa previamente purgada con argón; de cada muestra, una parte (0.1 ml) fue mezclada con THF y usada para caracterizarla por cromatografía de gases (GC). La otra parte (0.4 ml) fue purificada por columna empacada con Florisil (diámetro = 13 mm, h = 25 mm) para remover el complejo y caracterizarla por GPC. En el caso de las reacciones donde no se hizo un estudio cinético, este proceso solo se realizó con el producto final.

En el caso del St, no fue posible polimerizarlo a temperatura ambiente usando los disolventes descritos. Por lo tanto, además de la irradiación con luz visible fue necesario calentar a 60 °C, por esa razón se empleo MEK como disolvente (1.0 ml). El procedimiento fue similar al descrito anteriormente.

Cabe mencionar que en todos los casos se obtuvo polímero. Únicamente para confirmar el carácter radicalico de las reacciones, se realizó una reacción en acetona usando el complejo I, se agregó un exceso de 5 equivalentes de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), (90.7 mg o 0.230 mmol) con respecto al complejo. La relación molar final fue: $[\text{Monómero}]_0/[\text{I}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{DPPH}]_0 = 200/1/1/5$. Debido a que el DPPH funciona como una trampa de radicales, en caso no haber polimerización significa que la reacción es vía radicales libres. La razón de no usar TEMPO, fue que debido a su intensa coloración (roja) absorbe en la misma región que el complejo. Por otro lado, el DPPH también funcionó como indicador, cuando atrapó radicales cambió de color (del azul al amarillo). Adicionalmente, se realizó una reacción en acetona usando solamente el monómero y el complejo I, para verificar la ausencia de polimerización bajo estas condiciones.

En algunas polimerizaciones, sobre todo de MMA, se agregó una cantidad de sal $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (hexafluoruro de tetra butil amonio) 20 veces mayor con respecto a la cantidad usada de complejo. Esto se realizó con el objetivo de evaluar el efecto de sal en las reacciones de polimerización.

2.7. Reacciones con activación previa del complejo con luz visible.

Para evaluar el efecto de la luz en la activación del complejo y la polimerización. También se realizaron reacciones de polimerización usando los monómeros MMA y AB preactivando el complejo I con luz visible. Estas reacciones se realizaron de dos maneras diferentes: con irradiación continua, y en ausencia de irradiación. Los procedimientos se describen a continuación.

2.7.1. Fotopolimerización usando el complejo I preirradiado.

En este primer caso, se añadió la cantidad correspondiente del complejo I (30.5 mg (0.046 mmol) para PMMA y 23.2 mg (0.035 mmol) para PAB) en un tubo de Schlenk de 25 ml, equipado con agitador magnético y bajo flujo constante de argón. Posteriormente, con una jeringa se adicionó 1.0 ml de acetona. Después la mezcla fue desoxigenada realizando tres ciclos de congelamiento y vacío, para esto se usó nitrógeno líquido y una bomba de vacío. Esta mezcla se irradió durante 20 minutos y al termino de ese tiempo se suspendió la irradiación. Posteriormente, con una jeringa se agregaron los demás componentes previamente desgasificados: 1.0 ml del monómero correspondiente (9.349 mmol de MMA y 6.975 mmol de AB), la cantidad correspondiente de EBiB (0.007 ml (0.046 mmol) para obtener PMMA y 0.005 ml (0.035 mmol) para obtener PAB) y 0.10 ml de *n*-decano como estándar interno. La mezcla se puso a reaccionar bajo irradiación de luz visible durante 6 h.

Al final de ese tiempo, una parte de la mezcla (0.1 ml) se mezcló con THF y fue usada para caracterizarla por cromatografía de gases (GC). La otra parte (0.4 ml) se purificó por columna empacada con Florisil para remover el complejo y caracterizarla por GPC.

2.7.2. Polimerización térmica usando el complejo I preirradiado.

En el segundo caso, se añadió la cantidad correspondiente del complejo I (30.5 mg (0.046 mmol) para PMMA y 23.2 mg (0.035 mmol) para PAB) en un tubo de Schlenk de 25 ml, equipado con agitador magnético y bajo flujo constante de argón. Posteriormente, con una jeringa se agregó 1.0 ml de acetona. Después la mezcla fue desoxigenada realizando tres ciclos de congelamiento y vacío, para esto se usó nitrógeno líquido y una bomba de vacío. Esta mezcla se irradió durante 20 minutos y al termino de ese tiempo la irradiación se suspendió. Posteriormente, con una jeringa se agregaron los demás componentes previamente desgasificados. 1.0 ml del monómero correspondiente (9.349 mmol de MMA y 6.975 mmol de AB), la cantidad

correspondiente de EBiB (0.007 ml o 0.046 mmol para obtener PMMA y 0.005 ml o 0.035 mmol para obtener PAB) y 0.10 ml de *n*-decano como estándar interno. La mezcla se puso a reaccionar en un baño de aceite precalentado a 40 °C durante un periodo de tiempo de 6 a 12 h para ambos monómeros.

Al final de ese tiempo, una parte de la mezcla (0.1 ml) se mezcló con THF y fue usada para caracterizarla por cromatografía de gases (GC). La otra parte (0.4 ml) se purificó por columna empacada con Florisil (diámetro = 13 mm, h = 25 mm) para remover el complejo y caracterizarla por GPC.

Fue necesario llevar a cabo experimentos con alternación consecutiva de periodos con luz, y sin luz, para observar su efecto sobre la cinética de polimerización de MMA.

2.8. Grupos terminales.

Una forma de comprobar el mecanismo de ATRP de las polimerizaciones realizadas bajo irradiación de luz visible, es mediante el análisis de grupos terminales en el polímero. Para lo cual se realizó la síntesis de un polímero de PMMA de bajo peso molecular. El procedimiento fue como en las homopolimerizaciones, empleando la relación molar de: $[\text{Monómero}]_0/[\text{I}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$.

La reacción se realizó durante 35 min bajo irradiación de luz visible. Al final el PMMA obtenido se purificó para remover el complejo y caracterizarlo por GPC y RMN de ¹H.

2.9. Síntesis de copolímeros.

La forma directa de comprobar el carácter viviente de las polimerizaciones realizadas, es mediante extensión de cadena y la síntesis de copolímeros en bloque. Por esta razón se sintetizaron los copolímeros descritos a continuación.

2.9.1 Síntesis del copolímero en bloque de PMMA con PSt.

Se fotopolimerizó MMA usando el complejo I y EBiB en acetona, bajo las condiciones descritas para la polimerización de este monómero. La reacción se detuvo después de 0.5 h (7 % de conversión), el polímero fue purificado y caracterizado por GPC ($M_n = 3300$ y $PDI = 1.50$). El GPC mostró una distribución monomodal de los pesos moleculares. Así, el PMMA obtenido, 94.0 mg (0.028 mmol) se usó como macroiniciador para polimerizar 0.6 ml de St (5.700 mmol) usando 18.90 mg (0.028

mmol) del complejo I en 0.6 ml (6.70 mmol) de MEK. Las condiciones fueron las siguientes: $[St]_0/[PMMA]_0/[I]_0 = 200/1/1$; St/MEK 50% v/v; 60 °C, atmósfera de Ar, y 0.06 ml de *n*-decano como estándar interno. La mezcla se puso bajo irradiación con luz visible durante 8 h. La conversión se determinó por GC. El polímero fue purificado para remover el complejo y caracterizarlo por GPC y RMN de 1H .

2.9.2. Síntesis del copolímero en bloque de PAB con PSt.

El acrilato de butilo AB (0.8 ml, 5.461 mmol) fue fotopolimerizado usando el complejo I, 18.8 mg (0.027 mmol) y EB/B 0.004 ml (0.027 mmol), bajo las condiciones descritas previamente para este monómero, pero en esta ocasión se usaron 0.8 ml de MEK en lugar de acetona. La reacción se suspendió después de 9 h y se tomaron muestras con una jeringa previamente purgada con argón. Las muestras fueron analizadas por GC y GPC. De acuerdo con el análisis de GC, se alcanzó el 90 % de conversión y no se detectaron trazas de EB/B. El GPC mostró una distribución bimodal de los pesos moleculares para el polímero de PAB obtenido, con un pico principal que corresponde a una fracción de bajo peso molecular ($M_n = 32\,300$ y PDI = 1.60), y otro pico secundario de peso molecular muy alto ($M_n = 3 \times 10^6$). Después de estas 9 h de reacción, se agregó a la mezcla polimerizada de AB, 0.6 ml (5.461 mmol) de St y 8.0 mg (0.012 mmol) del complejo I disuelto en 0.6 ml de MEK, todo previamente desgasificado. La mezcla de reacción se colocó en un recipiente de cuarzo con agua precalentada a 60 °C, y se continuó irradiando durante 14h adicionales. El polímero obtenido se purificó y caracterizó por GPC y 1H RMN. La conversión alcanzada durante la segunda etapa de polimerización de St fue aproximadamente de 45 %. La composición del copolímero St-AB se determinó por GC y se comparó con la composición medida directamente por RMN de 1H .

2.9.3. Copolimerización simultánea de AB y St.

Este procedimiento fue muy similar a la polimerización del AB. En este caso se usó 24.1 mg (0.036 mmol) del complejo I y 0.005 ml (0.036 mmol) de EB/B; sin embargo, la gran diferencia es que aquí se usó la mezcla de dos monómeros: 0.8 ml (5.460 mmol) de AB y 0.6 ml (5.460 mmol) de St. Todos los reactivos fueron adicionados en un tubo de Schlenk desde el inicio; también se agregaron 1.4 ml de MEK como disolvente (monómero alimentado/MEK = 50 % v/v) y 0.14 ml de *n*-decano como estándar interno. De esta forma, la composición inicial del monómero agregado fue equimolar ($f_{St} = 0.5$; $f_{AB} = 0.5$), y la relación molar inicial del [Monómero alimentado] $_0/[I]_0$ fue igual a 300/1 o $[BA]_0/[St]_0/[EB/B]_0/[I]_0 = 150/150/1/1$. La mezcla de

polimerización fue irradiada durante 10 h a 35 °C. La conversión total fue de 24 %. El copolímero obtenido se purificó de la misma forma como se describió antes y se caracterizó por GPC, RMN de ^1H y ^{13}C . La copolimerización simultánea de AB y St se realizó una vez más usando la misma composición inicial. Pero en este caso, adicionalmente a la irradiación, se calentó a 60 °C (en un recipiente de cuarzo).

2.10. Investigación del mecanismo de reacción.

Se realizaron varios experimentos para investigar el mecanismo de reacción, principalmente RMN de ^1H del complejo en acetona deuterada, UV/Visible del complejo en acetona y voltamperometría cíclica del complejo en acetona.

2.11. Caracterización e instrumentación.

2.11.1. Caracterización del catalizador y de los polímeros obtenidos.

Los complejos, polímeros y copolímeros obtenidos fueron caracterizados por: espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y de ^{13}C , cromatografía de permeación en gel (GPC), cromatografía de gases (GC), espectrofotometría de UV/Visible y voltamperometría cíclica (CV). Para las fotopolimerizaciones, se usó una lámpara o sistema “illuminator” de fibra óptica DC-Regulated de Cole-Parmer, con una intensidad de bulbo de 150 W (λ de 400 a 900 nm) y auto soporte tubular flexible con lente para proveer iluminación enfocada. La distancia entre el tubo de reacción y la fuente de luz fue de 2.5 cm. Los resultados obtenidos se discuten en el siguiente capítulo.

2.11.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

Estos análisis se realizaron a los catalizadores, polímeros y copolímeros. Se realizaron en un equipo Bruker Avance 400 con una sonda BBI 400 multinuclear de 5 mm, se usó acetonitrilo deuterado como disolvente. Las asignaciones se hicieron con ayuda de tablas de caracterización [104].

2.11.3. 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. El equipo cuenta con un detector de índice de refracción integrado, modelo Waters 2414, con desgasificador en línea, y equipado con un banco de dos columnas Waters HPLC: HSPgel HR MB-L con intervalo de Mw de 5×10^2 a 7×10^5 y HSPgel HR MB-M, con Mw

de 1×10^3 a 4×10^6 . Se usó THF como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 ml/min, y una temperatura de 35 °C. Se realizaron dos curvas de calibración por separado, de las condiciones anteriormente descritas, utilizando estándares de poliestireno y poli (metacrilato de metilo).

2.11.4. Cromatografía de gases (GC).

Las conversiones del monómero fueron determinadas a partir de los concentraciones de monómero residual por cromatografía de gases (GC), usando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 equipado con una columna capilar RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm ID, and 0.5 μ m). Se agregó n-decano como estándar interno en cada polimerización, en una proporción de ~10% (v/v) en relación al monómero. Las condiciones de análisis fueron: temperatura del inyector, 220 °C; temperatura programada, 4 min 40 °C, 15 °C/min hasta 220 °C, 2 min 220 °C.

2.11.5. Espectrofotometría de UV/Visible.

Los análisis por espectrofotometría UV-visible, se realizaron en un espectrofotómetro Cary 400 de Varian. Todos los análisis se realizaron utilizando disoluciones del complejo en los disolventes correspondientes: Acetona, diclorometano y DMF. Se utilizaron disolventes de pureza grado espectrofotométrico, celdas de cuarzo de 1 cm de espesor y las mediciones se hicieron en atmósfera de argón. El barrido se realizó en el intervalo de 200 a 900 nm.

2.11.6. Voltamperometría cíclica (CV).

Las mediciones electroquímicas se hicieron en un PC acoplado a un potencióstato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 12. Se usó una configuración de tres electrodos con un electrodo de trabajo de carbono, un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de platino. Se pulió el electrodo de trabajo con una pasta de diamante y se lavó con acetona y agua destilada antes de cada medida.

Capítulo 3. Polimerización: Resultados y Discusión.

3.1. Síntesis de complejos de rutenio(II).

En este trabajo se sintetizaron y utilizaron los complejos *cis*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ (**I**) y *cis*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(bpy)(MeCN)₂]PF₆ (**II**) (ver materiales de investigación). Estos complejos ya habían sido sintetizados y utilizados en la polimerización de St y MMA [42-44]. Son parte importante de los sistemas catalíticos empleados, de hecho, constituyen la parte novedosa de este trabajo. Al respecto, estos sistemas catalíticos tienen dos maneras de ser activados. En primer lugar se utiliza activación térmica; ésta es una forma tradicional de llevar a cabo estas reacciones. En segundo lugar se utiliza activación con luz visible; ésta es una forma novedosa de realizar este tipo de polimerizaciones. La activación con luz visible se realizó aprovechando la característica de estos complejos de experimentar fotosustitución de ligantes acetonitrilo (MeCN) bajo irradiación con luz visible. Dicha modificación también puede ser realizada con luz ultravioleta (UV). De esta manera fue posible generar especies con potencial redox más bajos que los iniciales, y por lo tanto, catalíticamente más activas.

3.2. Polimerizaciones térmicas de monómeros vinílicos.

Se realizaron las polimerizaciones térmicas de los monómeros St, MMA y AB. Estas reacciones se hicieron en tolueno y en MEK a diferentes temperaturas (50 °C a 100 °C), usando los complejos **I** y **II**. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Termopolimerizaciones mediadas por el complejo I.

Monómero	Complejo	Disolvente	T (°C)	Tiempo (h)	Conv. (%)	$M_{n,t}$ $\times 10^{-3}$	$M_{n,GPC}$ $\times 10^{-3}$	PDI
St	I	Tolueno	100	6	72	14.4	15.9	1.22
			80	12	<5	—	—	—
	II	Tolueno	100	6	52	10.7	12.3	1.36
MMA	I	Tolueno	100	6	81	16.2	12.8	1.83
			80	6	68	13.8	11.4	1.24
	II	MEK	50	12	12	2.4	3.2	1.36
		Tolueno	80	6	35	7.2	4.9	1.45
AB	I	Tolueno	100	2	81	24.0	31.7	1.61
			MEK	70	6	70	17.9	15.9
		MEK	50	12	50	12.8	10.6	1.91
	II	MEK	70	6	55	14.1	11.8	1.70

Condiciones: $[Mon\acute{o}mero]_0/[Ru^{II}]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$; Mon\acute{o}mero/Disolvente = 50% v/v

En todos los sistemas se obtuvo pol\imero. Primero se llevaron a cabo las polimerizaciones usando el complejo I, y despu\es se consider\o el mejor sistema para realizar las polimerizaciones con el complejo II. Para los tres mon\acute{o}meros los mejores resultados se obtuvieron cuando se us\o el complejo I (Tabla 3.1). De acuerdo con la Tabla 3.1, en general se obtuvieron polimerizaciones r\apidas y moderadamente controladas. Los pesos moleculares experimentales medidos por GPC ($M_{n,GPC}$), concordaron con los valores calculados te\oricamente ($M_{n,t}$). En estos c\alculos se asumi\o que cada cadena de pol\imero fue generada por una mol\ecula de iniciador, es decir, se consider\o una eficiencia del 100 % en la iniciaci\on.

Ahora bien, como se puede observar en la Tabla 3.1, considerando \unicamente las polimerizaciones llevadas a cabo con el complejo I, las polimerizaciones de MMA y AB en tolueno a 100 °C fueron las m\as r\apidas, alcanzando conversiones del 81 % en 6 y 2h respectivamente. Sin embargo, bajo estas condiciones, se obtuvo la peor concordancia entre los valores de los pesos moleculares te\oricos y experimentales. As\i mismo, las polidispersidades estuvieron entre las m\as altas ($M_w/M_n = 1.83$ y 1.61

respectivamente), lo que indicó un control pobre sobre estas polimerizaciones. Lo anterior se corroboró observando el tiempo tan corto en el cual se alcanzó una conversión del 81 %, lo que trajo como consecuencia una situación difícil para tener una polimerización controlada.

Resulta difícil el control sobre polimerizaciones de monómeros con altas constantes de propagación, y esto fomenta las reacciones de terminación, sobre todo a temperaturas altas.

Por otro lado, de acuerdo con la Tabla 3.1, los mejores resultados para estos dos monómeros, se obtuvieron cuando se realizaron las polimerizaciones a 80 °C para MMA y a 70 °C para AB. En este caso, aunque la conversión disminuyó por el efecto de la temperatura, los valores son bastante aceptables (Conv. = 68% y 70% respectivamente). Se encontró una buena concordancia entre los valores teóricos y experimentales de peso molecular, pero el mejor valor de polidispersidad fue para el PMMA ($M_w/M_n = 1.24$). De esta forma, así fue como se encontraron las condiciones óptimas para llevar a cabo las polimerizaciones de los dos monómeros.

Es importante mencionar en este punto, que a temperaturas menores a 80 °C se afectó la solubilidad de los complejos en tolueno, por lo que fue necesario utilizar otro disolvente. La alternativa que se utilizó fue MEK, en este disolvente fue posible hacer polimerizaciones de MMA y AB a temperaturas más bajas. Así, la temperatura más baja que se investigó fue de 50 °C, temperatura a la cual los dos monómeros polimerizaron, aunque fue necesario usar tiempos de reacción muy largos (12 h). Al respecto, para el caso del MMA se obtuvieron tanto conversión como peso molecular muy bajos (Conv. = 12% y $M_{n,GPC} = 3\ 200$) aunque la polidispersidad fue $M_w/M_n = 1.36$. Mientras que para el AB se obtuvo una muy buena conversión (Conv. = 50 %), el peso molecular no fue tan bajo ($M_{n,GPC} = 10\ 600$), pero la polidispersidad fue muy alta ($M_w/M_n = 1.91$). Sin embargo, si bien solo se obtuvieron conversiones del 12 % y 50 %, esto fue útil ya que se encontró su temperatura mínima de polimerización. Por otro lado, el St debido a su baja reactividad a temperaturas de 80 °C y menores prácticamente no polimerizó. No obstante, los mejores resultados de conversión, control y polidispersidad, se obtuvieron a 100 °C en tolueno. Tomando en cuenta todos estos resultados, se eligieron los mejores sistemas, y se realizaron los estudios cinéticos de los tres monómeros usando el complejo que fue la mejor opción como catalizador. Los detalles de esos resultados se discuten adelante.

El carácter radicalico de las polimerizaciones quedó confirmado cuando no se obtuvo polímero al llevar a cabo una reacción usando 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) como atrapador de radicales libres.

3.2.1. Polimerización de estireno.

Las cinéticas para St se hicieron en tolueno, a 100 °C y usando el complejo I. Para estas cinéticas se usaron las dos relaciones molares siguientes: $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EB/B}]_0 = 200/1/1$ y $200/0.1/1$. Los resultados se muestran en la Figuras 3.1 y 3.2.

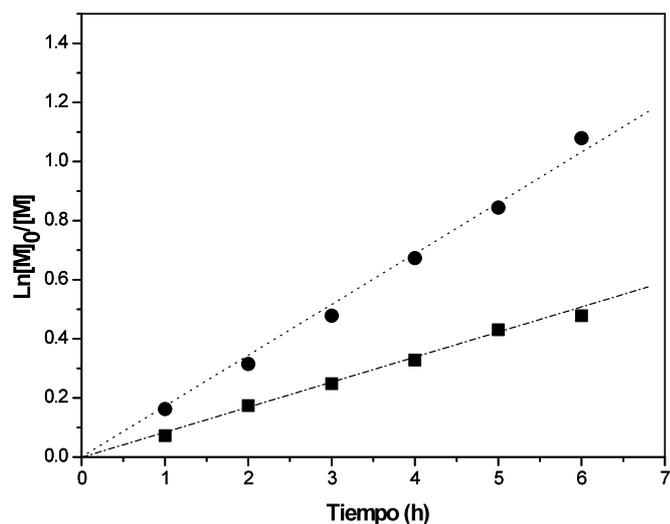


Figura 3.1. Estudio cinético de la polimerización de St iniciada por EB/B en tolueno (St/tolueno 50% v/v) con I a 100 °C; $[St]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$ (●) y $[St]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/0.1/1$ (■).

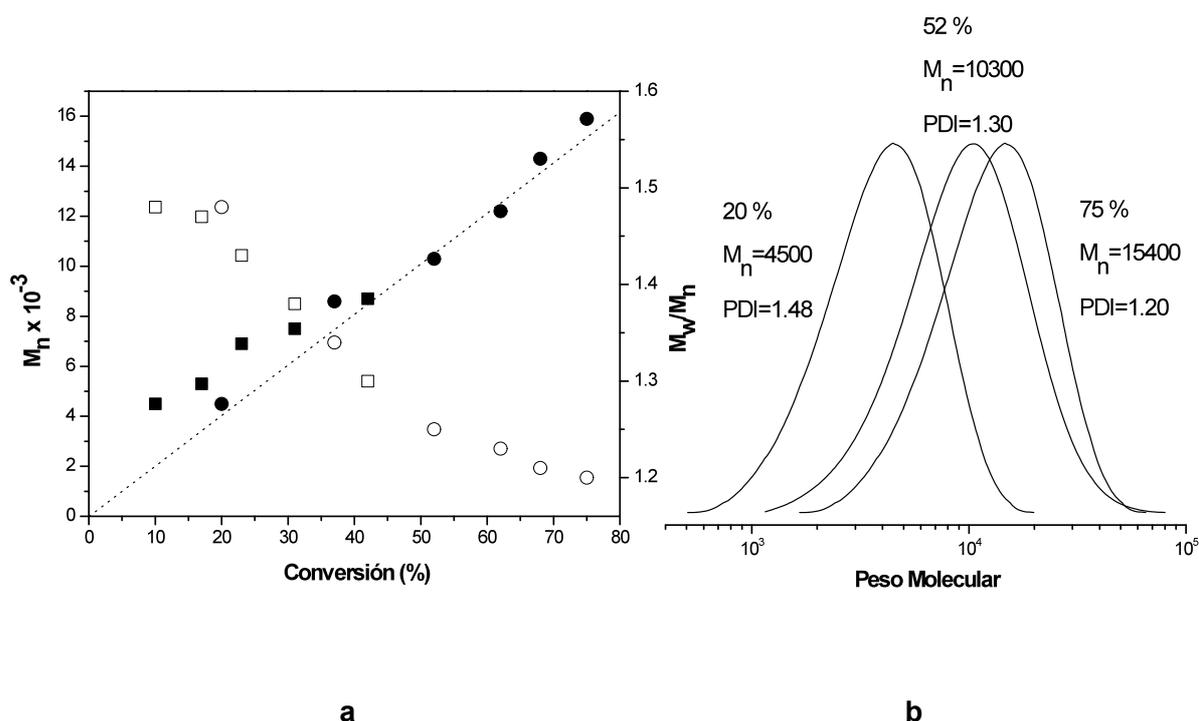


Figura 3.2. (a) Evolución de M_n , PDI's y (b) GPC de PSt obtenido con **I** y EB/B en tolueno (St/tolueno 50% v/v) a 100 °C; $[St]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$ (● M_n , GPC; ○ PDI) y $[St]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/0.1/1$ (■ M_n , GPC; □ PDI). La línea punteada muestra el peso molecular teórico calculado ($M_{n,t}$) para $[St]_0/[I]_0 = 200/1$ y $200/0.1$, respectivamente.

Considerando el buen desempeño catalítico del complejo **I** en la polimerización de St, se intentaron, como se mencionó anteriormente, reacciones con baja concentración de **I**. En la Figura 3.1 se pueden observar los comportamientos cinéticos de ambas polimerizaciones usando las relaciones molares de $[Monómero]_0/[Ru^{II}]_0 = 200/1$ y $[Monómero]_0/[Ru^{II}]_0 = 200/0.1$, es decir, en uno de los casos la cantidad de catalizador se disminuyó 10 veces. Bajo esas condiciones, la rapidez de la polimerización disminuyó aproximadamente a la mitad. Este resultado indicó que la rapidez de polimerización depende de la concentración del complejo, situación coherente con el mecanismo general propuesto para los procesos ATRP [8], en el cual es necesaria una determinada concentración de complejo, para que junto con el iniciador generen los radicales que iniciaran la reacción. También es importante mencionar que en ambos casos las concentraciones logarítmicas vs tiempo fueron lineales, indicando que la concentración de los centros activos permaneció constante

durante la polimerización, y por lo tanto, casi no ocurrieron reacciones de terminación. Adicionalmente, para ambas polimerizaciones, los pesos moleculares aumentaron proporcionalmente con la conversión y sus valores fueron muy cercanos a los calculados, indicando un buen control [Figura 3.2a]. Las polidispersidades decrecieron con la conversión, siendo mejores para el caso donde la relación molar fue $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0 = 200/1$, sistema en el cual se alcanzó una polidispersidad final de $M_w/M_n = 1.20$. Así, aunque los mejores resultados fueron para la cinética hecha con la relación molar $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0 = 200/1$, es importante mencionar que uno de los principales objetivos en ATRP es la reducción de la cantidad de catalizador sin afectar de forma importante la rapidez de polimerización, ni el control. Al respecto, las cantidades más bajas que se han reportado en el uso de complejos en polimerizaciones vivientes, corresponden a catalizadores de Cu [105]. Respecto a esto, se han reportado polimerizaciones controladas usando complejos de cobre con una relación $[\text{Monómero}]_0/[\text{Cu}^{\text{I}}]_0 = 200/0.1$, pero con la ayuda de aditivos de aluminio [106]. Por lo tanto, el complejo I puede ser considerado como uno de los catalizadores de rutenio más activos para ATRP de St.

Por otro lado, se observó que en todos los casos se obtuvieron perfiles de GPC monomodales [Figura 3.2b], lo que resulta importante, ya que este tipo de distribuciones indicaron la existencia de únicamente un mecanismo de polimerización. Además, estos perfiles se desplazaron gradualmente a altos valores de peso molecular con la conversión, un comportamiento típico para polimerizaciones controladas.

3.2.2. Polimerización de metacrilato de metilo y acrilato de butilo.

Las cinéticas para MMA y AB se hicieron en tolueno a 80 °C y en MEK a 70 °C respectivamente. Se utilizó en complejo I y las relaciones molares de: $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EB/B}]_0 = 200/1/1$. En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran las tendencias para ambas polimerizaciones.

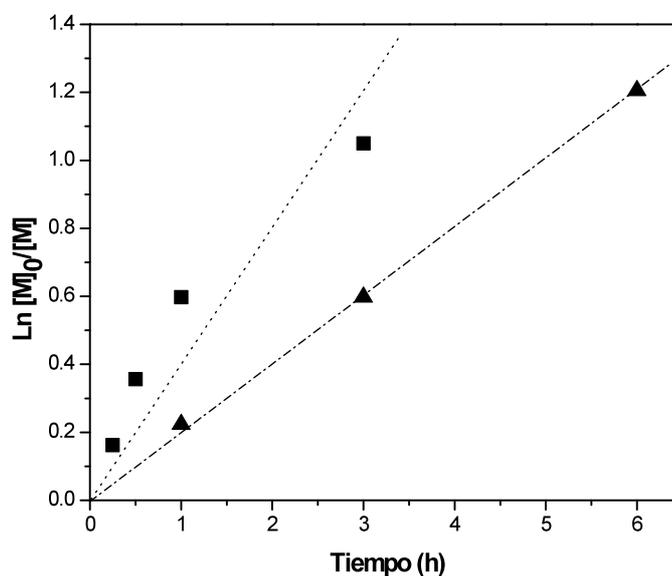


Figura 3.3. Estudio cinético de la polimerización de MMA (■) usando EB/B como iniciador en tolueno a 80 °C y AB (▲) en MEK a 70°C con I. Condiciones: $[\text{Monómero}]_0/[\text{I}]_0/[\text{EB/B}]_0 = 200/1/1$; Monómero/disolvente 50% v/v.

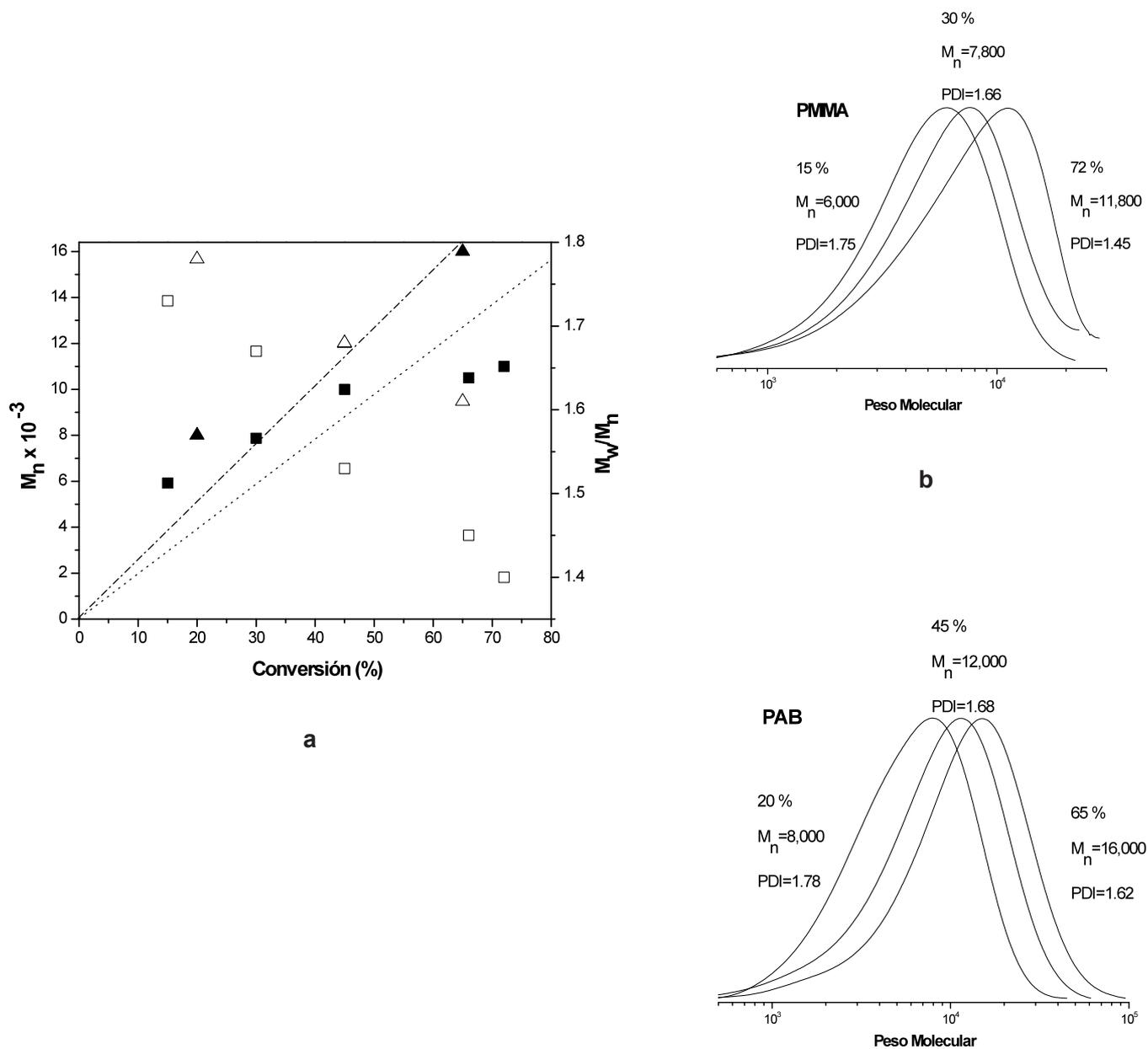


Figura 3.4. (a) Evolución de M_n , PDI's y (b) GPC de PMMA (■ $M_{n, GPC}$; □ PDI) y (c) PAB (▲ $M_{n, GPC}$; △ PDI) obtenidos con I y EB/B. Condiciones $[Monómero]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$; Monómero/disolvente 50% v/v; tolueno, 80 °C para PMMA y MEK, 70 °C para PAB. Las líneas punteada y segmentada muestran el peso molecular teórico ($M_{n,t}$) para PMMA y PAB respectivamente.

En este caso, la cinética de MMA demostró que su concentración logarítmica vs tiempo no fue completamente lineal [Figura 3.3], lo cual sugiere que la concentración de radicales no permaneció constante durante la polimerización. Específicamente, hasta la primera hora de reacción hubo un aumento muy marcado en la rapidez de polimerización, este comportamiento indicó que durante la iniciación se produjeron muchos centros activos, y como consecuencia todos ellos estaban propagándose creando cadenas nuevas y originando una alta polidispersidad ($M_w/M_n = 1.66$, Figura 3.4a); fenómeno que fue más notable a 15 min ($M_w/M_n = 1.75$, Figura 3.4a). Ahora bien, con muchos centros activos al principio, la disminución en la rapidez de polimerización después de una hora se puede deber probablemente a un alto porcentaje de reacciones de terminación causada por la gran cantidad de éstos centros activos. Sin embargo, a pesar de esto, el peso molecular aumentó con la conversión, y coincidió razonablemente bien con los valores teóricos, sobre todo hasta la mitad de la reacción (tercera hora) [Figura 3.4a]. Después hubo una desviación de la linealidad por los procesos de terminación mencionados, demostrando una pérdida de control sobre la reacción.

Por otro lado, en contraste a la polimerización de MMA, la dependencia cinética de AB en MEK fue lineal [Figura 3.3]. A pesar de que es un monómero más activo, el hecho de haber realizado esta polimerización a 70 °C produjo una mejor linealidad en el estudio cinético realizado. Los pesos moleculares de PAB también aumentaron de forma proporcional con la conversión [Figura 3.4], lo que es un comportamiento típico en ATRP para polimerizaciones controladas; sin embargo, aunque en general las polidispersidades permanecieron altas, se observó que en el curso de la polimerización gradualmente se fueron estrechando hasta un valor de $M_w/M_n = 1.6$ [Figuras 3.4a y 3.4c]. Una vez más, los perfiles de GPC [Figuras 3.4b y 3.4c] fueron monomodales para las polimerizaciones de los dos monómeros, y las distribuciones se movieron a valores altos de peso molecular con la conversión. En general, todos estos resultados indicaron que para ambos monómeros es posible tener un proceso de polimerización controlado.

3.3. Extensión de cadena.

Se llevaron a cabo experimentos de extensión de cadena junto con síntesis de copolímeros en bloque para confirmar el carácter viviente de las polimerizaciones. Para el primer caso, se sintetizó un polímero de PMMA de bajo peso molecular ($M_{n,GPC} = 5500$, $M_w/M_n = 1.5$) y conversión (15 %). Básicamente nosotros consideramos que la

reactividad es igual sin importar el tamaño de la cadena para fines cinéticos. Estrictamente hablando esto no es cierto, entre menor es el tamaño de la cadena, es más reactiva. Conforme pasa el tiempo de reacción si es un proceso de ATRP poco controlado, se empieza a generar una cantidad de cadenas muertas (terminación). Entonces se eligen cadenas de bajo peso molecular por dos razones, una que sea más rápida la reacción o extensión de cadena, y la otra que no haya tantas cadenas muertas (terminación). Este polímero se obtuvo simplemente dando un tiempo de reacción de 0.25 h, y después de purificar y caracterizar este polímero se utilizó como un macroiniciador en una segunda etapa de polimerización de MMA cuyo tiempo de reacción fue más largo (12 h en MEK a 70 °C). Los resultados se muestran en la Figura 3.5.

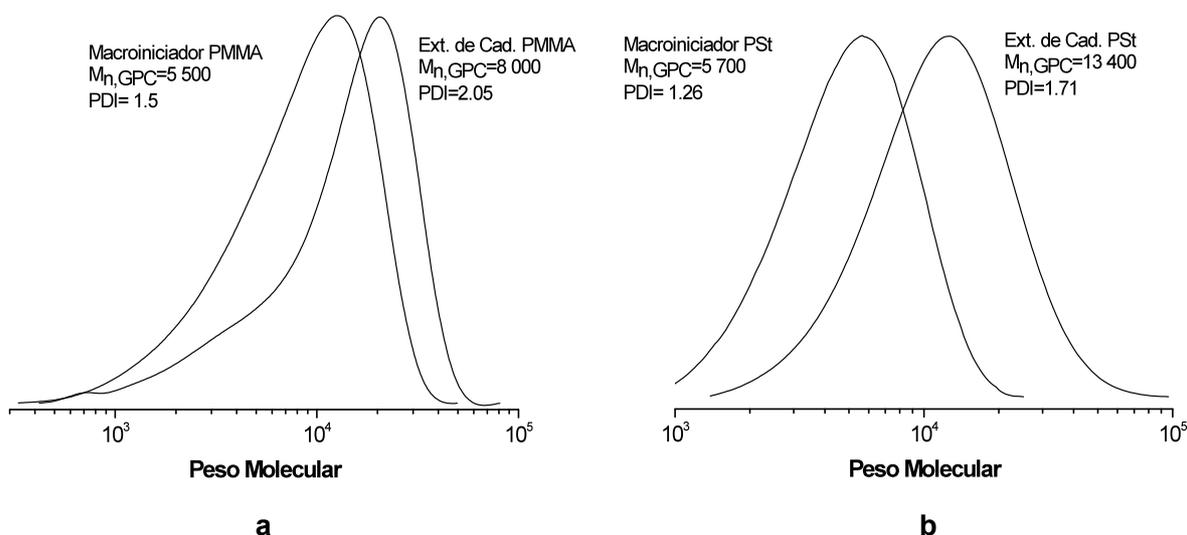


Figura 3.5. Perfiles de GPC de la extensión de cadena de (a) PMMA en tolueno (MMA/tolueno 50% v/v) a 80 °C ; $[MMA]_0/[I]_0/[PMMA]_0 = 200/1/1$ y (b) de la extensión de cadena de PSt en tolueno (St/tolueno 50% v/v) a 100 °C ; $[St]_0/[I]_0/[PSt]_0 = 200/1/1$.

De acuerdo con el resultado obtenido [Figuras 3.5a], al hacer reaccionar nuevamente el macroiniciador PMMA con una cantidad adicional de monómero (MMA), el peso molecular aumentó, lo que indica que el polímero y por lo tanto la polimerización tiene un carácter “vivo” capaz de seguir reaccionando en etapas sucesivas; no obstante, también se obtuvo una distribución de pesos moleculares la cual no fue totalmente simétrica. En este caso, en la segunda etapa de polimerización se observó un hombro o corrimiento en la distribución de GPC hacia valores bajos de peso molecular [Figura 3.5a], lo que indicó la existencia de cadenas muertas del

macroiniciador. Aunque la mayor parte de las cadenas fueron extendidas exitosamente, debe considerarse que en todos los casos hay un porcentaje (5 % como mínimo) de cadenas poliméricas que no reaccionan. Este fenómeno se debe a que la reacción en esta segunda etapa se realiza a partir de un polímero con cadenas terminadas o muertas, y como consecuencia de esto, la polidispersidad en la extensión de cadena generalmente aumenta; en este caso, por ejemplo, fue de $M_w/M_n = 2.05$. Este comportamiento es observado frecuentemente en procesos de extensión de cadena.

También se realizó la extensión de cadena para el PSt. En este caso se sintetizó un polímero de PSt de bajo peso molecular ($M_{n, GPC} = 5700$, $M_w/M_n = 1.26$) y conversión (27 %). El cual se obtuvo en un tiempo de reacción de 1.5 h, y después de purificado y caracterizado, se utilizó como macroiniciador en una segunda etapa de polimerización de PSt. El tiempo de reacción para la segunda etapa fue de 12 h en tolueno a 100 °C, y a diferencia de la extensión de PMMA, prácticamente todas las cadenas fueron extendidas, y las distribuciones de pesos moleculares en GPC fueron simétricas [Figuras 3.5b]. Las distribuciones no presentaron ningún hombro o corrimiento en la región de bajo peso molecular. No obstante, como se mencionó anteriormente, aquí también se obtuvo un incremento en los valores de polidispersidad de $M_w/M_n = 1.26$ a $M_w/M_n = 1.71$, indicando que también se presentó un porcentaje pequeño de cadenas muertas. De esta forma fue como quedó confirmado el carácter “viviente” de las polimerizaciones térmicas.

3.4. Polimerizaciones de monómeros vinílicos bajo irradiación de luz visible.

3.4.1. Cambio de disolvente.

Una de las características importantes de los complejos I y II es que tienen sus sitios de coordinación saturados, y por lo tanto, para su activación es necesaria la disociación de uno de los ligantes, como ha sido mostrado para otros compuestos de rutenio de 18 electrones [32,33,51]. La disociación de un ligante MeCN puede ser una vía de activación, incluso se ha reportado una señal de MeCN libre en RMN de 1H durante la polimerización de algunos monómeros [44], lo que indica que el MeCN es más lábil que phen. Por lo general en ATRP de monómeros vinílicos, comúnmente se emplea un intervalo de 80 - 110 °C para complejos de rutenio, cuyos sitios de coordinación están saturados con ligantes fuertemente enlazados [33,34,42,43,46,51,52,107]. Mientras que las polimerizaciones catalizadas por

complejos de rutenio, cuyos sitios de coordinación están saturados con ligantes extremadamente lábiles, ocurren a temperaturas mucho más bajas [32,47,48].

Los complejos I y II presentaron fácilmente fotosustitución de ligantes bajo irradiación de luz visible a 33 °C. La fotosolvólisis de ligantes MeCN ocurrió en pocos minutos en una disolución de MeOH, generando especies cuyo potencial redox fue mucho más bajo que los originales [53]. Fue muy interesante que el potencial decreció más de 800 mV (desde 575 a -230 mV vs. Ag/AgCl) para el complejo con ligante phen, esto como consecuencia de la fotosolvólisis completa de ambos ligantes MeCN. Como lo demostraron varios autores, en contraste con los catalizadores de Cu [32,47,108], la actividad de los complejos de rutenio de 18 electrones en ATRP, no dependió directamente del poder reductor; más bien, fue determinado por la labilidad de los ligantes [43,46,51,107,109-111]. Por lo tanto, aquí, se modificaron ambos parámetros en forma simultánea; se disminuyó drásticamente el potencial redox, y se llevó a cabo una sustitución de ligantes, es decir, se intercambiaron el MeCN por un ligante mucho más lábil como lo es MeOH. Con este intercambio de ligantes se produjeron nuevas especies muy activas.

La meta del presente trabajo fue usar la fotolabilidad de los ligantes MeCN, para formar especies *in situ* catalíticamente más activas. Estas especies deberían ser capaces de mediar la polimerización controlada/viviente de los monómeros utilizados, bajo condiciones mucho más suaves que las tradicionales.

Un inconveniente que se encontró, fue la poca solubilidad de los complejos a temperatura ambiente en la mayoría de los disolventes orgánicos no polares; así que, las polimerizaciones en los disolventes usados anteriormente como tolueno, anisol o en masa, no fueron buenas opciones. Tampoco MeOH fue buena opción debido a que los polímeros no son solubles. Se probaron los disolventes acetato de etilo, acetona, diclorometano y DMF. Con las cantidades empleadas, los complejos y también los polímeros fueron completamente solubles en: acetona, diclorometano y DMF. Por lo tanto, estos fueron los disolventes que podían ser usados en estas polimerizaciones.

3.4.2. Polimerización de metacrilato de metilo.

La polimerización de MMA se realizó usando una relación molar inicial de los complejos I y II de $[MMA]_0/[Ru^{II}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$. Se usó una relación de monómero/disolvente del 50 % (v/v). Las polimerizaciones se hicieron bajo irradiación de luz visible. Los datos después de 7 h de reacción se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Polimerización de MMA mediada por **I** y **II** en diferentes disolventes, bajo irradiación de luz visible.

Disolvente	Complejo	Conv. (%)	$M_{n,t} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
Acetona	I	47	9.6	16.0	1.39
	II	26	5.4	9.2	1.46
Diclorometano	I	42	8.6	7.5	1.48
	II	30	6.2	5.1	1.46
DMF	I	24	4.9	5.4	1.68
	II	16	3.4	4.3	1.72

Condiciones: $[MMA]_0/[Ru^{II}]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$; MMA/Disolvente = 50% v/v; Después de 7 h de irradiación.

Como se puede observar en la Tabla 3.2, la polimerización procedió en todos los disolventes usados, en condiciones homogéneas, y en general con un control muy aceptable. También se puede observar que en general hubo una concordancia aceptable entre los valores de los pesos moleculares teóricos y los obtenidos por GPC. Asimismo, en la mayoría de los casos, las polidispersidades no fueron tan altas, excepto para los polímeros sintetizados en DMF, donde con ambos complejos **I** y **II** se obtuvieron las mayores polidispersidades ($M_w/M_n=1.68$ y 1.72 respectivamente). Al respecto, estos sistemas fueron donde se obtuvieron los resultados menos favorables, con las conversiones y pesos moleculares más bajos, lo cual esta de acuerdo con otros reportes de ATRP cuando se usó DMF como disolvente [112]. Por el contrario, las reacciones fueron más rápidas en acetona y en diclorometano, obteniéndose conversiones mayores de 40 % en 7 h con el complejo **I**. De hecho, fue en acetona donde se obtuvo el polímero de peso molecular más alto ($M_n=16\ 000$), de mayor conversión (47%) y de polidispersidad más baja ($M_w/M_n = 1.39$). Al igual que en termopolimerización, el complejo **I** fue más activo y dio mejores resultados de control que el complejo **II**. Este comportamiento puede deberse a aspectos estructurales. Por lo tanto, una posible explicación que se ha dado a la diferencia de reactividad de complejos similares parece ser que se relaciona con los ángulos que hay entre los ligantes presentes en los complejos [88]. Los dos ligantes son muy parecidos; las

longitudes de enlace Ru-C y Ru-N, así como los ángulos en los dos complejos son similares [43, 53]. Las comparaciones de los datos de rayos X muestran una diferencia entre las dos estructuras, lo cual podría explicar la diferencia en el comportamiento químico de ambos complejos (complejo que tiene ligantes phen y complejo con ligantes bpy). La única diferencia entre los complejos con estos ligantes parece ser los ángulos entre los ligantes. En el complejo II, los ángulos son cercanos a 90 °, mientras que en el complejo I, los ángulos entre phpy y phen es cercano a 96 °, esto podría explicar la diferencia en sus reactividades [88].

Debido a ello, los estudios cinéticos y demás experimentos se hicieron usando únicamente el complejo I. El cuál, cuando fue irradiado en disolución, generó nuevas especies más activas, las cuales fueron en cierto modo el verdadero catalizador; por esa razón, aquí también se empleo el término precatalizador I.

El mecanismo radicalico de estas reacciones, fue verificado usando un atrapador de radicales libres. En este caso, a diferencia de las termopolimerizaciones, se usó DPPH en lugar de TEMPO, para evitar una alteración de la luz que recibe el complejo, debido a una fuerte absorción en la misma región donde el complejo absorbe. La polimerización no ocurrió en la presencia de este atrapador de radicales. Adicionalmente, se observó un cambio de color en el DPPH (de azul a amarillo), esto también indicó que había radicales libres atrapados por el DPPH.

Por otro lado, en este trabajo también verificamos y notamos que las polimerizaciones en acetona y DMF no procedieron en presencia de los complejos de rutenio y ausencia de EBiB, ni en presencia de EBiB y ausencia de los complejos de rutenio; pero, no fue así para el caso en CH₂Cl₂. En este disolvente la polimerización procedió sin la necesidad de iniciador (EBiB), únicamente con los complejos de rutenio, y fue prácticamente a la misma velocidad tanto en presencia como en ausencia de iniciador (EBiB). Sin embargo, sin los complejos, es decir, únicamente el monómero, el disolvente e iniciador, la fotopolimerización no se llevó a cabo. Lo que se puede decir en este caso, es que los disolventes clorados son conocidos por la descomposición bajo luz UV, para generar radicales libres [111,113], no obstante bajo irradiación con luz visible la fotólisis prácticamente no ocurre. Por lo tanto, se puede usar CH₂Cl₂ como disolvente en fotopolimerizaciones sin ningún problema [114]. Sin embargo, lo que sucedió en nuestro caso fue que al estar presentes los complejos de rutenio, y al ser irradiados con luz pudieron interactuar con CH₂Cl₂, en la misma forma o igual como interactúan con un iniciador de halogenuro de alquilo, produciendo

radicales libres. De esta forma el proceso de polimerización se llevó a cabo sin la necesidad de un iniciador externo adicional, siendo ésta una razón a considerar para efectos de elegir el mejor disolvente. Por lo tanto, tomando en consideración que los mejores resultados se obtuvieron cuando se usó acetona como disolvente, además, es más económico y fácil de manipular. Por eso mismo, fue usado éste disolvente para realizar los estudios cinéticos y mecanísticos correspondientes.

La cinética de la fotopolimerización de MMA se realizó usando dos relaciones molares: $[MMA]_0/[Ru^{II}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ y $[MMA]_0/[Ru^{II}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/2$, bajo irradiación de luz visible y atmósfera de argón. El aumento de peso molecular con la conversión, así como los perfiles de GPC, se muestran en las Figuras 3.6 y 3.7 respectivamente.

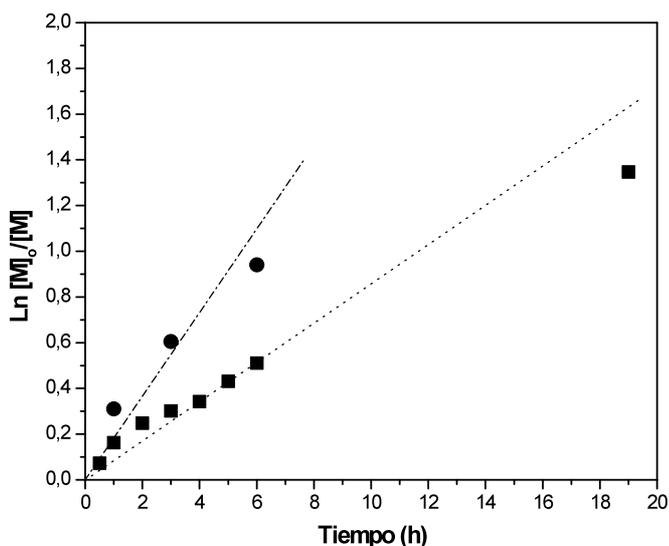


Figura 3.6. Estudio cinético de la polimerización de MMA iniciada por EBiB en acetona (MMA/acetona 50% v/v) con I bajo irradiación de luz visible; $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ (■) y $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/2$ (●).

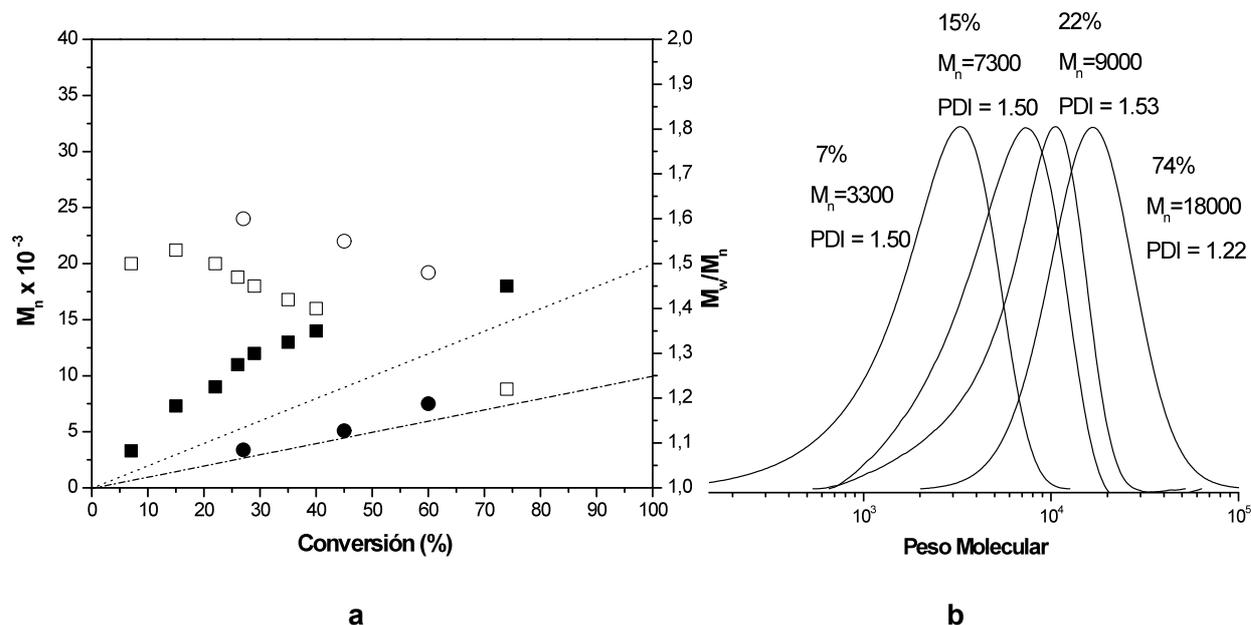


Figura 3.7. (a) Evolución de M_n , PDI's y (b) GPC de PMMA obtenido con I y EB/B en acetona (MMA/acetona 50% v/v) bajo irradiación con luz visible; $[MMA]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$ (■ M_n , GPC; □ PDI) y $[MMA]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/1/2$ (● M_n , GPC; ○ PDI). Las líneas punteada y segmentada muestran el peso molecular teórico calculado (M_{n-t}) para $[MMA]_0/[EB/B]_0 = 200/1$ y $200/2$, respectivamente.

En ambos casos el aumento de pesos moleculares fue proporcional a la conversión, lo que indicó una concentración constante de centros activos. Este comportamiento se mantuvo durante el mayor tiempo de polimerización cuando se usó una relación molar de $[MMA]_0/[EB/B]_0 = 200/2$. La cinética de polimerización en coordenadas semilogarítmicas [Figura 3.6] mostró una tendencia lineal, con una ligera desviación al inicio. Como era de esperar, se observó claramente la influencia de la concentración del iniciador en ambos procesos. Cuando se usó la relación molar de $[MMA]_0/[EB/B]_0 = 200/2$ la reacción fue más rápida, y los pesos moleculares obtenidos fueron aproximadamente la mitad en comparación con los resultados donde se usó la relación molar de $[MMA]_0/[EB/B]_0 = 200/1$ [Figura 3.7a]. No obstante, los pesos moleculares aumentaron, aunque las polidispersidades fueron más altas. Por otro lado, cuando se usó una concentración baja de iniciador la polimerización fue más lenta, pero los pesos moleculares fueron más cercanos a los calculados y las polidispersidades fueron más estrechas. Éstas disminuyeron con la conversión hasta un valor mínimo de $M_w/M_n = 1.22$ [Figura 3.7a y b]. La conversión total fue del 74 % en 19 h de irradiación.

Finalmente, fue notable que las distribuciones de pesos moleculares en GPC fueron monomodales [Figura 3.7b], indicando que solamente hay un mecanismo operando en las polimerizaciones de MMA. Además, estos perfiles se desplazaron gradualmente hacia valores altos de peso molecular en el transcurso de la polimerización, el cuál es un comportamiento típico de las polimerizaciones controladas. Por lo tanto se puede decir que en este caso, las polimerizaciones de MMA llevadas a cabo bajo irradiación de luz visible, se comportaron como polimerizaciones radicálicas controladas.

3.4.3. Polimerización de estireno y acrilato de butilo.

Los estudios cinéticos de las fotopolimerizaciones de los otros dos monómeros AB y St, se llevaron a cabo usando la relación molar de: $[MMA]_0/[Ru^{II}]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$. La cinética en coordenadas semilogarítmicas, el aumento de los pesos moleculares con la conversión, así como los perfiles correspondientes de GPC, se muestran en las Figuras 3.8 y 3.9 respectivamente.

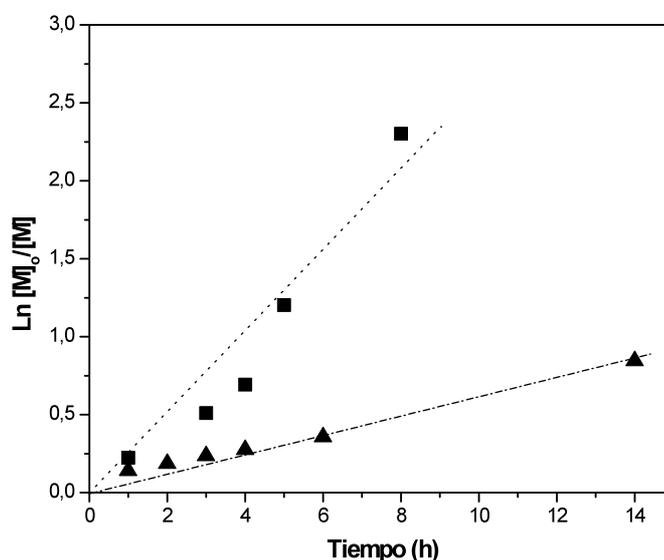


Figura 3.8. Estudio cinético de la polimerización de AB (■) usando EB/B como iniciador en acetona y St (▲) en MEK a 60°C con I bajo irradiación de luz visible. Condiciones: $[Monómero]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$; Monómero/disolvente 50% v/v.

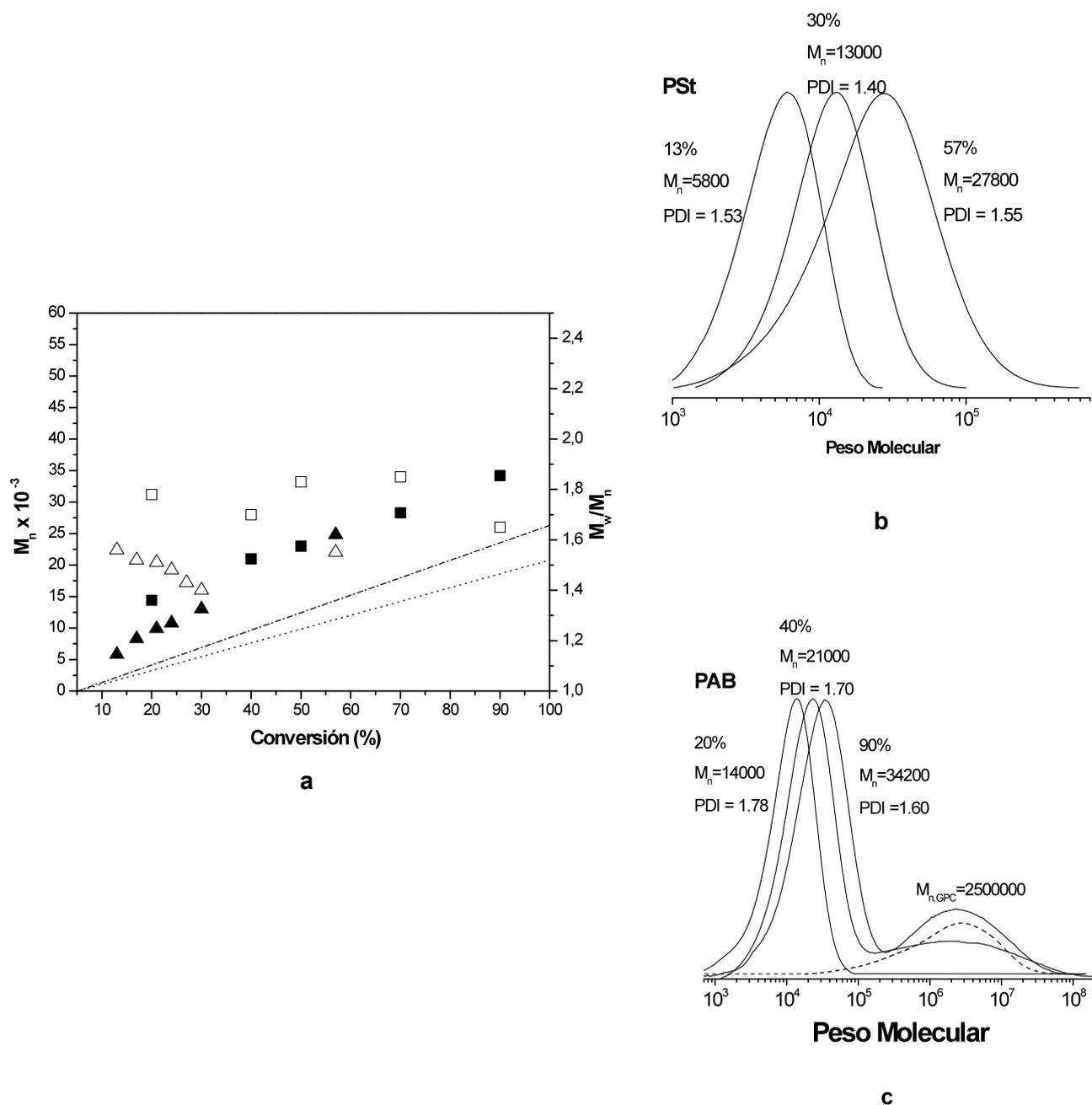


Figura 3.9. (a) Evolución de M_n , PDI's y (b) GPC de PSt (▲ $M_{n,GPC}$; △ PDI) y (c) PBA (■ $M_{n,GPC}$; □ PDI) obtenidos con I y EB/B bajo irradiación de luz visible. Condiciones $[Monómero]_0/[I]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$; Monómero/disolvente 50% v/v; acetona para PAB, y MEK a 60 °C para PSt. Las líneas segmentada y punteada muestran el peso molecular teórico (M_{n-t}) para PAB y PSt respectivamente. Los perfiles de GPC para PAB obtenidos únicamente con I en ausencia de EB/B ($[BA]_0/[I]_0 = 200/1$) en acetona (AB/acetona 50% v/v) bajo irradiación de luz visible es dada por la línea de punteada junto con los perfiles de GPC para PAB.

Los datos de GPC [Figuras 3.9b y 3.9c] mostraron que el peso molecular de ambos polímeros PSt y PAB, aumentó gradualmente con la conversión, mientras que la polidispersidad para el St disminuyó en el transcurso de 8 h de irradiación. De los resultados cinéticos obtenidos [Figura 3.8], se observó que la fotopolimerización de AB fue mucho más rápida que la de MMA [Figura 3.6], llegando al 91% de conversión en 8 h, mientras que la de St fue muy lenta [Figura 3.8], alcanzando únicamente 6% de conversión en el mismo tiempo, i.e. prácticamente no polimerizó a 35 °C. Este comportamiento es entendible porque el St es mucho menos reactivo, de manera que adicionalmente a la irradiación con luz visible fue necesario calentar. Para ello la mezcla de reacción se calentó a 60° C en MEK . Cuando se realizó una reacción de polimerización de estireno únicamente calentando hasta 70 °C no se obtuvo polímero, lo cual verificó que la reacción no se llevará a cabo únicamente con el calentamiento (sin luz). Así, se estuvo en la posibilidad de realizar estas reacciones, teniendo la certeza que la luz fue un factor muy importante para que la polimerización procediera. De esta manera, con este método se sintetizó PSt con conversiones del 30 y 56 % en 8 h y 14 h respectivamente, bajo irradiación constante. No obstante, dada su baja reactividad, aún con este método, la rapidez de la polimerización fue notablemente menor que la de AB [Figura 3.8]. La cinética en coordenadas semilogarítmicas, fue más lineal para St que para AB, indicando una menor cantidad de reacciones de terminación y por lo tanto mejor control. Resulta complicado el control de polimerizaciones de monómeros muy reactivos. Sin embargo, es importante mencionar que los pesos moleculares experimentales ($M_{n,GPC}$) fueron 1.5 veces mayores que los calculados teóricamente [líneas segmentada y punteada en la Figura 3.9a]. No obstante, a pesar de eso, ambos tuvieron una tendencia lineal; en general, esta discordancia es debida a una baja eficiencia del iniciador.

Por otro lado, se obtuvieron perfiles de GPC monomodales para el caso del PSt [Figura 3.9b], indicando que se trata de una polimerización con un solo mecanismo de reacción. Además, estas distribuciones se desplazaron gradualmente a valores altos de peso molecular en el transcurso de la reacción. Sin embargo, para el caso del PAB la situación fue diferente. La polimerización de AB dio un polímero con valores muy altos de polidispersidad y además mostró una distribución bimodal [Figura 3.9c], indicando que hay dos mecanismos de reacción. En dicha distribución hay un pico principal relativamente estrecho ($M_w/M_n = 1.60$) de bajo peso molecular ($M_{n,GPC} = 34\ 200$), y un segundo pico mucho más amplio y de muy alto peso molecular ($M_{n,GPC} \approx 3 \times 10^6$). La intensidad relativa de este pico secundario aumentó progresivamente con la

conversión, como se observa en los perfiles de GPC obtenidos a diferentes tiempos de polimerización [Figura 3.9c]. Ahora bien, con respecto a esta misma distribución de GPC, se observó que fue prácticamente monomodal hasta 1 h de irradiación. Después de ese tiempo, fue cuando se observó la aparición de la fracción de alto peso molecular, la cuál apareció como un hombro pequeño; pero después de 6 h de irradiación se vuelve un pico importante (pico secundario). Sin embargo, cabe mencionar que en los perfiles de GPC, únicamente la parte correspondiente a la fracción de bajo peso molecular, fue la que se desplazó gradualmente hacia valores altos en el transcurso de la polimerización, por esta razón solamente estos valores fueron tomados en cuenta para la gráfica vs. conversión de la Figura 3.9a. Al respecto, el aumento en el índice de polidispersidad con el aumento de la conversión para AB, se debió a la aparición del pico secundario (pico muy amplio). Asimismo, también es posible que la aceleración observada en la polimerización de AB después de 4h [Figura 3.8], fue por esta polimerización secundaria.

Como se mencionó anteriormente la polimerización de MMA y St no se llevaron a cabo en ausencia de uno de los componentes, iniciador o catalizador. Por otro lado, es muy importante hacer notar que en contraste con los otros dos monómeros MMA y St, AB pudo ser polimerizado en presencia del complejo de Ru^{II} sin iniciador, lo cuál permitió explicar la aparición del pico secundario en los perfiles de GPC. Así, fue posible sintetizar PAB de alto peso molecular y ~10% de conversión en un tiempo de 8 h, usando la misma relación molar de catalizador como en las otras polimerizaciones ($[AB]_0/[I]_0 = 200/1$). El perfil de GPC del PAB sintetizado sin iniciador correspondió perfectamente al peso molecular del pico secundario presente en los gráficos de GPC de PAB sintetizado con EB/B [Figura 3.9c] (línea punteada en los gráficos de GPC de PAB). De igual forma, este polímero fue estudiado por RMN de ¹H, y su espectro de RMN de ¹H no mostró ninguna diferencia en comparación con el espectro de PAB obtenido por el proceso por radicales libres [115]. Adicionalmente, también se realizó esta síntesis usando 1 equivalente de DPPH para verificar el carácter radicalico de la reacción, el resultado fue que la polimerización se inhibió, y por lo tanto se corroboró que se trata de un proceso radicalico. No se investigó este proceso con más detalle, pero fue una prueba clara de que hay dos mecanismos operando en esta polimerización; y además, es probable que ambos tengan una naturaleza radicalica. En tal caso, probablemente uno de ellos procede en la misma forma que una polimerización por radicales libres no controlada (tradicional), mientras que, el otro procede en la forma de polimerización radicalica controlada.

Hasta el momento no se puede explicar como el complejo puede generar un proceso radicalico en la ausencia de un halogenuro de alquilo. Otros autores han reportado distribuciones bimodales de GPC, correspondientes a la polimerización radicalica de AB catalizada por complejos medio sándwich muy activos de Ru^{II}. No dan ninguna explicación al respecto [32,109]. Otro aspecto a mencionar, fue que en los perfiles de GPC la fracción de alto peso molecular fue dependiente de la temperatura, lo que también puede indicar la presencia de dos mecanismos en la presencia de complejos de Ru^{II}.

3.5. Reacciones con activación previa del complejo con luz visible.

3.5.1. Fotopolimerización usando el complejo I preirradiado.

Adicionalmente a las reacciones de polimerización hechas, también se realizaron reacciones con los monómeros MMA y AB, en las cuales primero se activó el complejo I irradiándolo previamente en acetona. Para ello se uso un tubo de Schlenk previamente purgado con argón y desoxigenado, y después de la preactivación del complejo, se adicionaron todos los demás componentes (monómero y EB/B), y la mezcla se siguió irradiando durante 6 h.

Al termino de ese tiempo se determinó la conversión por GC y los pesos moleculares por GPC. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Resultados de las reacciones de polimerización de MMA y AB en 6 h, con diferentes tiempos de preirradiación del complejo I.

Monómero	Tiempo de Preirradiación (min)	Conv. (%)	M _{n,t} x 10 ⁻³ (g/mol)	M _{n,GPC} x 10 ⁻³ (g/mol)	PDI
MMA	30	40	8.2	12.1	1.25
	60	23	4.8	7.4	1.35
AB	20	90	23.2	24.8	2.77

Condiciones: [Monómero]₀/[Ru^{II}]₀/[EB/B]₀ = 200/1/1; Monómero/Disolvente = 50% v/v; Después de 6 h de irradiación.

Únicamente para el caso del MMA se probaron diferentes tiempos de preactivación (de 30 min hasta 1 h). En todos los casos ocurrió la polimerización con un buen control, es decir, se encontró cierta concordancia entre los valores de los pesos moleculares experimentales ($M_{n,GPC}$) y los calculados teóricamente ($M_{n,t}$). El mejor resultado se obtuvo cuando la preactivación fue de 30 min. En este caso, además de la buena concordancia entre los valores de los pesos moleculares teóricos y experimentales, se obtuvo la polidispersidad más baja ($M_w/M_n = 1.25$). Esto motivó que se realizara un estudio cinético de este proceso.

Tabla 3.4. Resultados de la cinética de polimerización de MMA en 6 h, con 30 min de preirradiación del complejo I.

Tiempo (h)	Conv. (%)	$M_{n,t} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
1	10	2.2	6.7	1.19
3	25	5.2	11.4	1.24
4	35	7.1	13.7	1.18
6	45	9.3	16.2	1.14

Condiciones: $[Mónomero]_0/[Ru^{II}]_0/[EB/B]_0 = 200/1/1$; Monómero/Disolvente = 50% v/v; Después de 6 h de irradiación.

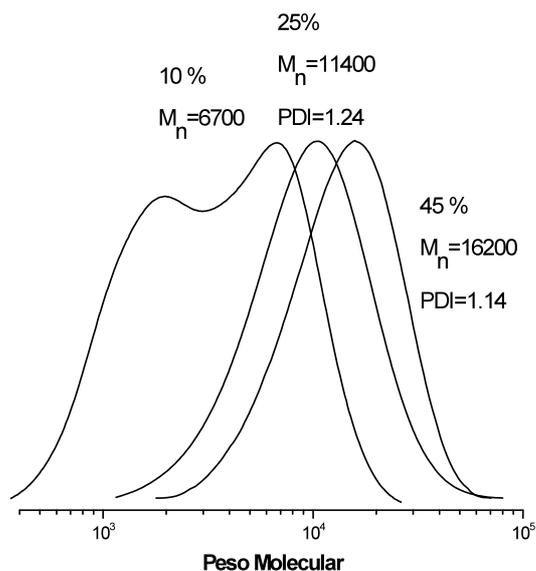


Figura 3.10. Perfiles de GPC de PMMA obtenido con 30 min de preirradiación del complejo I en acetona.

Los resultados de la cinética (Tabla 3.4) mostraron un aumento de los pesos moleculares iniciando en $M_{n,GPC} = 6700$ hasta $M_{n,GPC} = 16200$, así como un aumento en la conversión llegando hasta el 45 %. Se encontró que los pesos moleculares experimentales fueron alrededor de 2 veces más grandes que los teóricos. No obstante, se encontró que la polidispersidad disminuyó hasta $M_w/M_n = 1.14$. Todos estos resultados indicaron que en general es un proceso controlado. Sin embargo, también se observó que en la primera hora de reacción, el perfil de GPC fue bimodal [Figura 3.10]. Esto implicó que la polimerización procedió por dos mecanismos de reacción. No obstante, a partir de la tercera hora los perfiles de GPC fueron monomodales [Figura 3.10], lo cual indicó que en algún momento uno de los mecanismos predominó en la polimerización. Al parecer con la preactivación del complejo se genera un sistema más complicado. Hasta el momento estos sistemas con preactivación no están completamente investigados ni entendidos, debido a que resultaron ser más complicados y requieren de un mayor estudio para ser optimizados.

Con respecto al AB, solo se probó con 20 minutos de preactivación, e igualmente se obtuvo polímero $M_n = 24\ 800$. Sin embargo, no se realizó ningún estudio cinético con este sistema. En conclusión, de acuerdo a los resultados obtenidos en estos experimentos, los procesos con preactivación no fueron mejores que los procesos de fotopolimerización normales.

3.5.2. Polimerización térmica usando el complejo I preirradiado.

Estos se realizaron con MMA y St. Los resultados se muestran en la Tabla 3.4. En todos los casos se preactivó el complejo I 20 min. Se usó un tubo de Schlenk previamente desoxigenado, acetona como disolvente en el caso de MMA y MEK en el caso de St; después de la preactivación se adicionaron los demás componentes.

Tabla 3.5. Resultados de las reacciones de polimerización de MMA y St con preirradiación del complejo I.

Monómero	Tiempo (h)	Conv. (%)	$M_{n,t} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
MMA	8	7	---	---	---
ST	12	---	---	---	---

Condiciones: $[M\acute{o}nomo]_0/[Ru^{II}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$; Monómero/Acetona = 50% v/v.

La polimerización de MMA no procedió (Tabla 3.5), a pesar de que se calentó a 40 °C durante 8 h. De esta forma se pudo verificar que la irradiación continua es absolutamente necesaria para que la polimerización se llevara a cabo. De hecho, esta observación hace al sistema mecanísticamente más complicado, porque la luz no solo es necesaria para la formación de una especie con sitios de coordinación libres, sino que debe ser permanente para su constante generación.

En el caso del St nuevamente no se obtuvo polimerización bajo condiciones “oscuras”, es decir, cuando la mezcla fue irradiada durante 30 minutos y después fue inmersa en un baño a 70 °C por 12 h y sin irradiación. En general, después de explorar estas posibilidades, se llegó a la conclusión de que no hay mejor forma de realizar las polimerizaciones que con irradiación constante desde el inicio.

3.6. Grupos terminales.

El análisis de grupos terminales en los polímeros fue uno de los principales métodos para la confirmación del mecanismo y evaluación del grado de “vivencia”. El uso de RMN de ^1H para identificar y cuantificar los grupos terminales en PMMA obtenido por ATRP está bien estudiado [35,116]. En la Figura 3.10 se muestra el espectro de RMN de ^1H del PMMA ($M_{n,\text{GPC}} = 3800$) sintetizado con el complejo I y EBiB, después de 35 minutos de irradiación con luz visible. El espectro es muy similar a los datos reportados previamente [35,116]. Así, en el espectro obtenido se observaron claramente las señales características de los protones de la cadena principal de PMMA (a,b y c en la Figura 3.10). Además, también se observaron pequeñas señales, que son de los protones metilénicos α -terminales del grupo etil éster a 4.10 ppm (e). Adicionalmente, se observaron los protones metoxi, adyacentes al átomo de bromo ω -terminales a 3.75 ppm (d) sobre el hombro del pico de los protones metil éster de la cadena principal (c). El M_{n-t} calculado a partir de las relaciones de las integraciones del pico de la cadena principal y de la señal α -terminal ($2c/3e$) dio ~ 3600 , este valor fue congruente con el obtenido a partir de GPC. Estos resultados indicaron que la polimerización procedió a través de la activación del enlace C-Br del EBiB, para atacar al átomo de carbono α -final del etil éster. Sin embargo, la relación de áreas entre las señales de α - y ω -terminales (e/d) fue 2:2.5, en lugar de los valores esperados de 2:3. Adicionalmente, se observaron señales muy pequeñas en 5.44 y 6.11 ppm, asignadas a los protones metilénicos olefinicos terminales, que están en las cadenas terminales insaturadas, debidos probablemente a desproporción. En conclusión, bajo las condiciones investigadas también ocurrieron algunas reacciones de terminación irreversible, pero, los polímeros sintetizados por irradiación con luz visible, tuvieron carácter “vivo”.

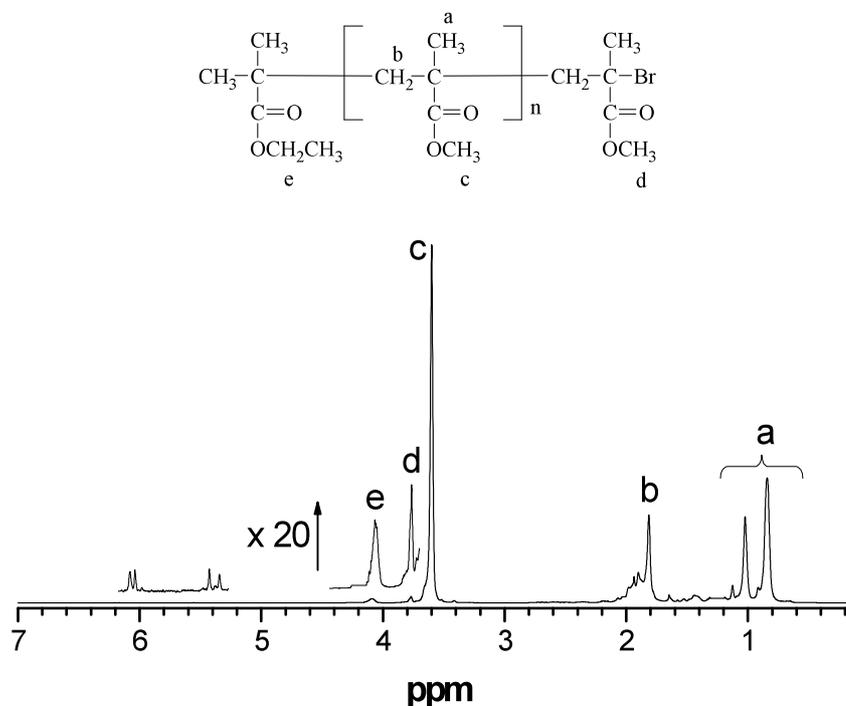


Figura 3.11. Espectro de RMN de ^1H de PMMA en CDCl_3 , sintetizado bajo irradiación con luz visible con el complejo I y EB/B.

3.7. Síntesis de copolímeros.

3.7.1 Copolímero en bloque de PMMA con PSt.

El primer copolímero sintetizado, fue el copolímero de PMMA-*b*-PSt. Éste se sintetizó bajo irradiación de luz visible, usando el macroiniciador PMMA. Primero, el PMMA de $M_{n,\text{GPC}} = 3\,300$ y $M_w/M_n = 1.50$ se sintetizó bajo las condiciones descritas para la homopolimerización de MMA. La reacción se suspendió después de 25 minutos de irradiación, en ese tiempo se obtuvo 7% de conversión, el polímero fue purificado para eliminar el catalizador y secado a vacío. Posteriormente fue empleado como iniciador en lugar de EB/B en la fotopolimerización de St. Las condiciones de la segunda etapa de polimerización fueron similares a la homopolimerización de St: MEK como disolvente (St/MEK = 50 % v/v), 60 °C bajo irradiación de luz visible,

$[St]_0/[I]_0/[PMMA]_0 \approx 200/1/1$. La reacción se suspendió después de 8 h, en este tiempo se alcanzó una conversión de 10 %. El polímero se purificó para eliminar el catalizador, se secó y caracterizó por RMN de 1H y GPC. Los resultados se muestran en la Figura 3.11.

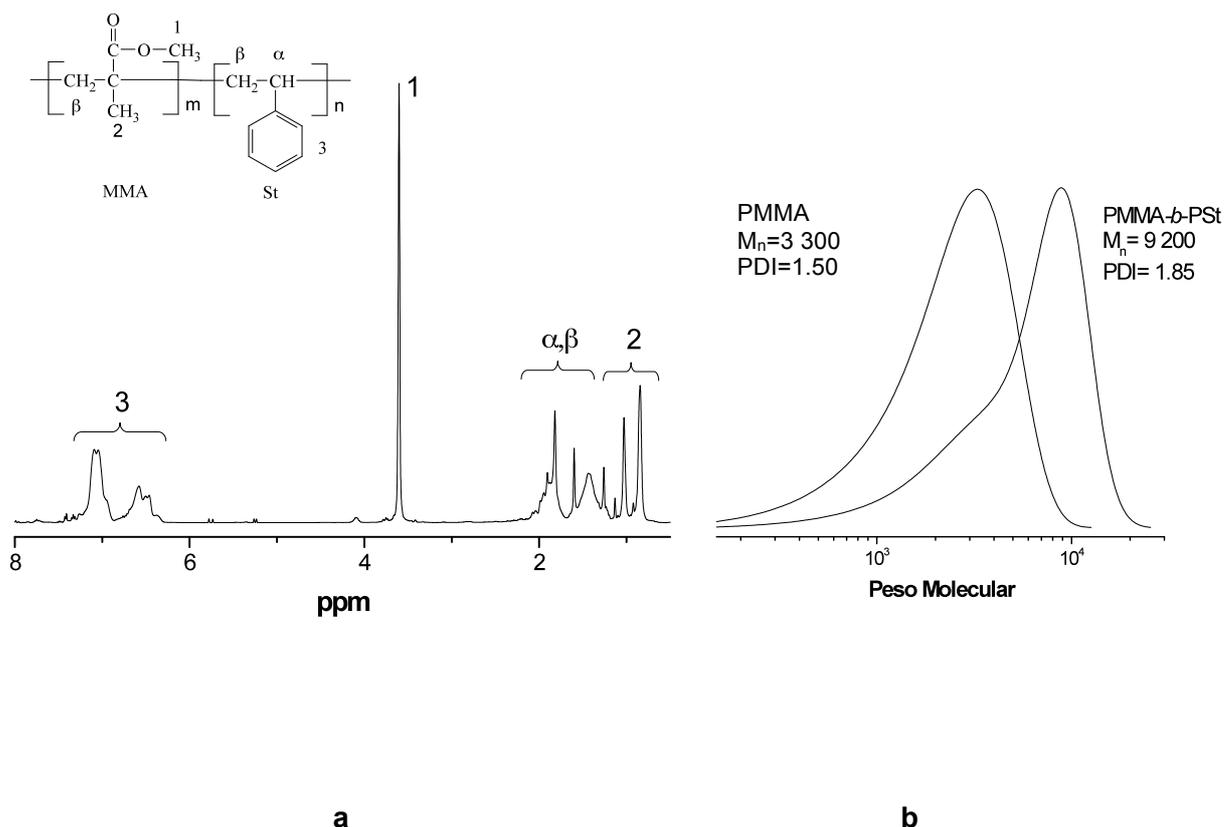


Figura 3.12. (a) Espectro de RMN de 1H en CD_3Cl de PMMA-*b*-PSt obtenido con **I** bajo irradiación de luz visible. (b) Perfiles de GPC del macroiniciador de PMMA y PMMA-*b*-PSt.

En el espectro de RMN se observaron las señales características de PMMA y PSt [Figura 3.11a], lo cual fue una evidencia de que ambos polímeros (PMMA y PSt), estuvieron presentes en la estructura del copolímero sintetizado. Posteriormente, para conocer la composición del copolímero, las fracciones molares de $F_{PSt} = 0.54$ y $F_{PMMA} = 0.46$, se determinaron por integración de las señales de PSt en la región aromática (6.4 – 7.1 ppm, 5 protones), y del PMMA singulete (3.6 ppm, 3 protones del grupo metoxi) respectivamente. Adicionalmente, otra evidencia de la obtención del copolímero, fue que después de la segunda etapa de polimerización con St, se

observó por GPC un incremento en el peso molecular de 3 300 a 9 100 [Figura 3.11b]. Cabe mencionar que el equipo de GPC se calibró con un estándar de PMMA, el cual generalmente da un peso molecular cerca del 30 % más alto para St. Tomado esto en consideración, el aumento del peso molecular determinado por GPC estuvo de acuerdo con la cantidad de unidades de St en el copolímero obtenido a partir de los datos de RMN. La curva de GPC del copolímero [Figura 3.11b] mostró una asimetría, causada por los grupos terminales que no reaccionaron; en parte, porque la segunda etapa de polimerización siempre es más difícil; y en parte, porque durante la homopolimerización de MMA no todas las cadenas fueron “vivientes”, aunque ciertamente, la mayoría de las cadenas copolimerizaron exitosamente con el St.

3.7.2. Copolímero en bloque de PAB con PSt.

El otro copolímero que se sintetizó, fue el copolímero en bloque entre AB y St, cuya secuencia también fue determinada. En este caso el copolímero se sintetizó cuantitativamente a partir de AB, en un tiempo de irradiación relativamente corto. La copolimerización se hizo sin separación del primer bloque de PAB; para esto, se irradió AB durante 9 h en MEK a temperatura ambiente, y después de su casi completa desaparición determinada por GC (90 % de conversión, $M_n = 32\,300$ y $PDI = 1.60$), se agregó una cantidad equimolar de St, junto con una nueva porción de I disuelta en MEK ($[St]_0/[I]_0 = 500/1$; St/MEK = 50% v/v). Estos reactivos se adicionaron al sistema con una jeringa, y la mezcla de reacción se irradió nuevamente bajo las condiciones empleadas en la homopolimerización de St (60 °C y atmósfera de argón). Para esta segunda etapa de reacción, se verificó previamente por GC que ya no había EB/B en la mezcla. Bajo estas condiciones procedió la polimerización de St, aunque fue más lenta que cuando fue homopolimerizado, un comportamiento normal para las segundas etapas en copolimerización. La caracterización del copolímero obtenido se realizó por RMN de 1H y por GPC [Figuras 3.12a y 3.12b].

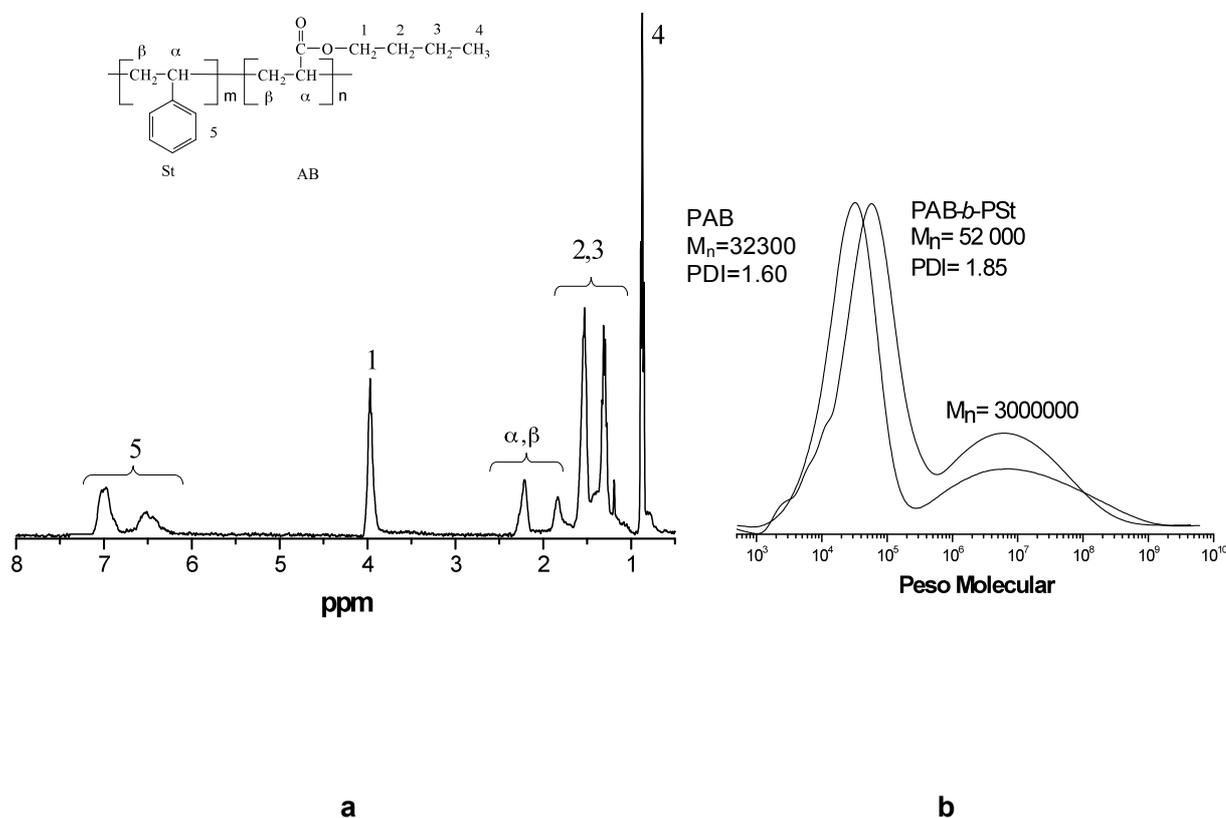


Figura 3.13. (a) Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del copolímero PAB-*b*-PSt. (b) Perfiles de GPC del polímero de PAB y PBA-*b*-PSt.

Los gráficos de GPC del PAB previamente sintetizado, mostraron una distribución bimodal de pesos moleculares [Figura 3.9c]. Como se mencionó antes, en este caso, nuevamente solo el pico principal se desplazó a pesos moleculares mayores después de la copolimerización con St [Figura 3.12b]. El pico secundario con $M_n \approx 3 \times 10^6$ prácticamente no se desplazó, significando que éste estuvo compuesto de cadenas de polímero muertas. Otra evidencia de la síntesis del copolímero, fue la presencia de ambas unidades PAB y PSt en el espectro de RMN de ^1H [Figura 3.12a]. La composición de este copolímero también se calculó a partir de los datos de RMN, y fue de: $F_{\text{St}} = 0.33$ y $F_{\text{AB}} = 0.67$.

3.7.3. Copolimerización simultánea de AB y St.

Finalmente, se sintetizó un copolímero más entre AB y St. Respecto a ésta síntesis en particular, lo más interesante fue, que cuando una mezcla equimolar de AB y St en MEK (la composición de la alimentación fue de $f_{AB} = 0.5$ y $f_{St} = 0.5$) se irradió a 35 °C, usando una relación molar inicial de $[AB]_0/[St]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 150/150/1/1$, ambos monómeros reaccionaron casi igual, a pesar de que hay una gran diferencia en sus velocidades de homopolimerización ($k_p = 31000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para AB y $k_p = 165 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para St). Las conversiones fueron medidas por GC y de acuerdo a esos datos, el consumo de AB y St fueron del 11 % y 13 % respectivamente, resultando en 24% de conversión total después de 10 h. Así, esta copolimerización fue más rápida que la homopolimerización de St, pero mucho más lenta que la de AB. El espectro de RMN de ^1H de la copolimerización y los cromatogramas de GPC correspondientes, se muestran en la Figura 3.13.

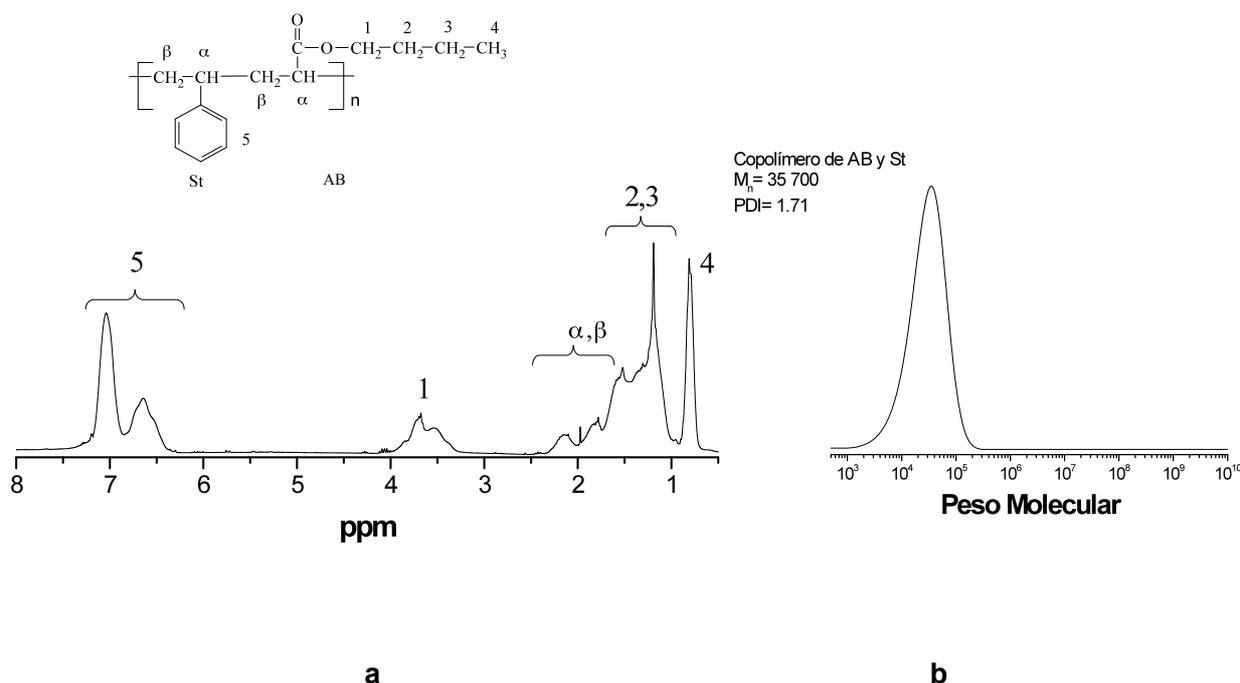


Figura 3.14. (a) Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del copolímero de St y AB obtenido por copolimerización simultánea bajo irradiación de luz visible y (b) perfil de GPC del copolímero.

Igualmente interesante fue que en este caso, la distribución de pesos moleculares fue monomodal. En el cromatograma únicamente se obtuvo un pico bastante simétrico [Figura 3.13b], contrariamente a la homopolimerización de AB donde fue bimodal. Este comportamiento sugiere que la presencia del otro monómero (St) inhibe el segundo mecanismo, debido a que la baja reactividad del St evita que la polimerización de AB se realice con la misma rapidez que cuando se homopolimeriza. Sin embargo, este hecho no fue investigado a profundidad. En este caso, el espectro de RMN de ^1H fue muy parecido al espectro reportado para el copolímero estadístico AB/St, sintetizado en un proceso vía radicales libres [117,118]. Los protones $-\text{OCH}_2$ de las unidades de AB aparecen como una señal triplete alrededor de 3.5 - 4.1 ppm; mientras que, éstos mismos protones producen solo una señal en el copolímero en bloque, las cuales aparecen como un singulete a 4.1 ppm [Figura 3.12a] como en el homo PAB. Esto puede ser considerado como una evidencia adicional de la formación de poli (AB-*b*-St) en el fotoproceso.

De acuerdo con los datos de consumo determinados por GC, este copolímero fue ligeramente más enriquecido por unidades de St respecto del AB. En este caso, también se determinó a partir de los datos del espectro RMN de ^1H , la composición correspondiente, la cuál fue de: $F_{\text{St}} = 0.59$ y $F_{\text{AB}} = 0.41$. Adicionalmente, se hizo una estimación poco rigurosa, basada en un modelo simple de relación de reactividades, reportadas para la copolimerización radicalica convencional de estos monómeros a 50 °C [119]. Para dicha estimación se usaron $r_{\text{St}} = 0.698$ y $r_{\text{AB}} = 0.164$, dando valores de composición del copolímero de: $F_{\text{St}} = 0.59$ y $F_{\text{AB}} = 0.40$. Así, estos valores fueron buenas aproximaciones de acuerdo con nuestros datos experimentales.

Por otra lado, la fotopolimerización simultánea de St y AB, también fue llevada a cabo a 60 °C bajo irradiación (como en la homopolimerización de St). Se alcanzó una conversión de cerca del 40 % después de 6 h, la composición del copolímero fue en general la misma: $F_{\text{St}} = 0.60$ y $F_{\text{AB}} = 0.40$. Adicionalmente a la caracterización por RMN de ^1H y de GPC, el copolímero también se caracterizó por RMN de ^{13}C . Esta caracterización fue muy importante, porque se usó para la determinación cuantitativa de la distribución de las secuencias del monómero [117, 118]. De esta forma, se tiene que la señal de resonancia del carbono carbonílico $(\text{C}=\text{O})_{\text{BA}}$ alrededor de 175 ppm, fue particularmente informativa, ya que no es sensible a efectos estereoquímicos. El espectro de RMN de ^{13}C para el copolímero AB/St obtenido en la fotopolimerización se muestra en la Figura 3.14. La región expandida cercana a 175 ppm indica que en el copolímero predominó una fuerte tendencia a la alternación de la secuencia St-AB-St.

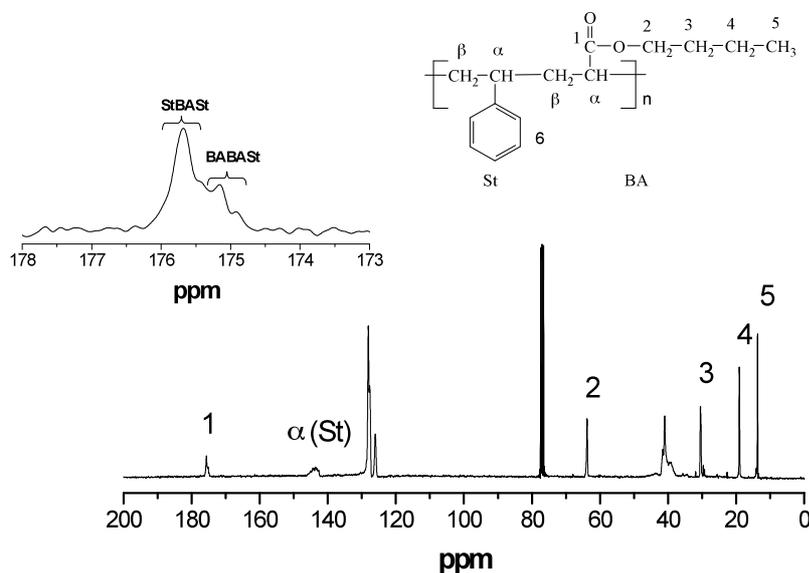


Figura 3.15. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del copolímero de St y AB obtenido por polimerización simultánea bajo irradiación de luz visible.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente en esta copolimerización ambos monómeros reaccionaron casi igual, a pesar de la diferencia en sus velocidades de homopolimerización. Sin embargo, este comportamiento no es nuevo, sino que ha sido observado para copolimerizaciones de este par de monómeros por radicales libres. Se han reportado [118-122] características tales como: una desaceleración en la polimerización por un incremento en la alimentación y la independencia de la composición del copolímero con la temperatura. Tal independencia es similar a la que se observó aquí, en la fotopolimerización simultánea de AB con St, catalizada por rutenio. Cabe mencionar que la copolimerización de éstos monómeros por transferencia de átomo, usando catalizadores de cobre, se ha investigado profundamente [123-125]. Los autores de las investigaciones reportadas sobre la copolimerización de St y AB [118-122] concluyeron que, a pesar de que la polimerización radicalica controlada tiene sus propias características tales como: el efecto de radical persistente (provocando que se obtengan polímeros de bajo peso molecular y conversión) y que esto afecta el curso de la copolimerización. La reacción

procede vía radicales libres, y por lo tanto las características cinéticas principales y la composición del copolímero, pueden ser descritas satisfactoriamente por modelos desarrollados para procesos de radicales libres [119].

3.8. Efecto de la luz visible sobre la polimerización.

Como se mencionó antes, la polimerización no procedió bajo condiciones de “oscuridad”. Así, cuando el sistema fue previamente irradiado con luz visible y después se puso a reaccionar a 40 °C sin irradiación, la conversión y el peso molecular no aumentaron. En este trabajo también se llevaron a cabo experimentos con alternación consecutiva de periodos con luz y sin luz, y se encontró que el aumento del periodo “oscuro” tiene una influencia crucial sobre la cinética de polimerización.

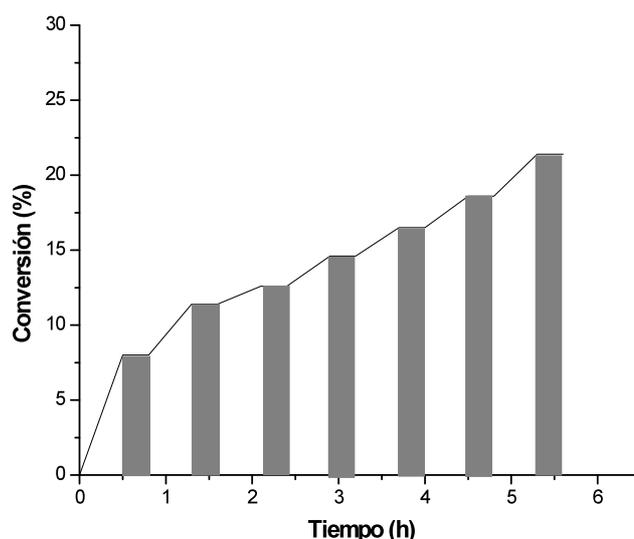


Figura 3.16. Efecto de la irradiación con luz visible durante la polimerización de MMA con I y EBiB en acetona; $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$, MMA/acetona 50% v/v. Las regiones sombreadas indican periodos cuando no se irradió con luz visible.

Como se muestra en la Figura 3.15, la polimerización finalizó inmediatamente después de que se suspendió la luz. La reacción procedió nuevamente cuando la luz fue encendida después de 20 min, y la velocidad respecto de las condiciones con irradiación continua prácticamente fue la misma. Sin embargo, es importante mencionar que cuando se manejaron periodos más largos de “oscuridad”, la polimerización reinició a velocidad mucho mas baja; y casi no reinició cuando este

periodo duró 1 h, indicando posible descomposición del complejo irradiado, situación que se verificó cuando únicamente el complejo fue irradiado en acetona y después fue almacenado en condiciones “oscuras”, estos experimentos se discuten en el siguiente capítulo.

Capítulo 4. Mecanismo de Reacción: Resultados y Discusión.

4.1. Experimentos de electroquímica.

Uno de los objetivos más importantes de este trabajo fue la investigación y la propuesta de un mecanismo de reacción, congruente con los resultados obtenidos en las reacciones de polimerización. Para alcanzar ese objetivo, se realizaron varios experimentos usando el complejo I, y se emplearon diferentes técnicas espectroscópicas, y electroquímica. Los experimentos se realizaron bajo atmósfera de argón. Se utilizó acetona ya que fue el disolvente en el cuál se llevaron a cabo las fotopolimerizaciones.

En casi todos los casos el complejo fue irradiado directamente en la celda electroquímica, misma que contenía la sal $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ usada como electrolito soporte. Dichos experimentos se discuten a continuación.

4.1.1. Electroquímica del complejo en acetona.

El primer experimento fue la irradiación del complejo I en acetona. El efecto se midió usando voltamperometría cíclica se muestra en la Figura 4.1.

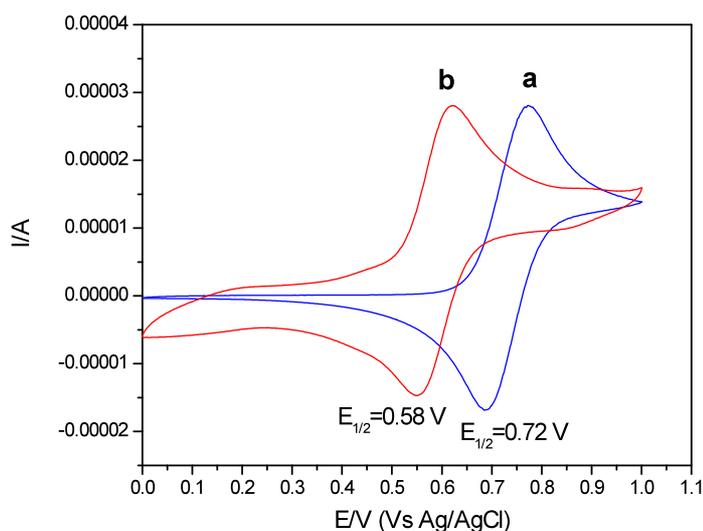


Figura 4.1. Voltamperogramas cíclicos de I (3 mM) en acetona antes (**a**, línea azul), después de 30 min de irradiación (**b**, línea roja); 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆, electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs⁻¹.

En el voltamperograma obtenido, se encontró que después de 30 min de irradiación del complejo I en acetona, se produjo una nueva especie con un potencial redox menor que el inicial [Figura 4.1]. Dicho cambio fue de 160 mV, pasando de $E_{1/2} = 720$ mV a $E_{1/2} = 580$ mV (vs Ag/AgCl). Para explicar este fenómeno, se propuso que éste cambio se debió a la fotosustitución de ligantes MeCN por acetona. Esta propuesta fue congruente al hacer una comparación con lo reportado para la fotosustitución de MeCN por MeOH [53], donde el cambio de potencial redox fue mucho mayor (aproximadamente 800 mV), causada por la fotosustitución de dos ligantes MeCN; en nuestro caso, como el cambio de potencial solo fue de 160 mV, se propuso que solo se llevó a cabo la sustitución de un ligante MeCN. Dado que, el potencial redox fue menor que el inicial, se espera que esta nueva especie sea catalíticamente más activa en los procesos poliméricos, debido a que se ha encontrado en ATRP que un catalizador es más activo a medida que se potencial redox disminuye [8].

La hipótesis de que un ligante MeCN fue sustituido por acetona, fue confirmada por medidas de RMN de ^1H antes y después de la irradiación de **I** disuelto en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ cuidadosamente desoxigenada. El espectro se muestra en la Figura 4.7.

4.1.2. Irradiación del complejo en acetona por tiempo prolongado.

Otro experimento que se realizó, fue la irradiación del complejo **I** en acetona por un tiempo de 4 h. Este experimento se realizó para estudiar el efecto de la irradiación prolongada sobre el complejo. En la Figura 4.2 se muestra el voltamperograma que se obtuvo.

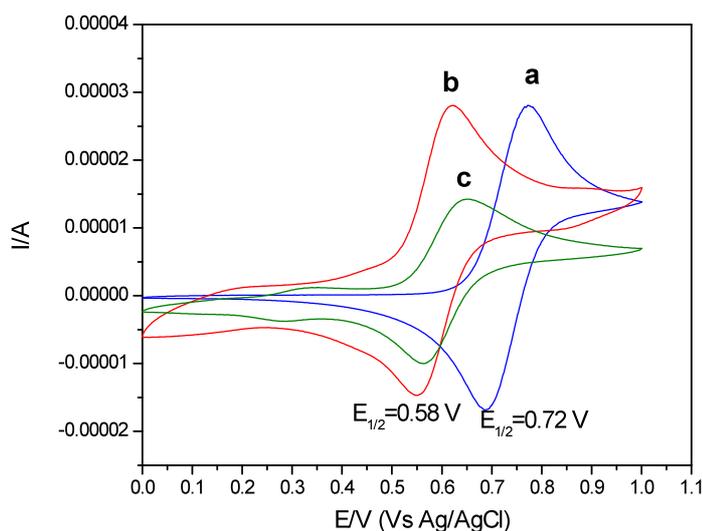


Figura 4.2. Voltamperogramas cíclicos de **I** (3 mM) en acetona antes (**a**, línea azul), después de 30 min de irradiación (**b**, línea roja) y después de 4 h de irradiación (**c**, línea verde); 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs^{-1} .

En este experimento se encontró que, después de irradiar el complejo durante 30 min, se generó una nueva especie ya mencionada cuyo potencial redox fue menor que el del complejo original. Además, se observó que la nueva especie se formó durante todo el tiempo que se estuvo irradiando, cuyo potencial redox permaneció

constante ($E_{1/2} = 580$ mV). Sin embargo, se encontró que la intensidad de la señal fue disminuyendo, y después de 4 h de irradiación había disminuido aproximadamente a la mitad. Este comportamiento, probablemente se debió a la descomposición de esta especie. Se han reportado estudios fotoquímicos con complejos de rutenio, en los cuales al ser irradiados en agua, se encontró que pueden formar dímeros [99], es probable que en nuestro caso pase algo similar. En nuestro caso los experimentos se realizaron con disoluciones muy diluidas por lo que fue difícil observar algún precipitado.

4.1.3. Irradiación del complejo en acetona y almacenamiento en condiciones “oscuras”.

Adicionalmente, se realizó un experimento más, en el cuál el complejo I se irradió en acetona durante 30 min, y después se almacenó bajo condiciones “oscuras” durante 4 h para verificar su estabilidad bajo esas condiciones. El voltamperograma obtenido se muestra en la Figura 4.3.

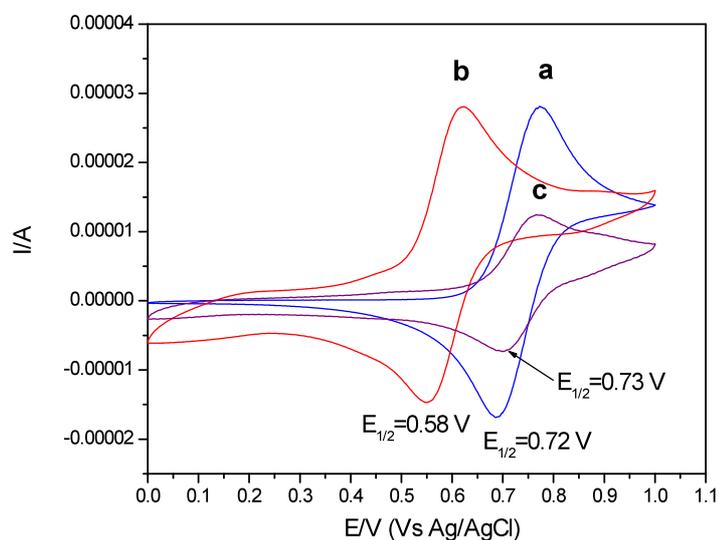


Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos de I (3 mM) en acetona antes (a, línea azul), después de 30 min de irradiación (b, línea roja) y después de 4 h de almacenamiento sin irradiación a temperatura ambiente (c, línea púrpura); 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆, electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs^{-1} .

En el voltamperograma obtenido [Figura 4.3] se pueden observar tres potenciales redox los cuales corresponden a tres compuestos diferentes (**a**, **b** y **c**). Los voltamperogramas **a** y **b** como ya se mencionó antes fueron los correspondientes al complejo **I** original y al nuevo compuesto generado *in situ*. Sin embargo, el tercer potencial redox (730 mV) en el voltamperograma **c**, se produjo como resultado de almacenar el complejo irradiado bajo condiciones “oscuras”. Por lo tanto, el complejo formado fotoquímicamente fue inestable en ausencia de irradiación, y gradualmente se convirtió en nuevos compuestos caracterizados por un alto potencial (**c** en la Figura 4.3). La irradiación de la disolución que contenía a este nuevo compuesto no ocasionó ningún cambio notable en su voltamperograma, significando que este no fue el compuesto original **I**, a pesar de que sus potenciales de reducción fueron muy cercanos (720 mV y 730 mV). Se trató de aislar este compuesto ‘**c**’ para su caracterización pero esto no fue posible, de tal forma que lo único que se puede decir es que probablemente se trata de un isómero, cuya estructura se desconoce. Sin embargo, bajo continua irradiación, no ocurrió esta transformación irreversible de ‘**b**’ a ‘**c**’, y los ‘compuestos **b**’ fueron conservadas por un periodo de tiempo bastante prolongado [Figura 4,2].

4.1.4. Irradiación del complejo en acetonitrilo.

Además, se realizó un experimento de irradiación del complejo **I** en acetonitrilo. El objetivo de éste estudio fue para verificar el ligante que fue fotosustituido. Este sistema fue irradiado en acetonitrilo durante 2 h, el voltamperograma se muestra en la Figura 4.4.

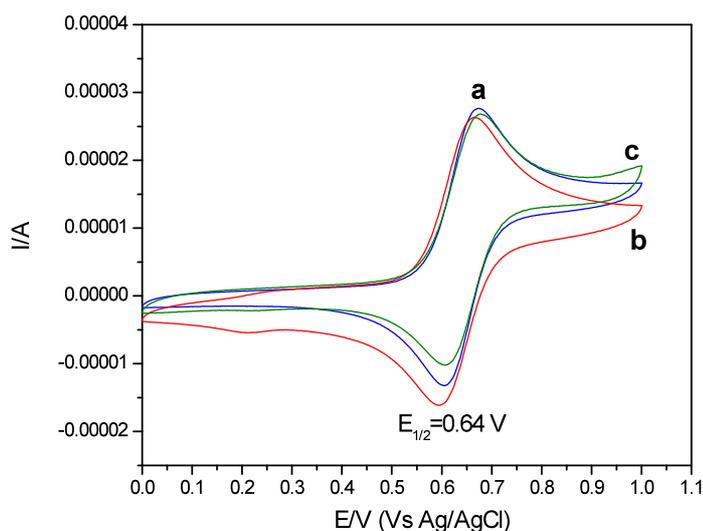


Figura 4.4. Voltamperogramas cíclicos de **I** (3 mM) en acetonitrilo antes (**a**, línea azul), después de 30 min de irradiación (**b**, línea roja) y después de 4 h de irradiación (**c**, línea verde); 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆, electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs⁻¹.

En el voltamperograma obtenido, se encontró que cuando se irradió el complejo en acetonitrilo, no ocurrió ningún cambio en el potencial redox. A pesar de que se empleó un periodo de tiempo de 2 h. En éste caso, lo más importante es que el complejo **I** tiene en su estructura ligantes acetonitrilo (MeCN). Como ya se ha discutido previamente, cuando ocurrió la fotosustitución de los ligantes MeCN por acetona, se produjo un cambio importante en el potencial redox del complejo original. Sin embargo, en éste caso no ocurrió tal fenómeno. Es probable que debido a que el disolvente fue MeCN, evitó la fotosustitución de dichos ligantes. Por lo tanto, el resultado obtenido se usó como evidencia de que efectivamente es el ligante MeCN el que sufre desplazamiento.

4.1.5. Irradiación del complejo en acetona en ausencia de la sal *n*-Bu₄NPF₆.

En todos los casos anteriores se irradió el complejo directamente en la celda electroquímica, y en la presencia del electrolito soporte (sal) *n*-Bu₄NPF₆. Sin embargo, cuando la irradiación del complejo se investigó por RMN, se observó una diferencia

con respecto al tiempo necesario para realizar la conversión total del complejo I en la nueva especie de menor potencial. Como se verá más adelante, en RMN se necesitó un tiempo de 2 h de irradiación para la conversión total. Mientras que, en voltamperometría cíclica 30 min fueron suficientes. Esta observación nos condujo a la hipótesis de que la sal usada como electrolito soporte de alguna manera aceleraba esta reacción. Por esta razón se llevó a cabo un experimento, en el cual el complejo se irradió 30 min en ausencia de la sal y posteriormente se hizo la medición de voltamperometría. El voltamperograma obtenido se muestra en la Figura 4.5.

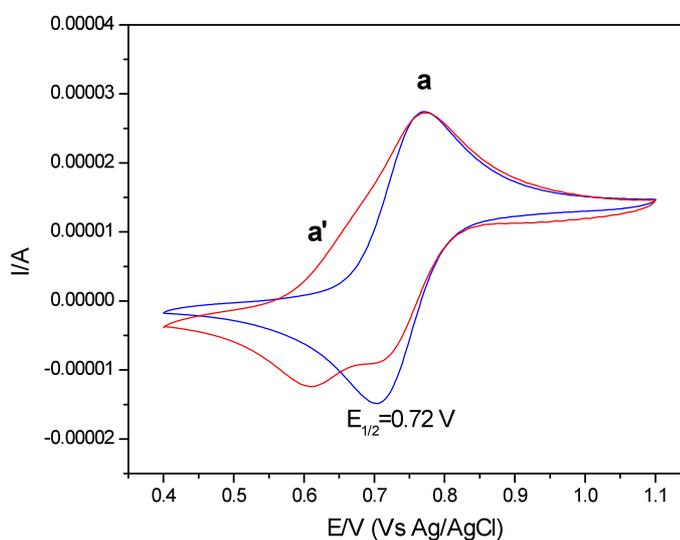


Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos de I (3 mM) en acetona antes (**a**, línea azul), después de 30 min de irradiación en ausencia de la sal $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (**a'**, línea roja); 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, electrodo de carbono, velocidad de scan 0.1 Vs^{-1} .

El resultado obtenido mostró que efectivamente existe un efecto de la sal sobre la conversión del complejo a la especie de menor potencial. En la Figura 4.5 se observa el voltamperograma inicial (**a**) y después de 30 min de irradiación sin sal (**a'**). En esta caso el cambio de potencial no se observó de forma completa como en los experimentos electroquímicos que fueron hechos en la presencia de 0.1 M de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ [Figura 4.1]. Hasta el momento no se comprende como es que la presencia de sal causa este efecto durante la irradiación del complejo. Una hipótesis es que con

la sal se aumenta la constante dieléctrica del medio y eso es lo que acelera la conversión del complejo a la especie de menor potencial.

4.2. Experimentos de RMN.

Se realizaron varios estudios de RMN de ^1H del complejo I, el cuál fue irradiado con luz visible en acetona usando varios sistemas y condiciones. En general, 20 mg del complejo I fueron irradiados en 0.4 ml de acetona cuidadosamente desoxigenada. Los periodos de irradiación variaron de 30 min a 2 h.

4.2.1. Irradiación del complejo en acetona.

Los espectros de RMN de ^1H del complejo I, obtenidos en este experimento empleando varios tiempos de irradiación se muestran en la Figura 4.6.

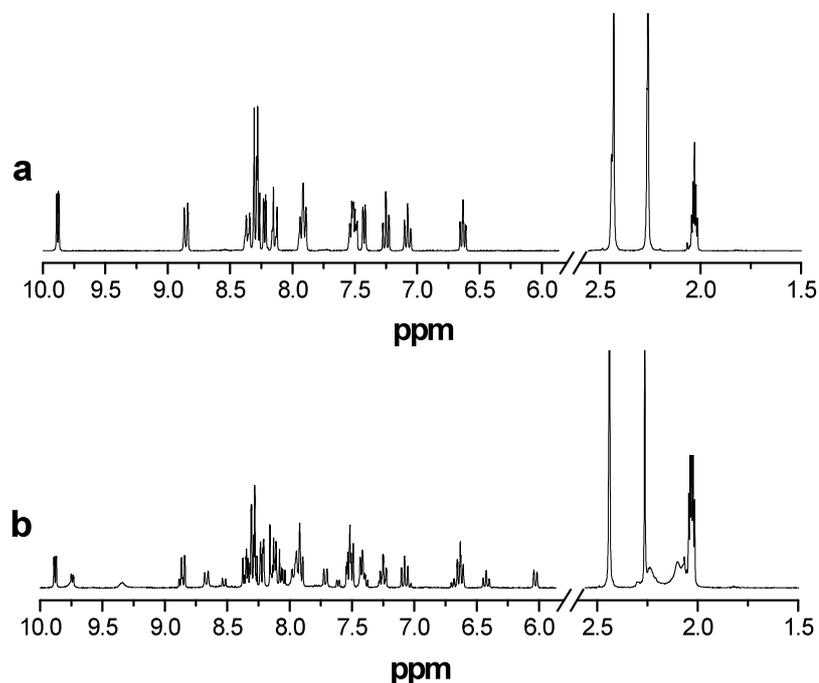


Figura 4.6. Espectro de RMN de ^1H de I en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (a) antes y (b) después de 30 min de irradiación con luz visible.

Cuando se irradió el complejo durante 30 min, lo más importante que se observó fue la aparición de dos nuevas señales en la región aromática a 9.38 y 9.80 ppm. No obstante, aún persistió la señal inicial del complejo a 9.95 ppm [Figura 4.6]. Es importante considerar que el complejo original tiene 16 protones aromáticos (8 de ppy +8 de phen), lo que resultó evidente cuando se integró tomando como referencia la señal a 9.95 nm. Después de irradiar 30 min, el número de protones permaneció en 16 únicamente cuando se integraron ambas señales juntas como referencia (señales a 9.95 y 9.80 ppm). Por lo tanto, de esto se dedujo que lo que se obtuvo después de 30 min de irradiación, fue una mezcla de dos complejos, el original y una nueva especie. De acuerdo a la intensidad de la nueva señal (9.80 ppm) en el espectro de RMN, ésta nueva especie se produjo en cantidad muy pequeña y no se observó ningún cambio importante en la región alifática a 2.49 y 2.32 ppm correspondiente a los ligantes MeCN [Figura 4.6]. Para verificar la formación de éste compuesto, se empleó un periodo de irradiación más largo. Cuando se irradió durante 2 h la situación fue muy diferente, el espectro de RMN de ^1H correspondiente se discutirá más adelante.

4.2.2. Irradiación del complejo en acetona por tiempo prolongado.

Los espectros de RMN de ^1H del complejo I, obtenidos antes y después de irradiarlo durante 2 h se muestran en la Figura 4.7.

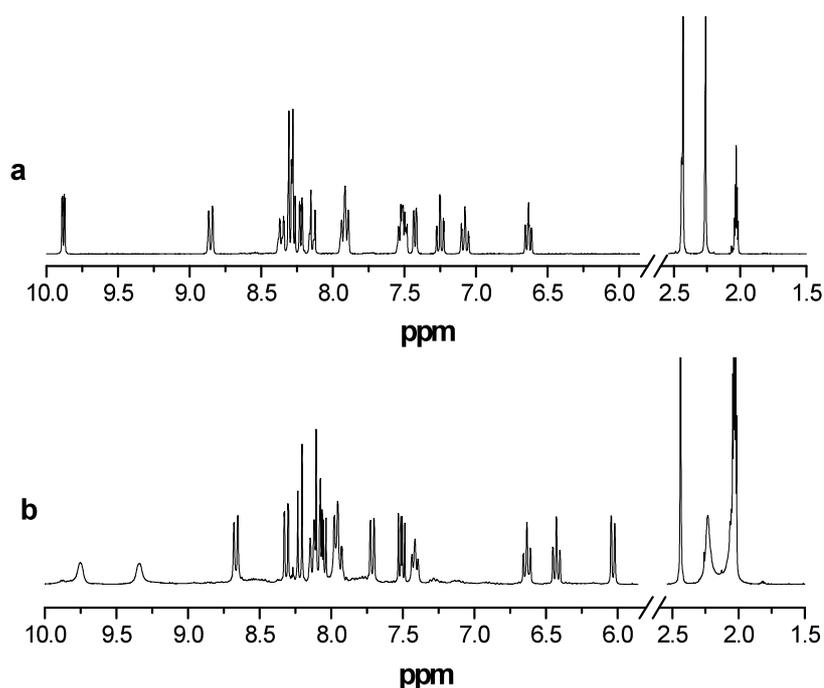


Figura 4.7. Espectro de RMN de ^1H de **I** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (a) antes y (b) después de 2 h de irradiación con luz visible.

El espectro original de **I** mostró dos señales de resonancia, correspondientes a los ligantes MeCN a 2.50 y 2.32 ppm respectivamente. Después de la irradiación, el espectro cambió tanto en la región aromática como alifática. En particular en la región aromática, la señal original de **I** a 9.92 ppm desapareció, y surgieron nuevas señales a 9.80 y 9.38 ppm. También cambiaron otras señales aromáticas, sin embargo, el número de protones aromáticos permaneció igual, un total de 16 protones (8 de phpy +8 de phen) antes y después de la irradiación. En la región alifática, únicamente permaneció una señal de MeCN coordinado a 2.50 ppm. Fue difícil observar en resonancia al MeCN libre a 2.05 ppm en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, debido a la interferencia de las señales de acetona residual [126]. Por lo tanto, nuevamente creemos que la irradiación causó la sustitución de únicamente un ligante acetonitrilo por acetona. Vale la pena notar que el tiempo necesario para la completa conversión, fue más corto cuando la fotosolvólisis se estudió electroquímicamente que cuando se monitoreó por RMN. Este comportamiento diferente, como se mencionó anteriormente pudo deberse al efecto de la sal en la cinética de la sustitución fotoquímica de ligantes. Efecto que se

observó en los experimentos electroquímicos que fueron hechos en la presencia de 0.1 M de $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ [127].

Por otro lado, el espectro de RMN de ^1H de **I** irradiado y almacenado 4 h, fue complicado y mal definido, probablemente debido a la formación de especies paramagnéticas de Ru^{III} [128, 129]. Los cambios durante el almacenamiento también fueron monitoreados y observados más claramente por voltamperometría cíclica [Figura 4.9].

Adicionalmente, también se realizaron estudios de RMN de ^1H irradiando en acetona el complejo **I** durante 30 min, agregando después el iniciador EBiB. Se realizó además otro experimento agregando el complejo **I** y el iniciador EBiB desde el inicio, esta mezcla se irradió 30 min y hasta 1 h. Cuando se irradió el complejo y después se agregó EBiB, no se observaron señales de evidencia de reacción entre el complejo y el iniciador. Cuando se irradió el complejo junto con EBiB, el espectro fue mucho más indefinido, probablemente esto signifique reacción entre ambos compuestos.

Finalmente, se realizó un experimento de RMN de ^1H irradiando en acetona el complejo **I**, pero en este caso se usó simultáneamente calentamiento a 50 °C bajo atmósfera de argón. El objetivo de este estudio fue verificar si la temperatura tenía algún efecto sobre la fotosustitución. Los espectros que se obtuvieron se muestran en la Figura 4.8.

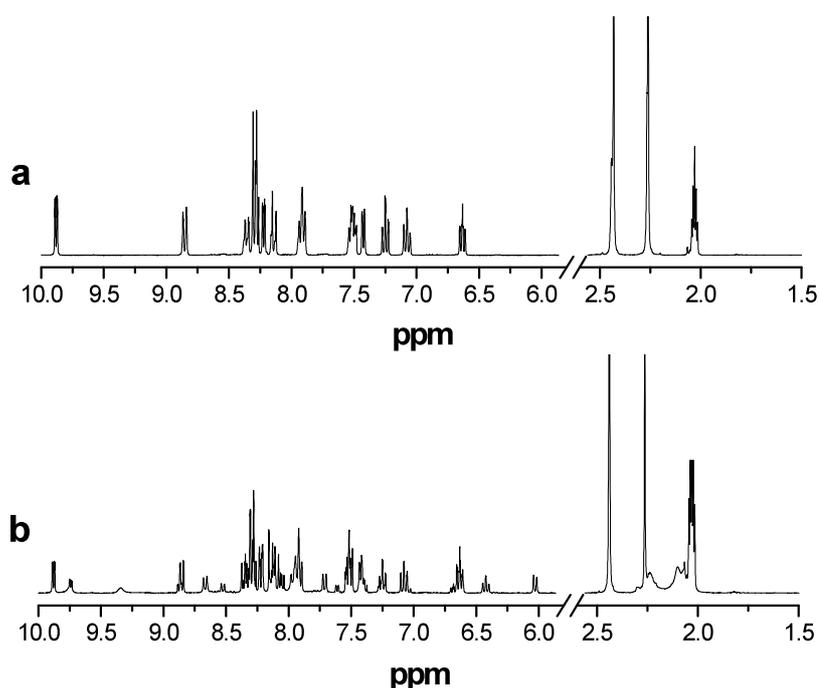


Figura 4.8. Espectro de RMN de ^1H de **I** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (a) antes y (b) después de 1 h de irradiación con luz visible a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

En general, con la temperatura tampoco se encontró algún cambio significativo por RMN de ^1H , respecto de los cambios ya mencionados cuando se irradió a $35\text{ }^\circ\text{C}$. Al parecer, la fotosustitución de ligantes MeCN por acetona, fue hasta cierto punto independiente de la temperatura [Figura 4.8]. No obstante que a temperaturas más elevadas ($60\text{ }^\circ\text{C}$), ambas formas de activación (temperatura y luz) fueron importantes por ejemplo en la fotopolimerización de St en MEK.

4.3. Experimentos de UV/Visible.

Los estudios de UV/Visible se realizaron de varias formas. Estos experimentos se llevaron a cabo irradiando con luz visible únicamente el complejo **I** en acetona bajo atmósfera de argón.

4.3.1. Irradiación del complejo en acetona.

Como se mencionó antes, el complejo experimentó sustitución de los ligantes MeCN por MeOH cuando se irradió con luz visible en solución metabólica [53]. Tomando en consideración ese experimento, en nuestro caso, los experimentos se

llevaron a cabo en acetona para verificar la posible sustitución de ligantes MeCN. Los experimentos se hicieron usando 20 mg del complejo I, el cual fue irradiado en 1ml de acetona durante 30 min, tiempo en el cual se observó en electroquímica que el complejo fue convertido completamente. Así, transcurrido este tiempo se realizó la medida de su espectro de UV/Vis.

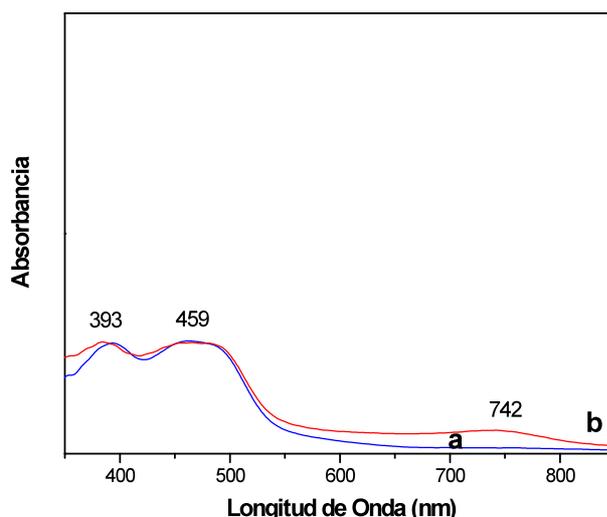


Figura 4.9. Espectro de UV/Visible del complejo I en acetona antes de irradiación (a, línea azul) y después de 30 min de irradiación (b, línea roja).

Después de que el complejo fue irradiado durante 30 min prácticamente no se observó ningún cambio en las señales a 393 nm y 459 nm. Éstas señales corresponden a la estructura original del complejo. Lo cual indicó que en 30 min de irradiación, casi todo el complejo permaneció sin un cambio notable. Resultado congruente con lo obtenido por RMN [Figura 4.6] y por voltamperometría cíclica [Figura 4.5]. Sin embargo, apareció una nueva señal de absorción a 742 nm [Figura 4.9]. Al respecto, se han estudiado estos sistemas con complejos similares, y se reportó que dicho cambio indica una posible formación de compuestos dimericos [101]. Por tal razón, en este caso se llegó a la misma conclusión.

4.3.2. Irradiación del complejo en acetona con sal.

Este experimento se realizó irradiando el complejo en presencia de sal ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$), para verificar la sustitución de ligantes. El complejo se irradió 30 min en acetona.

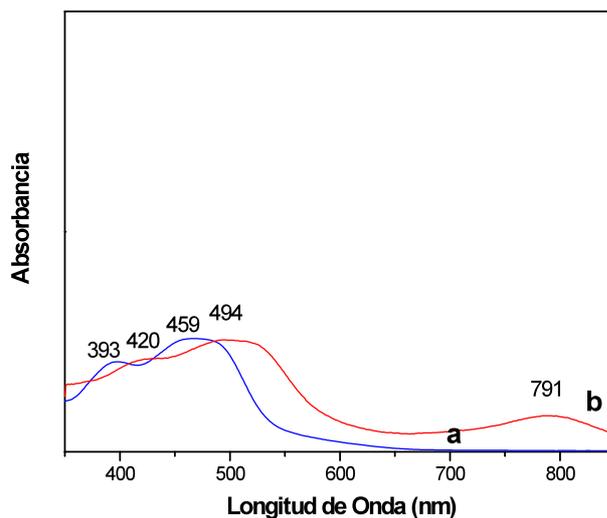


Figura 4.10. Espectro de UV/Visible del complejo I en acetona antes de irradiación (a, línea azul), después de 30 min de irradiación en presencia de la sal $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (b, línea roja).

En este caso, se encontró que el espectro de UV/Vis fue diferente con respecto a cuando se irradió sin la sal [Figura 4.9]. Cuando se irradió sin sal, prácticamente no se encontraron cambios en las señales originales (393 nm y 459 nm) [Figura 4.9]. Sin embargo, aquí se encontró que dichas señales se desplazaron a 420 nm y 494 nm respectivamente [Figura 4.10]. Este comportamiento indicó que ocurrió un cambio en la estructura del complejo. Se han estudiado estos sistemas con complejos similares, y se reportó que dicho cambio indica una coordinación del disolvente hacia el metal central [53]. Tomado esto en consideración, en este caso se llegó a la misma propuesta. Considerando los ligantes presentes en la estructura, se sabe que los ligantes más lábiles son los ligantes MeCN [53]; por lo tanto, se propuso que hay una sustitución de MeCN por el disolvente (acetona) como se observó en la sustitución en MeOH [53]. Así, en presencia de sal se observó un cambio notable en el espectro de UV/Vis, debido a que una mayor cantidad del complejo original I, fue convertida a la nueva especie con disolvente coordinado. Resultado que fue consistente con lo que se observó en voltamperometría [Figura 4.1]. No obstante, la señal de absorción a 742 nm [Figura 4.9] también se desplazó a 791 nm. Al respecto, lo que probablemente

ocurrió fue que debido a la inestabilidad de la nueva especie formada (en mayor cantidad), esta señal a 791 nm puede deberse a la formación de compuestos dimericos [101].

4.4. Propuesta de mecanismo de reacción.

Los datos obtenidos por RMN de ^1H y voltamperometría cíclica fueron consistentes, y nos condujo a proponer un mecanismo unificado de fotocatalisis, el cuál se muestra en el esquema 4.1.

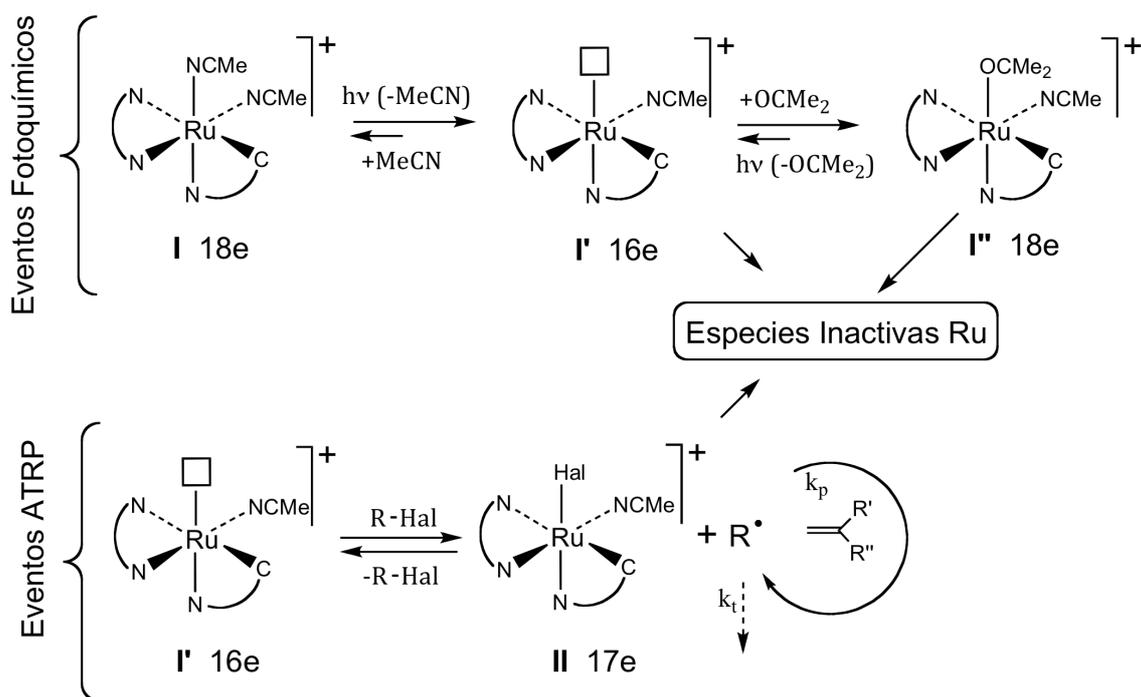
Es importante tener en mente que no ocurrió polimerización en ausencia de luz [Figura 3.16]. El mecanismo propuesto en el esquema 4.1 consiste de dos eventos importantes, es decir, eventos fotoquímicos los cuales resultaron en la generación de especies activas I' , y eventos de polimerización radicalica catalizada por el metal (ATRP). La combinación de ambos procesos promovió la polimerización controlada.

Los eventos fotoquímicos iniciaron con la generación de especies solvatadas I'' por intermediación de especies de 16 e I' , debido a que la fotosolvólisis de los complejos de Ru^{II} ocurrió vía un mecanismo disociativo, típico de sustituciones en complejos de metal de transición octaédricos [91]. Los resultados cristalográficos mostraron que, el enlace Ru-NCMe *trans*- al nitrógeno de la 2-fenilpiridina, es cerca del 10 % más largo que el *trans*- al nitrógeno de la phen [53]. Esto sugirió que el MeCN *trans*- a la 2-fenilpiridina, se disociaría preferiblemente en disolventes débilmente coordinantes. La disociación generó un intermediario reactivo de 16 electrones I' , el cual fácilmente coordinó acetona dando I'' [Esquema 4.1]. La conversión de I a I'' fue prácticamente irreversible dentro de la escala de tiempo explorada [53, 91]. Aunque la irradiación produjo prácticamente la completa transformación de I en I'' , estas últimas especies no pudieron ser registradas como verdaderos intermediarios, ya que la polimerización aún necesitó luz. Es por este motivo que asumimos que, la luz fue y es esencial para generar un intermediario de 16 electrones con sitios de coordinación libres, tal como I' a partir de I'' . Como se mostró en el Esquema 4.1, el complejo I' resultó de la disociación fotoinducida de acetona, debido a que fue el ligante más lábil coordinado al rutenio. Sin embargo, no se puede descartar una liberación de MeCN .

En cualquier caso, el intermediario generado de 16 e fue el primer paso para los eventos de polimerización radicalica vía transferencia de átomo. Debido a que tiene un sitio vacante donde puede entrar el halogenuro del iniciador, y producir un

complejo de I' e II. El control en la polimerización estuvo en gran medida determinado por la baja concentración del intermediario I'.

El mecanismo en el Esquema 4.1, también proporcionó una pista para el agotamiento de los catalizadores durante la polimerización. De acuerdo a los datos de RMN de ^1H , cerca del 35 % del complejo se perdió después de 6 h de polimerización. La acetona es un ligante débilmente coordinante, y por lo tanto I'' se puede reorganizar en especies catalíticamente inactivas, probablemente dímeros. Se han reportado complejos dimericos estables, para este y otros complejos de Ru^{II} [53,128,129], o sufrir procesos de degradación. En principio, los intermediarios I' y II también pueden descomponerse durante la polimerización, pero estas rutas no serían muy dominantes, porque tanto I' y II se produjeron en cantidades pequeñas. Por lo tanto, la pérdida no debió afectar la polimerización apreciablemente, porque sin embargo, la conversión fue alta. Esto también puede estar interrelacionado a favor de la hipótesis de I' como una verdadera especie catalítica, cuya concentración fue mantenida relativamente constante a través de un equilibrio dinámico con las especies solvatadas I''. El mecanismo propuesto explica también las polimerizaciones en DMF, considerando que ese disolvente puede coordinarse de manera similar a la acetona. Para el caso de las polimerizaciones hechas CH_2Cl_2 , éste es un disolvente que no se coordina como DMF o acetona. En este caso el disolvente en combinación con el complejo de rutenio produjo radicales libres de la misma forma que cualquier iniciador de halogenuro de alquilo (EBiB), y se produjo la polimerización.



Esquema 4.1. Mecanismo general de la polimerización catalizada por complejos ciclometalados fotolábiles de Ru^{II} en acetona para la formación de especies de rutenio catalíticamente activas.

Las reacciones no deseadas del complejo fueron inevitables con este método, pero su porcentaje puede ser disminuido, y por lo tanto, la eficiencia del catalizador puede ser aumentada. Por ejemplo, se puede usar algún aditivo como isopropóxido de aluminio.

4.5. Efecto de sal sobre la polimerización con luz visible.

Partiendo de los resultados encontrados en las irradiaciones del complejo cuando se usó la sal nBu_4NPF_6 se realizaron unos experimentos de polimerización de MMA usando una concentración de esa sal 20 veces mayor con respecto al complejo, $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EB/B}]_0/[\text{nBu}_4\text{NPF}_6]_0 = 200/1/1/20$. Bajo estas condiciones se observó que la reacción fue más rápida con respecto a las realizadas sin sal, alcanzando una conversión de hasta el 80 % en solamente 6 h (Tabla 4.1). Esta conversión fue mucho mayor comparada con la conversión del 47 % que normalmente se había logrado obtener en 6 h. Fue natural pensar que el aumento en la rapidez

de polimerización, se debió a un incremento en la concentración de especies activas formadas *in situ*; sin embargo, no se entiende completamente el proceso mediante el cual actúa la alta concentración salina del medio. Pero, como ya se mencionó antes, es probable que con la sal se aumente la constante dieléctrica del medio y eso acelere la conversión del complejo a la especie de menor potencial, promoviendo una mayor polimerización.

Tabla 4.1. Resultados de las reacciones de polimerización de MMA cuando se utilizó la sal $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$.

Sistema	Tiempo (h)	Conv. (%)	$M_{n,t} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n,\text{GPC}} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
1	6	80	16.2	19.1	1.55
2	6	20	4.2	7.3	1.63
3	6	---	---	---	---

Condiciones: (1) $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EB/B}]_0/[\text{nBu}_4\text{NPF}_6]_0 = 200/1/1/20$;
 (2) $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EB/B}]_0/[\text{nBu}_4\text{NPF}_6]_0 = 200/0.5/1/20$;
 (3) $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EB/B}]_0/[\text{nBu}_4\text{NPF}_6]_0 = 200/0.1/1/20$.
 Monómero/Acetona= 50% v/v.

Con base en las observaciones realizadas, se intentó disminuir más la concentración del complejo en esas reacciones para ver como afectaba, y el resultado fue que la conversión fue aproximadamente 20 % cuando el complejo se disminuyó a la mitad (0.5 mol), el MMA no polimerizó cuando se usó 10 veces menos complejo (0.002 M en lugar de 0.02 M). En cuanto al control, éste se afectó más que cuando no se usó sal. El mejor resultado se observó cuando se realizó el sistema $[\text{MMA}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EB/B}]_0/[\text{nBu}_4\text{NPF}_6]_0 = 200/1/1/20$. Hasta el momento no se comprende del todo como la concentración de sal acelera la polimerización. Sin embargo, estos experimentos previos dan la esperanza de poder ser usados para obtener mejores resultados, siempre y cuando sean optimizados.

Capítulo 5. Conclusiones.

Después de hacer el análisis de los resultados obtenidos, se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Se encontraron las condiciones adecuadas para realizar de forma exitosa la polimerización radicalica controlada/viviente de los tres monómeros vinílicos típicos, acrilato de butilo (AB), metacrilato de metilo (MMA) y estireno (St), usando los complejos de rutenio(II) bajo irradiación con luz visible a temperaturas bajas.
2. Los estudios cinéticos y análisis de grupos terminales confirmaron el mecanismo de polimerización por transferencia de átomo (ATRP).
3. La polimerización de AB fue más rápida y se alcanzó una conversión mayor al 90 % después de 6 h de irradiación a temperatura ambiente. MMA polimerizó más lento y se alcanzaron conversiones altas después de 12 h. St fue el monómero menos reactivo bajo de estas condiciones y para obtener una conversión moderada fue necesario subir la temperatura hasta 60 °C.
4. Se sintetizaron exitosamente dos copolímeros en bloque PMMA-*b*-PSt y PAB-*b*-PSt, utilizando diferentes estrategias: (1) empleando el macroiniciador en el caso de PMMA-*b*-PSt y (2) la síntesis directa sin separación agregando el segundo monómero al primer bloque (en el caso de PAB-*b*-PSt)
5. La copolimerización simultánea de la mezcla equimolar de AB y St ($f_{St} = 0.5$ y $f_{AB} = 0.5$) resultó en una reacción mucho más lenta que la homopolimerización de AB. Ambos monómeros se incorporaron en proporciones prácticamente iguales en la composición del copolímero y la composición fue independiente de la temperatura.
6. Las polimerizaciones dependieron completamente de la irradiación continua para poder llevarse a cabo de forma exitosa.

7. Se propuso un mecanismo reacción de la fotocatalisis basado en el comportamiento del complejo de rutenio en acetona bajo irradiación con luz visible, consistente con los resultados obtenidos en las fotopolimerizaciones.

PERSPECTIVAS

Al concluir con el presente trabajo de investigación y tomar en cuenta los resultados obtenidos, se tienen las siguientes perspectivas:

Como es sabido cada vez es más importante el problema energético, esto trae como consecuencia además de la búsqueda de nuevas fuentes de energía ahorrar más en lo posible. Es aquí donde entran los sistemas químicos eficientes, considerando en este caso a aquellos en los cuales sea posible la obtención de productos con buen rendimiento y bajo consumo energético. En nuestro caso utilizando un complejo de rutenio(II) e irradiación con luz visible, fue posible realizar con éxito las polimerizaciones de forma controlada de tres monómeros representativos de la familia vinílica y fue posible sintetizar varios copolímeros a temperaturas bajas. Por lo tanto, el uso de los sistemas fotocatalíticos desarrollados permite el ahorro de energía. Sin embargo, es deseable aumentar su eficiencia catalítica porque bajo de condiciones aplicadas ocurrieron reacciones laterales indeseables las cuales disminuyeron la eficiencia. Por eso es importante trabajar en la optimización de los sistemas catalíticos empleando diferentes disolventes, porque su función es primordial como estabilizante de la especie activa.

Particularmente es interesante utilizar estos sistemas fotocatalíticos para la polimerización de monómeros hidrofílicos o en sistemas acuosos.

Bibliografía.

1. a) Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Free Radical Polymerization*; Oxford: Elsevier, 1995; p.150, 250. b) Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G. in *Applied Polymer Science*; Craver, C. D., Carraher, C. E., Jr., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 2000; p.929.
2. Matyjaszewski, K. *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis, and applications*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996; p.768.
3. Szwarc, M. *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*; Interscience: New York, 1968; p.33.
4. Gilbert, R. G.; Hess, M.; Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Kratochvil, P.; Stepto, R. F. T. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *2*, 351–353.
5. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules.* **1995**, *28*, 7901-7910.
6. Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087-1097.
7. Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5689-5693.
8. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
9. Brandts, J. A. M.; van de Geijn, P.; van Faassen, E. E.; Boersma, J.; Van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 246-253.
10. Stump, M. A.; Haddleton, D. M.; McCamley, A.; Duncalf, D.; Segal, J. A.; Irvine, D. J. *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 508-509.
11. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420-2424.
12. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
13. Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 117-214.
14. Ivin, K. J.; Mol, J. C. In *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, 2nd Ed.; Academic Press: San Diego, 1997; p. 36.
15. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
16. Delaude, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Chem. Commun.* **2001**, 986-987.
17. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745.
18. Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963-5050.
19. Yoda, H.; Nakatami, K.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5595-5601.
20. Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270-2299.
21. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93-146.
22. Grishin, I. D.; Grishin, D. F. *Russian Chem. Rev.* **2008**, *77*, 633-648.
23. Wang, D.; Wurst, K.; Knolle, W.; Decker, U.; Prager, L.; Naumov, S.; Buchmeiser, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3267-3270.

24. Ben-Asuly, A.; Aharoni, A.; Diesendruck, C. E.; Vidavsky, Y.; Goldberg, I.; Straub, B. F.; Lemcoff, N. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 4652-4655.
25. Delaude, L.; Szypa, M.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749-756.
26. Karlen, T.; Ludi, A.; Mühlebach, A.; Bernhard, P.; Pharisa, C. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1665-1674.
27. Subbotina, I. R.; Shelimov, B. N.; Kazansky, V. B. *Kinet. Catal.* **1997**, *38*, 678-684.
28. Tarasov, A. L.; Shelimov, B. N.; Kazansky, V. B.; Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 219-228.
29. 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.
30. Gromada, J.; Spanswick, J.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 551-566.
31. Monge, S.; Darcos, V.; Haddleton, D. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6299-6308.
32. Quebatte, L.; Haas, M.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Nguyen, Q. T.; Severin, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1084-1088.
33. Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 538-540.
34. De Clercq, B.; Verpoort, F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8943-8947.
35. Zhang, H.; Schubert, U. S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4882-4894.
36. Wang, G.; Zhu, X.; Zhu, J.; Cheng, Z. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 483-489.
37. Qin, S.; Qin, D.; Qiu, K. *Chinese J. Polym. Sci.* **2001**, *19*, 441-445.
38. Kwak, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5180-5183.
39. Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Polym. Prepr.* **2005**, *49*, 230-231.
40. Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7359-7367.
41. Tasdelen, M. A.; Uygun, M.; Yagci, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 58-62.
42. Diaz Camacho, F.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A.; Alexandrova, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4193-4204.
43. Aguilar-Lugo, C.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A. D.; Cedillo Valverde, G.; Lopez Morales, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3814-3629.
44. Gonzalez Diaz, M. O.; Lopez Morales, S.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4562-4577.
45. Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1120-1132.

46. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5825-5829.
47. Braunecker, W. A.; Brown, W. C.; Morelli, B. C.; Tang, W.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8576-8585.
48. Motoyama, Y.; Hanada, S.; Shimamoto, K.; Nagashima, H. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2779-2788.
49. Motoyama, Y.; Hanada, S.; Niibayashi, S.; Shimamoto, K.; Takaoka, N.; Nagashima, H. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10216-10226.
50. O'Reilly, R. K.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2921-2928.
51. Ouchi, M.; Ito, M.; Kamemoto, S.; Sawamoto, M. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1358-1364.
52. Opstal, T.; Verpoort, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2876-2879.
53. Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R.; Estevez, H.; Toscano, R. A.; Hernandez, S.; Alexandrova, L.; Kurova, V. S.; Fischer, A.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1626-1634.
54. Challa, G. *Polymer Chemistry: An Introduction*, Ellis Horwood, **1993**; p. 50
55. Mcmurry, J. *Química Orgánica*, 6th. Ed.; Thomson, 2004; p.150.
56. Webster, O. W. *Science*. **1991**, *251*, 887-892.
57. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15445-15457.
58. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromol.* **1993**, *26*, 2987-2988.
59. a) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920; b) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929-5939.
60. Steenbock, M.; Klapper, M.; Müllen, K.; Bauer, C.; Hubrich, M. *Macromol.* **1998**, *31*, 5223-5228.
61. Chung, T. C.; Janvikul, W.; Lu, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 705-706.
62. Braun, D. *Macromol. Symp.* **1996**, *111*, 63-71.
63. Otsu, T. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2121-2136.
64. Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943-7944.
65. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.
66. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Wang, J. S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2093-2095.
67. Takagi, K.; Soyano, A.; Kwon, T. S.; Kunisada, H.; Yuki, Y. *Polym. Bull.* **1999**, *43*, 143-150.

68. Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Advances in Polymer Science*; Springer: Berlin, 2002; p.44.
69. Lewis, S. N.; Miller, J. J.; Winstein, S. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1478-1485.
70. Matyjaszewski, K. *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3095-3102.
71. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 895-903.
72. Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley Interscience, 2002; p. 529.
73. Le Grogneq, E.; Claverie, J.; Poli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9513-9524.
74. Stump, M. A.; Haddleton, D. M.; McCamley, A.; Duncalf, D.; Segal, J. A.; Irvine, D. J. *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 508-510.
75. Endo, K.; Yachi, A. *Polym. Bull.* **2001**, *46*, 363-369.
76. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507-4510.
77. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420-2424.
78. Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3665-3668.
79. Lecomte, P.; Drapier, I.; Dubois, P.; Teyssiè, P.; Jérôme, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631-7633.
80. Bednarek, M.; Biedron, T.; Kubisa, P. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 59-65.
81. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 895-903.
82. Otsu, T.; Tazaki, T.; Yoshioka, M. *Chem. Express* **1990**, *5*, 801-804.
83. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 901-915.
84. Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1070-1072.
85. del Río, I.; van Koten, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 361-364.
86. Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 538-540.
87. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6746-6751.
88. Ryabov, A. D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529-6532.
89. Gleria, M.; Minto, F.; Beggiato, G.; Bortolus, P. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 285-290.
90. Van Houten, J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853-4858.
91. Durham, B.; Walsh, J. L.; Carter, C. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 860-865.
92. Hoggard, P. E.; Porter, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1457-1463.

93. Ross, H. B.; Boldaji, M.; Rillema, D. P.; Blanton, C. B.; White, R. P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1013-1021.
94. (a) Ford, P. C.; Struermer D. H.; McDonald D. P. *J. Am Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6209-6211. (b) Ford, P. C.; Chaisson, D. A.; Stuermer, D. H. *Chem. Commun.* **1971**, 530-531.
95. Tfouni, E. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 281-305.
96. Silva, M.; Tfouni, E. *J. Photochem. Photobiol. A.* **1999**, *122*, 103-108.
97. Hintze, R. E.; Ford, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2664-2671.
98. Tanya N. Singh and Claudia Turro, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7260-7262.
99. Schoonover, J. R.; Ni, J.-F.; Roecker, L.; White, P.S.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5885-5892.
100. Weaver, T. R.; Meyer, T. J.; Adeyemi, S. A.; Brown, G. M.; Eckberg, R. P.; Hatfield, W. E.; Johnson, E. C.; Murray, R. W.; Untereker, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3039-3048.
101. Singh, T. Dissertation, The Ohio State University. Ohio, USA. **2006**.
102. Bennett, M. A.; Smith, A. K. *Dalton Trans.* **1974**, 233-241.
103. Pfeffer, M.; Fernandez, S.; Ritleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 2390-2394.
104. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C. *Structure Determination of Organic Compounds*, Tables of spectral data. 3th ed. Springer-Verlag, Berlin, **2000**.
105. 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.
106. Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9994-9995.
107. Delaude, L.; Delfosse, S.; Richel, A.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Chem. Commun.* **2003**, 1526-1527.
108. 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.
109. Tutusaus, O.; Delfosse, S.; Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F.; Nuñez, R.; Viñas, C.; Teixidor, F. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 941-945.
110. Richel, A.; Tutusaus, O.; Viñas, C.; Teixidor, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Polym. Prepr.* **2005**, *46*, 227-228.
111. Shold, D. M.; Rebbert, R. E. *J. Photochem.* **1978**, *9*, 499-517.
112. Pascual, S.; Coutin, B.; Tardi, M.; Polton, A.; Vairon, J.-P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1432-1437.

113. Alapi, T.; Van Craeynest, K.; Van Langenhoeve, H.; Dewulf, J.; Dombi, A. *Chemosphere* **2007**, *66*, 139-144.
114. Dursun, C.; Degirmenci, M.; Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. *Polymer* **2003**, *44*, 7389-7396.
115. Yamauchi, K.; Lizotte, J. R.; Long, T. E. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1083-1088.
116. (a) Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2249-2253; (b) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15445-15457; (c) Nagaki, A.; Kawamura, K.; Suga, S.; Ando, T.; Sawamoto, M.; Yoshida, J.-i. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14702 – 114703; (d) Bon, S. A. F.; Steward, A. G.; Haddleton, D. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2678-2686; (e) Delfosse, S.; Borguet, Y.; Delaude, L.; Demonceau, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 492-503; (f) Qin, D.-Q.; Qin, S.-H.; Qiu, K.-Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3464-3473.
117. Llauro-Darricades, M. F.; Pichot, C.; Gillot, J.; Rios, L. G.; Cruz, M. A. E.; Guzman, C. *Polymer* **1986**, *27*, 889-898.
118. Brar, A. S.; Sunitra; Satyanarayana, C. V. V. *Polym. J.* **1992**, *24*, 879-887.
119. Kaszás, G.; Földes-Bereznich, T.; Tüdös, F. *Eur. Polym. J.* **1984**, *20*, 395-398.
120. Dubé, M. A.; Penlidis, A.; O'Driscoll, K. F. *Chem. Eng. Sci.* **1990**, *45*, 2785-2792.
121. Fernández-García, M.; Fernández-Sanz, M.; López Madruga, E.; Fernández-Monreal, C. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 199-205.
122. Kostanski, L. K.; Hamielec, A. E. *Polymer* **1992**, *33*, 3706-3710.
123. Arehart, S. V.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2221-2231.
124. Chambard, G.; Klumperman, B. *ACS Symposium Series* **2000**, *768*, 197-210.
125. Chambard, G.; Klumperman, B. *Polym. Prepr.* **2002**, *43*, 9-10.
126. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
127. Loupy, A.; Tchoubar, B. *Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry*, 1st Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1992; p.77.
128. Jurss, J. W.; Concepcion, J. J.; Butler, J. M.; Omberg, K. M.; Baraldo, L. M.; Thompson, D. G.; Lebeau, E. L.; Hornstein, B.; Schoonover, J. R.; Jude, H.; Thompson, J. D.; Dattelbaum, D. M.; Rocha, R. C.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1345-1358.
129. Warren, J. T.; Chen, W.; Johnston, D. H.; Turro, C. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6187-6192.

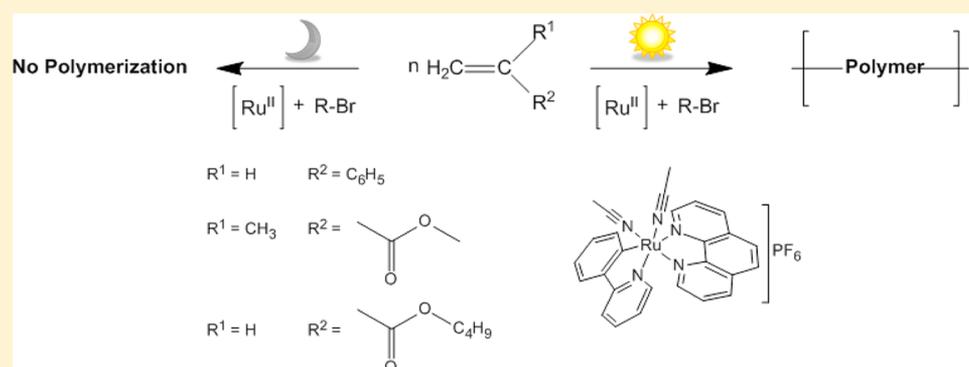
Light-Driven Living/Controlled Radical Polymerization of Hydrophobic Monomers Catalyzed by Ruthenium(II) Metalacycles

Nelson Vargas Alfredo,[†] Noel Espinosa Jalapa,[‡] Salvador Lopez Morales,[†] Alexander D. Ryabov,[§] Ronan Le Lagadec,^{*,‡} and Larissa Alexandrova^{*,†}

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

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

[§]Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, United States



ABSTRACT: A versatile photoactivated catalytic system based on a cyclometalated ruthenium(II) complex, composed of strongly coordinating bidentate and relatively labile ligands, in conjunction with a traditional alkyl bromide initiator, has been developed for living/controlled radical polymerization. Polymerizations of three typical hydrophobic monomers—methyl methacrylate (MMA), styrene (St), and *n*-butyl acrylate (BA)—proceeded to high conversions under visible light irradiation. The polymerization process was photoresponsive, i.e., took place only under irradiation and immediately stopped when the light was turned off. Block copolymers of MMA with St and BA with St, as well as statistical copolymer of BA and St, could also be conveniently prepared. ¹H NMR and electrochemical studies suggest a mechanism of the catalytic activation, which involves a photoinduced formation of the solvento 18-electron species *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)(acetone)]⁺ through the intermediacy of the 16-electron five-coordinated complex *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)]⁺ which is believed to be a crucial intermediate of the overall ATRP process.

INTRODUCTION

Remarkable progress in the development of catalytic systems for metal-catalyzed or atom transfer radical polymerization (ATRP) has been achieved since its discovery in 1995.^{1,2} The existing methodologies allow the synthesis of well-defined polymer structures of predictable molecular weights and narrow polydispersities using extremely low (ppm) concentrations of transition metal catalysts.^{3–7} Furthermore, newly developed catalysts permit living/controlled polymerizations of numerous functional and hydrophilic monomers,^{6–11} many of which were considered as problematic for this technique and whose controlled polymerization was hardly possible using initial version of the Ru^{II}- or Cu^I-based catalytic systems. A large variety of complexes of different transition metals as effective ATRP catalysts have been reported;^{6–11} however, development of new active and versatile catalysts is still a vigorous subject of study. Recently, photocatalysis has been attracting a great deal of attention because of environmental and energy resource

problems. Ruthenium compounds, particularly the Ru^{II} complexes, have been known for decades because of their extremely interesting light sensitivity. They still play a key role in the development of different aspects of photophysics and photochemistry.¹² On the other hand, Ru^{II} complexes are very extensively applied as catalysts in polymerization reactions such as metathesis^{13–15} and ATRP.^{6–11,16} Similarly, photoactivated metathesis polymerizations have been reported by various authors,^{15,17–20} with Ru^{II}-based complexes being used as precatalysts in most of the cases, but the polymerizations have also been observed with tungsten,²¹ molybdenum,²² and rhenium²³ complexes. The application of light-driven catalytic systems in ATRP has been very limited. Many of the reported highly effective ATRP catalysts were formed *in situ* using

Received: July 11, 2012

Revised: September 21, 2012

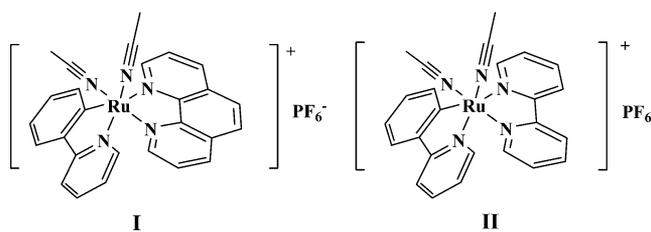
Published: October 8, 2012

thermally triggered precursors.^{3,24–30} An attempt of photo-activation of the dimeric $[\text{RuCl}_2(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{iPr}_3)_2]$ in atom transfer radical addition (ATRA), a reaction mechanistically very similar to ATRP, was made, but the procedure was not successful.²⁶ Although several papers on photo-ATRP have been published, UV irradiation was used for cleavage of a special photosensitive initiator or photoiniferter (dithiocarbamate) but not for activation of the metal catalysts.^{31,32} We have found only one successful example of a light-driven catalytic system in ATRP with alkyl halide (iodide) initiator,^{33,34} where the dinuclear manganese carbonyl complex, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, underwent photochemical homolysis to generate highly reactive catalytic species, which was able to mediate polymerizations of various vinyl monomers under very mild conditions with good control. Although the authors proposed that the manganese complex served as a simple radical generator and the polymerization was controlled by a degenerative iodine transfer, the possibility of operation by the ATRP mechanism cannot be discarded. During the preparation of this article a paper was published which reported the photoinduced ATRP of MMA based on the photogeneration of a Cu^{I} active catalyst from a much more stable Cu^{II} complex³⁵ using an alkyl halide as the initiator. It was reported that the polymerization proceeded with good control and did not require the use of any reducing additives.

Recently, ATRP of different vinyl monomers catalyzed by cyclometalated Ru^{II} complexes has been reported by our group.^{36–38} In contrast to the majority of the ruthenium catalysts applied,^{11,16,39} these complexes are cationic 18-electron, octahedral, chloride- and phosphine-free compounds. They demonstrated surprisingly high activity in the polymerizations though they were coordinatively saturated structures with relatively strongly bound ligands. Application of such coordinatively saturated complexes in ATRP can be both advantageous and disadvantageous in comparison with coordinatively unsaturated or easily labile compounds. The activity of the catalyst is directly related to the ability to incorporate halogen atom from the initiator (normally an alkyl halide). A vacant site within the coordination sphere makes unsaturated complexes catalytically more active because no ligand elimination is needed.^{40–44} However, unsaturated complexes are often less stable and therefore more difficult to handle. A successful strategy may be a certain combination of strongly coordinating and labile ligands that facilitates the formation of the appropriate highly active catalyst *in situ* from a stable precursor.^{26,27,45,46} The use of UV–vis light for activating precatalyst is in many ways better than a thermal activation. Usually, photochemical reactions occur at low temperatures; they are energetically efficient and more selective than thermally initiated processes.

Within the series of cyclometalated Ru^{II} compounds synthesized by our group, photosensitive complexes have also been described.⁴⁷ These are ruthenacycles of 2-phenylpyridine, bearing one chelate, 1,10-phenanthroline (phen) or 2,2'-bipyridine (bpy), and two *cis*-coordinated MeCN ligands of general formula $\text{cis-}[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{LL})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, where LL = phen (I) or bpy (II) (see Scheme 1 for the structures). The complexes are thermally very stable in the solid state and in solution, but irradiation with visible light in methanol led to substitution of MeCN ligands by MeOH within a few minutes and generation of species with a much lower reduction potential. Thus, these photosensitive complexes readily produce novel compounds of higher reduction

Scheme 1. Structures of the Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes I and II



power which may be very active catalysts in ATRP. In this paper, we focus on one of such complexes, *cis*- $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (I), as a phototriggered precatalyst for controlled/living radical polymerization of various hydrophobic monomers.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. All reagents were purchased from Aldrich Chemical Co. The monomers MMA, St, and BA were washed with NaOH solution 10% (w/v), passed through a column filled with neutral alumina, and distilled under reduced pressure. Acetone (99.9+%), methyl ethyl ketone (MEK) (99.9+%), and dichloromethane (99.9%) were distilled prior use; *N,N*-dimethylformamide (DMF) (HPLC grade), toluene (99.9%), THF (HPLC grade), and ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB) (98%) were used as received.

Synthesis of Ru Complexes. The complexes *cis*- $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (I) and *cis*- $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{bpy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ (II) were prepared according to the literature.⁴⁷

Polymerization Procedure under Visible Light Irradiation. The polymerizations were carried out in an argon atmosphere in 15 mL Schlenk glass tubes provided with stir bars, under irradiation from Cole-Parmer DC-Regulated Fiber Optic Illuminator System with a high-intensity bulb of 150 W (λ from 400 to 900 nm) and self-supporting flexible gooseneck light pipes with lens to provide a well-defined illumination. The distance between the reaction tube and the light source was kept at 2.5 cm. All polymerizations were performed in solution (monomer/solvent 50% v/v) with EBiB as an initiator. The initial molar ratio of $[\text{monomer}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0 = 200/1/1$ was used in the majority of the procedures. A typical example for MMA polymerization with precatalyst I is given below. I (31.7 mg, 0.048 mmol) was added to a Schlenk tube under constant flow of argon, and then MMA (1.0 mL, 9.578 mmol), acetone (1.0 mL, 13.619 mmol), and *n*-decane (0.10 mL) were introduced using a syringe; the mixture was degassed by three freeze–pump–thaw cycles. At the end EBiB (0.007 mL, 0.048 mmol) was added, and the tube was exposed to irradiation from the lamp. Samples were taken periodically using a N_2 -purged syringe, then mixed with THF, passed through a column filled with Florisil (diameter = 13 mm, $h = 25$ mm) to remove the catalyst, and analyzed by GPC.

The polymerization of St was carried out in a similar way, but MEK was used instead of acetone, and the reaction tube was placed in a thermostatic quartz water bath at 60 °C.

Synthesis of Copolymers. Block Copolymer of PMMA with PSt. MMA was first photopolymerized with I and EBiB in acetone under conditions described above for the homopolymerization. The irradiation was turned off after 0.5 h (7% conversion), and the polymer was purified and characterized by GPC ($M_n = 3300$ and PDI = 1.50). Then, thus-obtained PMMA (94 mg, 0.028 mmol) was employed as macroinitiator in the polymerization of St (0.6 mL, 5.70 mmol) with I (18.90 mg, 0.028 mmol) in MEK (0.6 mL, 6.70 mmol) under irradiation using the following conditions: $[\text{St}]_0/[\text{PMMA}]_0/[\text{I}]_0 = 200/1/1$; St/MEK 50% v/v; 60 °C, Ar, *n*-decane (0.06 mL). The irradiation was turned off after 8 h. Conversion was determined by the GC method. The polymer was purified from the catalyst as above and analyzed by GPC and ^1H NMR.

Table 1. Thermopolymerizations Mediated by I and II in Toluene^a

monomer	Cat.	T (°C)	time (h)	conv (%)	M _{n,GPC} × 10 ⁻³	M _{n,th} × 10 ⁻³	PDI
St	I	100	6	72	15.9	14.4	1.22
MMA	I	80	6	68	11.4	13.8	1.24
	II	80	6	55	8.9	11.2	1.33

^aConditions: [monomer]₀/[Ru^{II}]₀/[EBiB]₀ = 200/1/1; monomer/toluene = 50% v/v.

Block Copolymer of PBA with PSt. BA (0.8 mL, 5.461 mmol) was photopolymerized at room temperature with I (18.8 mg, 0.027 mmol) and EBiB (0.004 mL, 0.027 mmol), under conditions analogous to those described for the homopolymerization of MMA, but in MEK (0.8 mL, 8.93 mmol) instead of acetone. The light was turned off after 8 h, and samples for GC and GPC analysis were taken using a N₂-purged syringe. According to GC analysis, conversion of 90% was achieved, and no traces of EBiB were detected. GPC showed bimodal MWD for the synthesized PBA with the principal peak from lower molecular fraction (M_n = 32 300 and PDI = 1.60) and the secondary one of very high molecular weight (M_n ≈ 3 × 10⁶). Then, the previously degassed St (0.6 mL, 5.461 mmol) and solution of I (8.0 mg, 0.012 mmol) in MEK (0.6 mL, 6.697 mmol) were added to the polymerized BA solution. The reaction mixture was placed in a water quartz bath at 60 °C and exposed to the irradiation for another 14 h. The polymer was purified and analyzed by GPC and ¹H NMR techniques. Conversion of ~45% was achieved during the second polymerization of St. Composition of St–BA copolymer was obtained from GC data and compared with composition measured directly by ¹H NMR according to the relationship

$$F_{\text{St}} = \frac{2I(-C_6H_5)}{2I(-C_6H_5) + 5I(-CO_2CH_2-)}$$

Simultaneous Copolymerization of BA and St. The procedure was very similar to that for the homopolymerization with precatalyst I (24.1 mg, 0.036 mmol) and EBiB (0.005 mL, 0.036 mmol), the only difference being the mixture of two monomers, BA (0.8 mL, 5.46 mmol) and St (0.6 mL, 5.46 mM), was introduced into the Schlenk tube from the start. MEK (1.4 mL, 15.63 mmol) was used as a solvent (monomer feed/MEK = 50% v/v) and *n*-decane (0.14 mL) as an internal standard. Thus, the initial monomer feed composition was equimolar ($f_{\text{St}} = 0.5$; $f_{\text{BA}} = 0.5$) and the initial molar ratio of [monomer feed]₀/[I]₀ was equal to 300/1 or [BA]₀/[St]₀/[EBiB]₀/[I]₀ = 150/150/1/1. The polymerization mixture was irradiated for 10 h at room temperature. Total conversion determined on disappearance of both monomers was 24%. The obtained copolymer was purified the same way as described above and characterized by GPC and ¹H and ¹³C NMR. The experiment was repeated using the same initial composition with irradiation performed at 60° using preheated water quartz bath.

Characterization. Monomer conversions were determined from the concentration of residual monomers by gas chromatography (GC), using a Shimadzu GC-2010 gas chromatograph equipped with one capillary column RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm i.d., and 0.5 lmdf). *n*-Decane as an internal standard was added in every polymerization in a proportion of ~10% to the monomer (v/v). Analysis conditions: injector temperature, 220 °C; temperature program, 4 min 40 °C, 15 °C/min until 220 °C, 2 min 220 °C.

The molecular weight and the molecular weight distributions of the polymers were determined by GPC chromatography on a Waters 2695 ALLIANCE separation module apparatus equipped with two HSP gel columns (HR MBL molecular weight range from 5 × 10² to 7 × 10⁵ and MB-B from 10³ to 4 × 10⁶) 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 PMMA standards were utilized for the GPC calibrations.

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 measure-

ment, the working electrode was polished with a diamond paste and rinsed with acetone and distilled water.

NMR spectra were obtained on a Bruker Avance 400 MHz spectrometer.

RESULTS AND DISCUSSION

General Observations. Both complexes, I and II, mediated radical polymerizations of St and MMA in toluene at 100 and 80 °C, respectively, with EBiB as an initiator. The main data of these polymerizations are given in Table 1.

Using the initial molar ratios of [monomer]₀/[Ru^{II}]₀/[EBiB]₀ = 200/1/1, the polymerizations were fast and reasonably controlled; i.e., the molecular weights grew proportionally to the conversion and were close to the calculated values assuming that one polymer chain was generated by one molecule of the initiator. The polydispersities (PDIs) were also quite narrow, particularly for PSt. The polymerizations catalyzed by I were faster, and the polymers of narrower PDIs were obtained.

The complexes are coordinatively saturated, and therefore, the dissociation of one of the ligands for their activation is required as it has been shown for other 18-electron ruthenium compounds.^{26,27,45} Dissociation of one MeCN ligand is the most likely way of the activation. MeCN is more weakly bound than phen, and a signal from free MeCN was detected by ¹H NMR spectroscopy during polymerization.³⁸ The interval of 110–80 °C is a commonly employed temperature range for the saturated ruthenium complexes with relatively strongly bound ligands in ATRP of hydrophobic monomers.^{27,28,36,37,40,45,46,48} The polymerizations catalyzed by coordinatively unsaturated complexes or complexes with extremely labile ligands occur at lower temperatures.^{26,41,42}

Resistant to thermo-substitution, compounds I and II undergo readily photo-substitution under mild irradiation by visible light. The photosolvolytic of MeCN ligands occurs within several minutes in MeOH generating species of much lower reduction potential. Interestingly, the potential decreased by up to 800 mV (from 575 to –230 mV vs Ag/AgCl) for the complex I with the phen ligand because of the complete photosolvolytic of both MeCN ligands. The primary photoproduct of the bpy complex, II, was monosubstituted [Ru^{II}(*o*-C₆H₄-2-py)(bpy)(MeCN)(MeOH)]⁺ species, and the drop in the reduction potential was less drastic: ca. 300 mV (from 578 to 270 mV vs Ag/AgCl). In contrast to Cu catalysts,^{3,5,41} the activity of 18-electron ruthenium complexes in ATRP did not depend directly on their reducing power but was rather determined by the lability of ligands.^{37,40,45,48–50} Remarkably, both the reducing power and lability of I and II can be simultaneously modified. A dramatic drop in the reduction potential was accompanied by the exchange of MeCN for much more labile MeOH ligand, and thus very active species were produced. The goal of the present study was to use the photolability of the MeCN ligands in order to form *in situ* active species which would be able to mediate living/controlled polymerization under mild conditions.

However, methanol cannot be used as solvent in the polymerization of hydrophobic monomers. Because of the low solubility at room temperature of the charged complexes in the majority of nonpolar organic solvents, polymerizations in toluene, anisole, or in the bulk were not good options either. At ambient temperature the complexes are well soluble in ketones, methylene chloride, and DMF which can be used as solvents in the polymerizations.

Thus, the polymerization of MMA with the initial molar ratio of $[MMA]_0/[Ru^{II}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ was attempted in these solvents (50% v/v) under visible light irradiation at room temperature. Careful measurements of the temperature in the reaction vessel showed that the reaction mixture was slightly heated to 33–35 °C upon irradiation. The data after 7 h of irradiation are presented in Table 2.

Table 2. Polymerization of MMA Mediated by I and II in Different Solvents under Visible Light Irradiation at Room Temperature^a

solvent	Cat.	conv (%)	$M_{n,th} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	PDI
acetone	I	47	9.6	16.0	1.39
	II	26	5.4	9.2	1.46
dichloromethane	I	42	8.6	7.5	1.48
	II	30	6.2	5.1	1.46
DMF	I	24	4.9	5.4	1.68
	II	16	3.4	4.3	1.72

^aConditions: $[MMA]_0/[Ru^{II}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$; MMA/solvent = 50% v/v; data taken after 7 h of irradiation.

The polymerization did proceed in all these solvents under homogeneous conditions and was faster in acetone and CH_2Cl_2 than in DMF, achieving conversion of more than 40% in 7 h. The polymer of higher molecular weight was obtained in acetone. Again, as in the thermopolymerization, complex I was more active and allowed a better control than II; all further experiments were conducted with precatalyst I.

The polymerization did not proceed without irradiation (“dark” conditions) even in refluxing acetone. Importantly, the polymerization did not occur under postirradiation conditions either, i.e., when the reaction was first irradiated for 0.5 h (7% conversion) and then kept at 40 °C for 8 h without irradiation; the polymerization stopped at 7% conversion and did not progress further. Thus, continuous irradiation is absolutely essential for the polymerization, and this makes the system mechanistically challenging because the light is needed not only for a single event formation of an active coordinatively unsaturated species but probably for its permanent generation.

The radical mechanism was verified by the radical scavenger methodology. In order to avoid strong absorption in the region where the complex absorbs, 1.1 equiv of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) was used instead of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO), which was used for this purpose in the thermo-polymerizations. The polymerization did not take place in the presence of the radical scavenger. Additionally, change of color from dark blue was noted, meaning free radical trapping by DPPH. It is worth noting that the polymerizations in acetone and DMF did not proceed in the presence of Ru complex and absence of EBiB and vice versa, but it was not the case in CH_2Cl_2 . The polymerizations in this solvent proceeded at the same rate both in the presence and in the absence of EBiB. No photopolymerization occurred without precatalyst I

in the reaction mixture. Chlorinated solvents are known to undergo decomposition upon UV irradiation generating chlorine atom and carbon-centered radicals,^{51,52} but under irradiation by visible light the photolysis is very slow and, for example, CH_2Cl_2 may be used as a solvent in photopolymerizations under these conditions without causing noticeable side effects.⁵³ In our case ruthenium species generated by light may interact with CH_2Cl_2 in the same way as with an alkyl halide initiator, i.e., via an oxidative addition reaction producing initiating radicals. Since the polymerization in DMF was slow and afforded polymer of broad MWD in agreement with other ATRP reported in this solvent,⁵⁴ acetone was the solvent of choice.

Homopolymerizations of MMA, St, and BA. Semi-logarithmic kinetic plots of the photopolymerization of MMA and evolution of the molecular weight characteristics with conversion together with the corresponding GPC traces are shown in Figures 1 and 2, respectively.

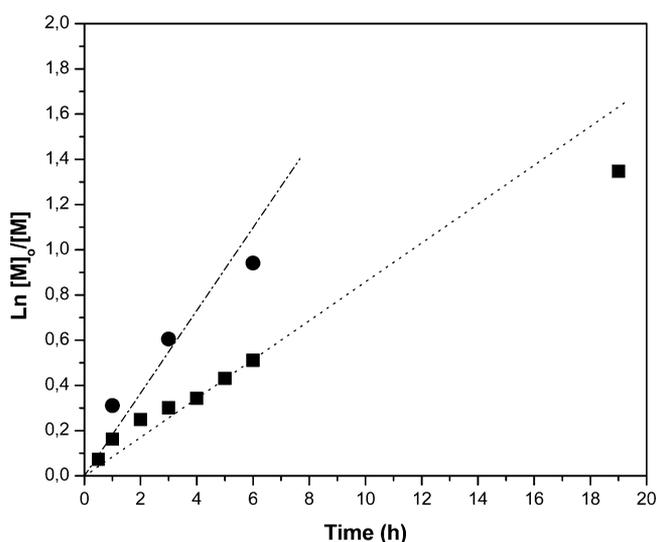


Figure 1. Kinetic plots for the EBiB initiated polymerization of MMA in acetone (MMA/acetone 50% v/v) with I under visible light irradiation at room temperature; $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ (■) and $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/2$ (●).

The kinetics may be approximated by a straight line passing through the origin, with a minor deviation from linearity at the beginning, which indicates a constant concentration of active species during the major time of the polymerization. The molecular weights increased linearly with the monomer conversion although remained higher than the values calculated based on 100% initiator efficiency (dashed line in Figure 2). Broad from the start, PDIs became narrower with conversion reaching values of 1.22. The total conversion of 74% was achieved after 19 h of irradiation. When the concentration of the initiator was increased 2-fold, the polymerization accelerated and PMMA of approximately twice lower molecular weight was obtained.

Two other typical monomers, BA and St, were also polymerized under the same conditions. The kinetic plots and evolution of the molecular weights for these polymerizations are presented in Figures 3 and 4, respectively.

In general, the photopolymerization of BA was much faster than that of MMA, achieving 91% conversion in 8 h, while St polymerized very slowly, resulting in only 6% conversion within

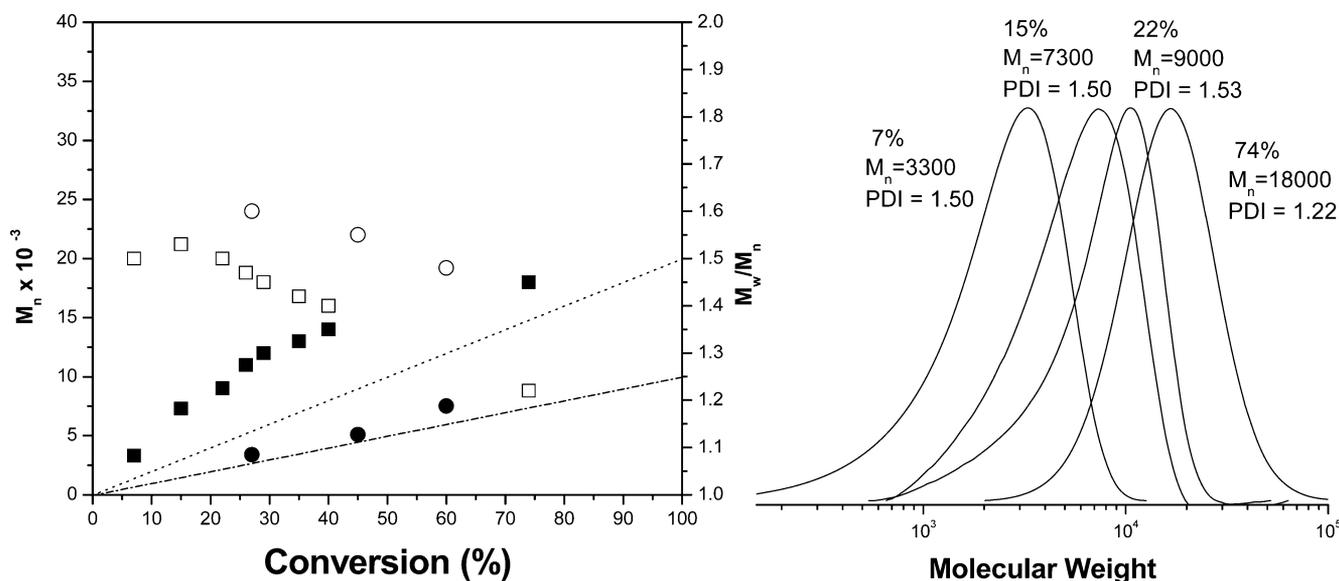


Figure 2. $M_{n,GPC}$, PDIs, and GPC traces of PMMA obtained with I and EBiB in acetone (MMA/acetone 50% v/v) under visible light irradiation at room temperature; $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ (■, $M_{n,GPC}$; □, PDI) and $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/2$ (●, $M_{n,GPC}$; ○, PDI). Dashed and dot-dashed lines are shown for theoretical M_n calculated for $[MMA]_0/[EBiB]_0 = 200/1$ and $200/2$, respectively.

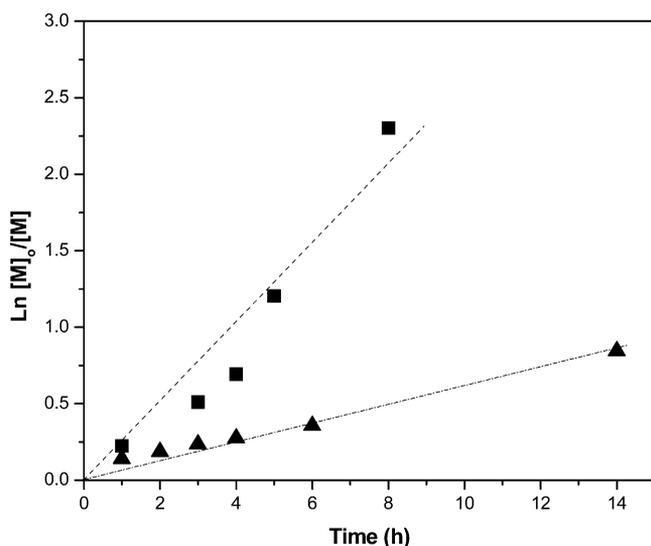


Figure 3. Kinetic plots of the EBiB initiated polymerizations of BA (■) in acetone at room temperature and St (▲) in MEK at 60 °C with I under visible light irradiation. Conditions: $[\text{monomer}]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$; monomer/solvent 50% v/v.

the same period of time. In order to accelerate the St polymerization, the reaction mixture was heated to 60 °C and MEK was used instead of acetone. The conversions of 30% and 56% were obtained in 8 and 14 h, respectively, under continuous irradiation.

Again, no polymerization of St was observed under “dark” conditions, i.e., when the mixture was irradiated for 30 min and then immersed in a bath thermostatted at 70 °C for 12 h without irradiation. The GPC data showed that the molecular weights of both homopolymers, PSt and PBA, obtained in the photoprocesses were gradually shifted to higher values with conversion. PDIs also narrowed with conversion for PSt at least within 8 h of irradiation time. The polymerization of BA gave the polymer with the highest PDIs and besides revealed a bimodal distribution with a principal relatively narrow peak of

lower molecular weight and a much broader secondary one of very high molecular weight ($M_n \approx 3 \times 10^6$). Relative intensity of the secondary peak developed progressively with conversion as seen from the GPC profiles obtained at different time of the polymerization (Figure 4). The distribution was practically monomodal after 1 h of irradiation, and then the higher molecular weight fraction appeared as a shoulder and finally as a secondary peak after 6 h of irradiation. Only $M_{n,GPC}$ of the low molecular weight fraction from GPC profiles of PBA were taken into account for plotting vs conversion in Figure 4. The increment in polydispersity index with conversion for PBA was rather due to the secondary peak. It is also possible that some acceleration observed in the polymerization of BA (Figure 3) is caused by development of this secondary polymerization. It is important to note that in contrast to the two other monomers, MMA and St, BA may be photopolymerized in the presence of the Ru complex without any initiator. Using the same catalyst concentration ratio as in other polymerizations, i.e., $[BA]_0/[I]_0 = 200/1$, PBA of very high molecular weight with ~10% conversion was formed in 8 h. Its GPC curve corresponded well to the high molecular weight secondary peak presented in the GPC traces of PBA synthesized with EBiB (see Figure 4, dashed line in GPC traces of PBA). The ^1H NMR spectrum of this high molecular weight PBA did not reveal any difference in comparison with the spectrum of PBA obtained by free radical process.⁵⁵ The presence of 1 equiv of DPPH inhibited this polymerization as well. We did not investigate this process in detail, but this is a clear indication of two mechanisms operating in the polymerization. It is probable that both have a radical nature, but at this time we are unable to explain how the complex may generate a radical process in the absence of the alkyl halide. Bimodal GPC profiles in the radical polymerization of BA catalyzed by very active Ru^{II} half-sandwich complexes have previously been described in the literature, but no explanation of this fact was provided.^{26,49} Thus, the observed behavior of BA is not only characteristic for our system; it may be general for the polymerizations catalyzed by certain Ru^{II} compounds, and its complete study is beyond the scope of this article. On the other hand, the secondary BA polymerization is

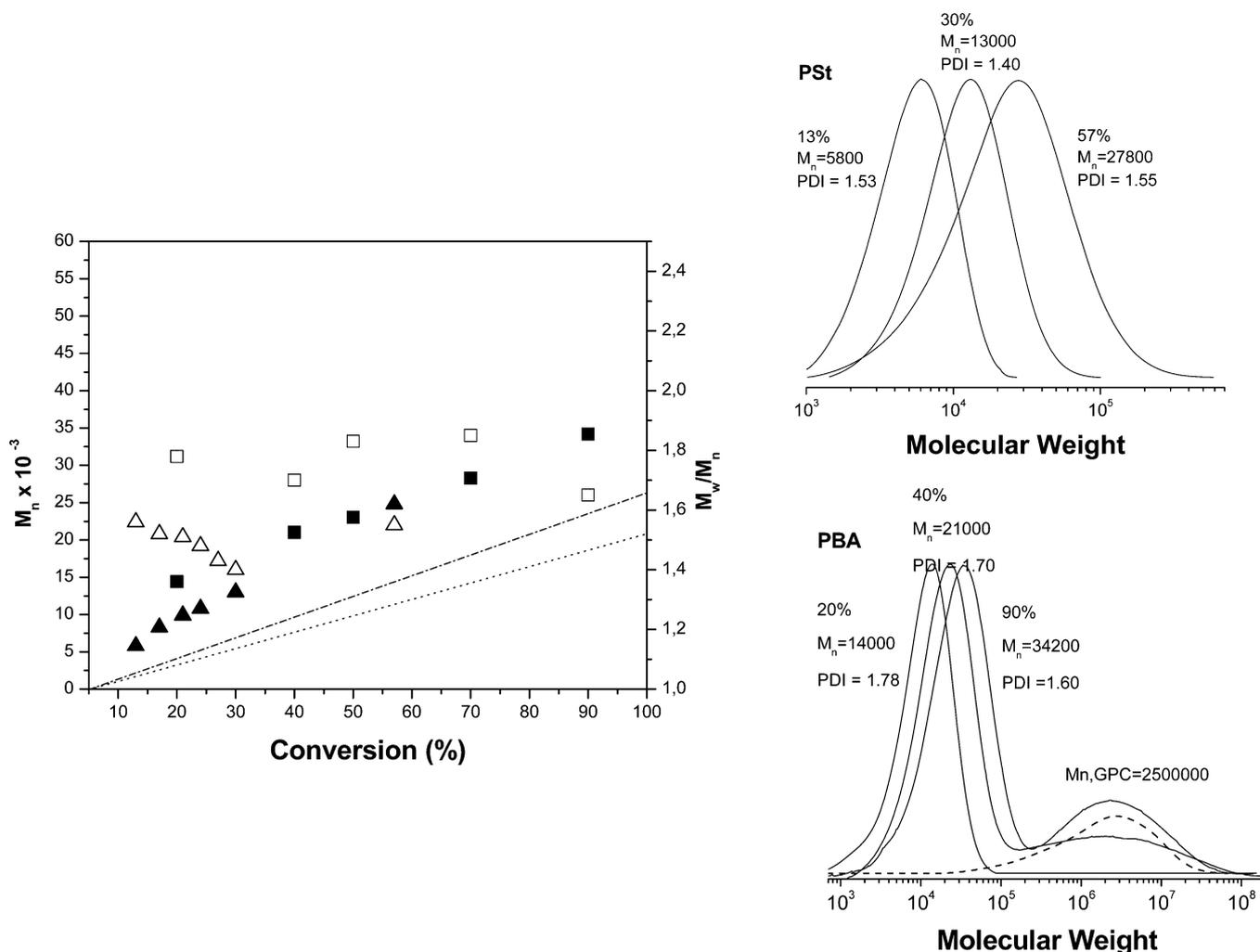


Figure 4. $M_{n,GPC}$, PDIs, and GPC traces of PBA (■, $M_{n,GPC}$; □, PDI) and PSt (▲, $M_{n,GPC}$; △, PDI) obtained with I and EBiB under visible light irradiation. Conditions: $[\text{monomer}]_0/[\text{I}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$; monomer/solvent 50% v/v; acetone, room temperature for PBA and MEK, 60 °C for PSt. Dashed and dot-dashed lines show theoretical M_n for PBA and PSt, respectively. GPC curve for PBA obtained in the absence of EBiB with pure I ($[\text{BA}]_0/[\text{I}]_0 = 200/1$) in acetone (BA/acetone 50% v/v) at room temperature under visible light irradiation is given by dashed line within PBA GPC traces.

very slow when compared to the primary process under the investigated conditions used.

End-Group Analysis. The end-group analysis of the polymers was one of the principal methods for confirmation of the mechanism and evaluation of the degree of “livingness”. The use of ^1H NMR to identify and quantify the end groups in PMMA obtained by ATRP is well-documented.^{29,56} The ^1H NMR spectrum of PMMA ($M_{n,GPC} = 3800$) obtained with I and EBiB after 35 min of visible light irradiation is shown in Figure 5. The spectrum is very similar to the previously reported data.^{29,56} As well as the principal signals from the main-chain protons of PMMA (a, b, and c in Figure 5), we can also see small signals from the methylene protons of the ethyl ester group at the α -end at 4.10 ppm (e) and from the methoxy protons adjacent to the bromine atom at the ω -end at 3.75 ppm (d) on the shoulder of the peak of the main-chain methyl ester protons (c). The M_n calculated from the ratio of integral intensities of the main chain peak to the α -end signal ($2c/3e$) gave ~ 3600 , which was in quite good agreement with that obtained from GPC. This result indicates that the polymerization proceeded through the activation of the EBiB C–Br bond to attach the ethyl ester at the α -end. However, the area

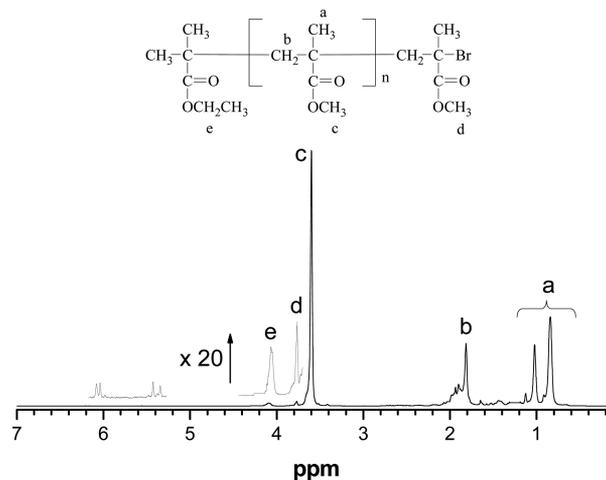


Figure 5. ^1H NMR spectrum in CDCl_3 of PMMA synthesized under visible light irradiation at room temperature with precatalyst I and EBiB.

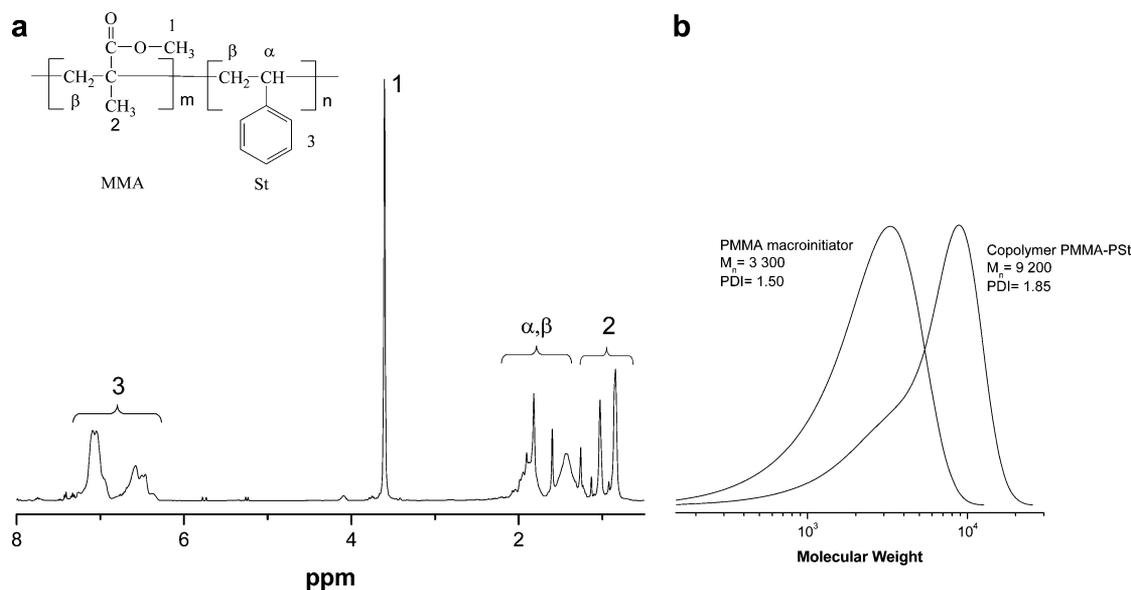


Figure 6. (a) ^1H NMR spectrum in CD_3Cl of PMMA-*b*-PSt obtained with **I** under visible light irradiation. (b) GPC traces of PMMA-macroinitiator and PMMA-*b*-PSt.

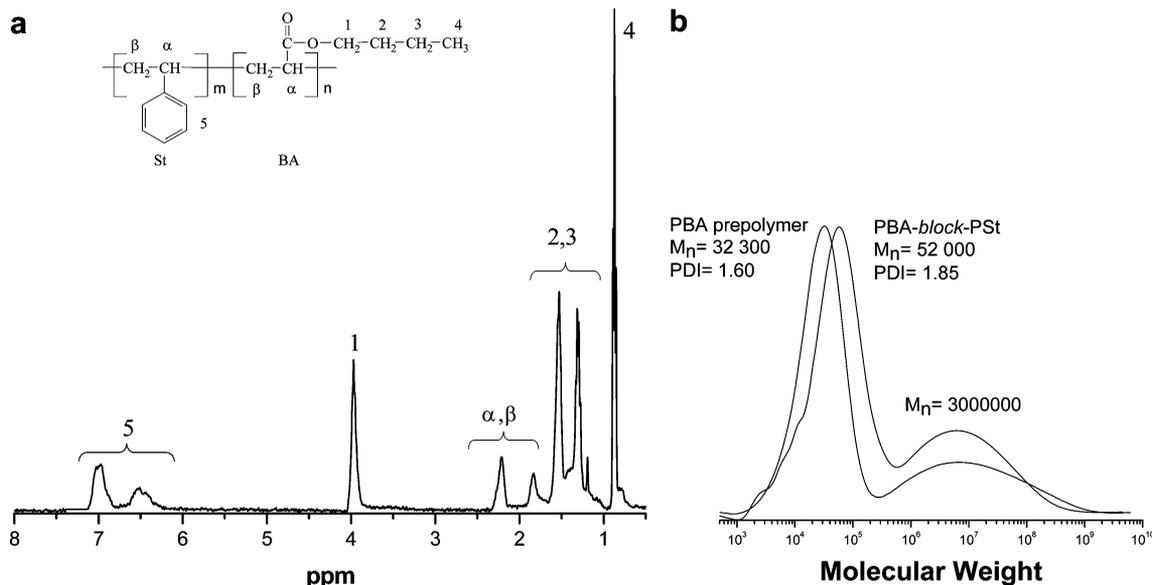


Figure 7. (a) ^1H NMR spectrum in CDCl_3 of PBA-*b*-PSt copolymer. (b) GPC traces of prepolymer of BA and PBA-*b*-PSt.

ratio between the α - and ω -end signals (e/d) was 2:2.5 instead of the expected values of 2:3. Additionally, very small signals at 5.44 and 6.11 ppm, assigned to the terminal olefinic methylene protons of unsaturated chain ends, are probably due to disproportionation. In conclusion, some irreversible termination reactions also occurred in the system under the investigated conditions.

Synthesis of Block Copolymers. The living nature of the photopolymerization was further verified by the synthesis of block copolymers, PMMA-*b*-PSt and PBA-*b*-PSt. Details of these syntheses are given in the Experimental Section. The copolymer of PMMA-*b*-PSt was synthesized under visible light irradiation using the PMMA-macroinitiator approach. First, PMMA of $M_n = 3300$ and $\text{PDI} = 1.50$ was synthesized under the conditions described for the homopolymerization of MMA. The reaction was stopped after 25 min of irradiation (7% conversion), and the polymer was purified from the catalyst and

dried in vacuum. Then it was employed as an initiator instead of EB*i*B in the photopolymerization of St. The conditions of this second polymerization were very similar to those for the homopolymerization of St:MEK as a solvent (St/MEK = 50% v/v), 60 °C under visible light irradiation, $[\text{St}]_0/[\text{I}]_0/[\text{PMMA}]_0 \approx 200/1/1$. The reaction was stopped after 8 h (10% conversion); the polymer was purified from the catalyst, dried, and characterized by ^1H NMR and GPC. The results are depicted in Figure 6.

The characteristic signals from both PMMA and PSt are present in the NMR spectrum (Figure 5a). The molar fractions of $F_{\text{PSt}} = 0.54$ and $F_{\text{PMMA}} = 0.46$ were determined from the integration of the signals of PSt in the aromatic region ca. 6.4–7.1 ppm (5 protons) and the PMMA singlet at 3.6 ppm (3 protons from the methoxy group). An increase in the molecular weights from 3300 to 9100 after the second St polymerization was measured by GPC calibrated by PMMA standard, which

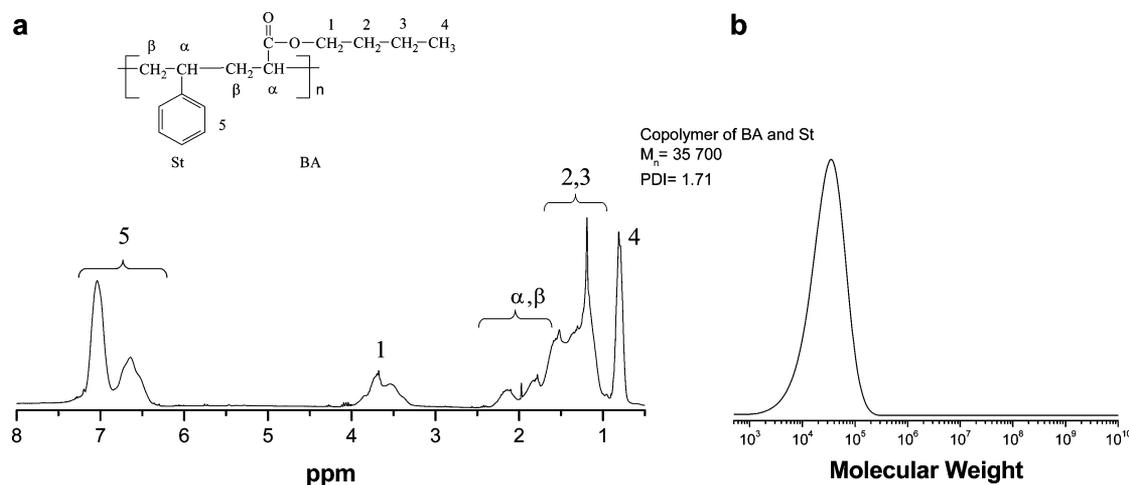


Figure 8. (a) ^1H NMR spectrum in CDCl_3 of copolymer of St and BA obtained by simultaneous polymerization under visible light irradiation at room temperature and (b) GPC traces of the copolymer.

generally gives about 30% higher molecular weight for PSt. Taking this into consideration, the GPC determined growth in the molecular weights agreed well with amount of St units in the copolymer obtained from the NMR data. The GPC curve of the copolymer revealed some asymmetry because of a tail from the PMMA dead chains, but the majority of the PMMA chains were successfully extended by St units. The occurrence of the irreversible terminal reactions during the photopolymerization of MMA was also deduced from the end-group analysis.

The sequential block copolymerization of BA and St was also examined. Since BA can be polymerized quantitatively within a short irradiation time, its copolymerization was performed without separation of the first PBA block. For this, BA was irradiated for 8 h in MEK at room temperature and after its nearly complete consumption (90% conversion, $M_n = 32\,300$, and $\text{PDI} = 1.60$) a fresh feed of St, equimolar to BA, together with a new portion of I in MEK solution, were added by syringe into the system ($[\text{St}]_0/[\text{I}]_0 = 500/1$; $\text{St}/\text{MEK} = 50\% \text{ v/v}$), and the reaction mixture was irradiated again at $60\text{ }^\circ\text{C}$, i.e., under the conditions employed in the St homopolymerization. It is important to emphasize that prior to addition of St as a second monomer, we verified by GC that EBiB was absent in the polymerization system. The polymerization of St did proceed under these conditions although was slower than the homoprocess. The copolymer of about the double molecular weight in comparison with the previously synthesized PBA was finally obtained according to GPC data shown in Figure 7.

The GPC traces of the first synthesized PBA revealed bimodal MWD, as mentioned above, and only the principal peak was shifted to the higher molecular weights after the copolymerization with St. The secondary peak with $M_n \approx 3 \times 10^5$ did not practically move, meaning that it was composed by dead polymer chains. The ^1H NMR spectrum revealed the presence of both BA and St units in the copolymer (Figure 7a). The composition calculated from the NMR data gave $F_{\text{St}} = 0.33$ and $F_{\text{BA}} = 0.67$.

Simultaneous Copolymerization of St and BA. When an equimolar mixture of BA and St in MEK (the feed composition $f_{\text{BA}} = 0.5$ and $f_{\text{St}} = 0.5$) was irradiated at room temperature at the initial molar ratio of $[\text{BA}]_0/[\text{St}]_0/[\text{I}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 150/150/1/1$, both monomers were almost equally consumed in spite of a big difference in their homopolymeriza-

tion rates. According to the GC data, the consumptions of BA and St were 11% and 13%, respectively, resulting in 24% total conversion after 10 h. Thus, the copolymerization was faster than the homopolymerization of St but much slower than that of BA. The ^1H NMR spectrum of the copolymer and the corresponding GPC chromatogram are depicted in Figure 8.

Interestingly, MWD was monomodal in this case; just one fairly symmetrical peak can be seen in the chromatogram as opposed to the BA homopolymerization. The ^1H NMR spectrum was very similar to the spectra reported for statistical BA/St copolymer produced by free radical process.^{57,58} The $-\text{OCH}_2$ protons of BA units appeared as a broad triplet around 3.5–4.1 ppm, whereas a signal from these protons in the block copolymer appeared as a much narrower singlet at 4.1 ppm (see Figure 6) as for homo-PBA. This may be considered as an additional evidence for the formation of PBA-*b*-PSt in the photoprocess. The copolymer produced by simultaneous polymerization was slightly enriched by St units in accordance with the GC consumption data: composition of $F_{\text{St}} = 0.59$ and $F_{\text{BA}} = 0.41$ was determined from the ^1H NMR spectrum. A rough estimation based on simple terminal model using $r_{\text{St}} = 0.698$ and $r_{\text{BA}} = 0.164$, i.e. the reactivity ratios reported for the conventional radical copolymerization at $50\text{ }^\circ\text{C}$,⁵⁹ gave values of $F_{\text{St}} = 0.59$ and $F_{\text{BA}} = 0.40$, which are in good agreement with our experimental data. The simultaneous photopolymerization of St and BA was also carried out at $60\text{ }^\circ\text{C}$, and a conversion of about 40% was reached in this case after 6 h. The copolymer composition was significantly the same: $F_{\text{St}} = 0.60$ and $F_{\text{BA}} = 0.40$. ^{13}C NMR characterization is important for this copolymer because it may be used for qualitative determination of the monomer sequences distribution.^{57,58} The carbonyl carbon ($\text{C}=\text{O}$)_{BA} resonance signal around 175 ppm is particularly informative because it is not sensitive to stereochemical effects. The ^{13}C NMR spectrum for the BA-St copolymer obtained in the photopolymerization is shown in Figure 9. The expanded region around 175 ppm indicates a strong tendency to alternation since the sequence of St–BA–St predominates in the spectrum. Features such as a deceleration of the polymerization with an increase of St in the feed, the essential independence of the polymer composition with the temperature, similar to that observed in the ruthenium-catalyzed simultaneous photopolymerization of BA with St, have been reported for free radical copolymerization of this pair of

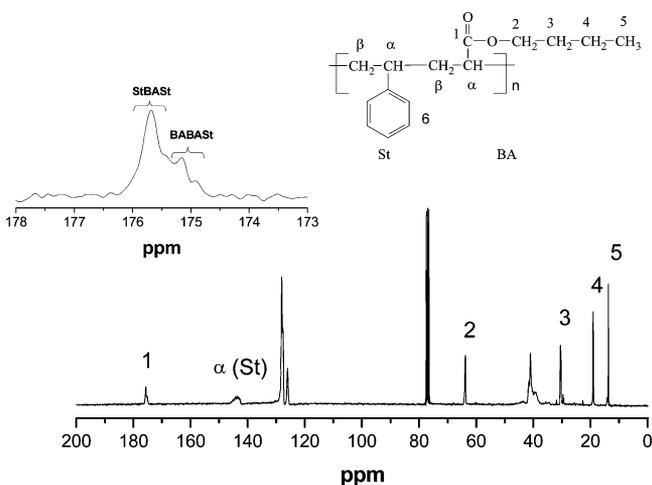


Figure 9. ^{13}C NMR spectrum in CDCl_3 of copolymer of St and BA obtained by simultaneous polymerization under visible light irradiation at room temperature.

monomers.^{60–62} Their copolymerization by atom transfer radical process with copper-based catalysts was also deeply investigated.^{63–65} Although controlled radical polymerization has its own peculiarities, such as the persistent radical effect and obtaining of low molecular weight polymer at low conversion which can affect the course of the copolymerization, the authors concluded that the reaction proceeded through carbon-centered radicals and that the main kinetic features and copolymer composition could be described satisfactorily by models developed for the free radical process. All these conclusions are valid for the reported ruthenium-catalyzed photopolymerization of the St–BA pair.

Effect of Visible Light on the Polymerization. As mentioned above, the polymerization did not proceed under postirradiation conditions, i.e., when system was initially irradiated by visible light and then kept at 40 °C without irradiation. No further increase in conversion or changes in the molecular weights were detected. The experiments with consecutive alternation of periods when the light was turned on and off were also carried out. It was found that the extension of the period of “darkness” had a crucial influence on the polymerization kinetics.

As shown in Figure 10, the polymerization ceased immediately upon switching off, and the reaction proceeded again when the light was turned on after 20 min with practically the same rate as observed under conditions of the continuous irradiation. However, at more extended periods of “darkness” the polymerization reinitiated at a much slower rate and almost did not reinitiate when the “dark” period lasted for 1 h, indicating possible side reactions.

Mechanistic Approach. In order to get a better insight into the mechanism of the photocatalysis, the behavior of complex I upon the irradiation in acetone was investigated by cyclic voltammetry and ^1H NMR. The cyclic voltammogram of I obtained at a glassy carbon working electrode in acetone in the potential range from -1 to $+1$ versus Ag/AgCl in the absence of irradiation is characterized by a single quasi-reversible $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ redox feature with $E_{1/2} = 740$ mV (line a in Figure 11). Its CV changed when the solution was irradiated by visible light for only 30 min. The original well-defined redox wave disappeared, and a new one developed simultaneously at 580 mV (line b in Figure 11). The changes were similar to

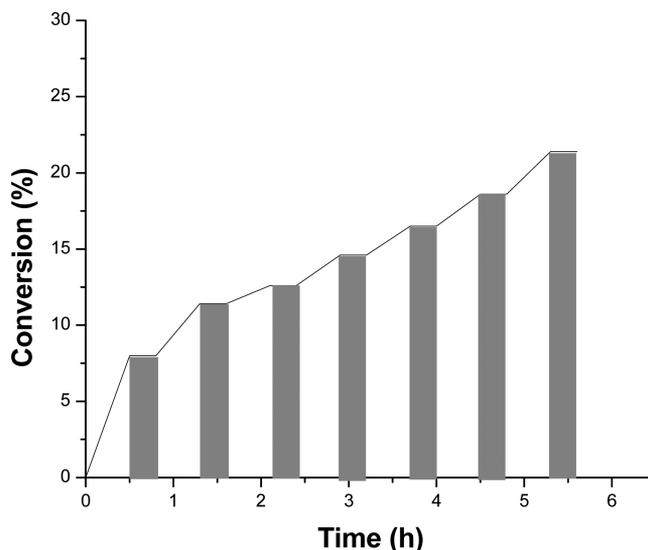


Figure 10. Effect of visible light irradiation during the polymerization of MMA with I and EBiB in acetone at room temperature; $[\text{MMA}]_0/[\text{I}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$, MMA/acetone 50% v/v. The shaded regions indicate the periods when the lamp was turned off.

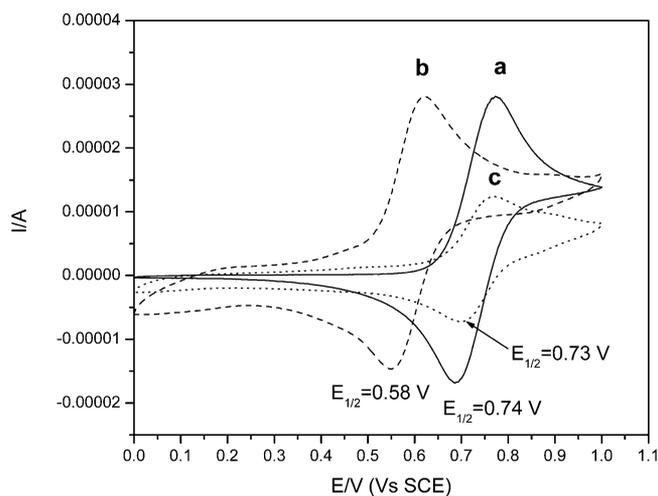


Figure 11. Cyclic voltammograms of I (3 mM) in acetone before (a, solid line), after 30 min of irradiation (b, dashed line), and after 4 h storage without irradiation at room temperature (c, dotted line); 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, glassy carbon electrode, scan rate 0.1 V s^{-1} ; room temperature.

those monitored in MeOH upon visible light irradiation for this complex,⁴⁷ but the overall potential drop in acetone was not as drastic as that in MeOH (160 mV in acetone vs 800 mV in MeOH). By analogy to the phenomenon occurring in MeOH, we assumed a photochemical solvolysis of MeCN ligands. However, it is probable that only one MeCN ligand was substituted by acetone, as the observed drop in the reduction potential is comparable to that in MeOH when a single MeCN ligand was substituted.⁴⁷

This hypothesis was confirmed by ^1H NMR measurements before and after irradiation of I in a carefully deoxygenated solution of $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. The spectrum of intact I (Figure 12) showed two resonances at 2.49 and 2.32 ppm from MeCN ligands. After irradiation, both aromatic and aliphatic areas of the spectrum changed. In the aromatic region, signal from the original I at 9.92 ppm disappeared and two slightly broad new

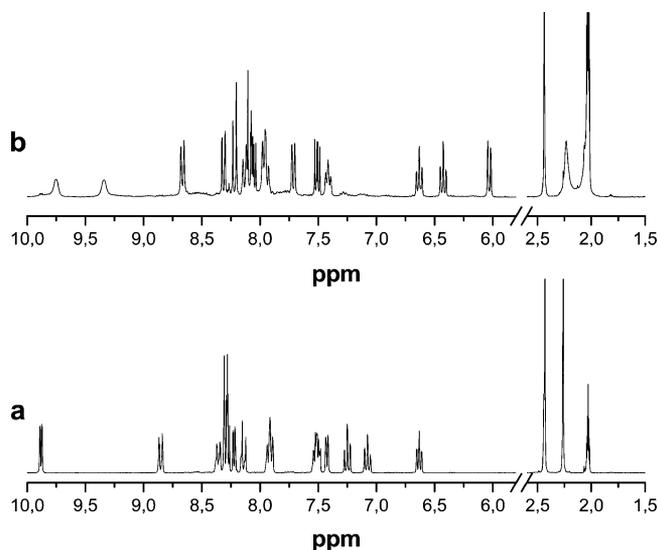


Figure 12. ^1H NMR spectra of **I** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ before (a) and after 2 h of irradiation by visible light (b).

ones at 9.80 and 9.38 ppm arose (possibly reflecting a dynamic process). Other aromatic signals were shifted, but the aromatic proton count remained the same; viz. there were total 16 protons (8 from *phpy* + 8 from *phen*) before and after irradiation. In the aliphatic region, only one signal from the coordinated MeCN at 2.50 ppm remained. Monitoring of the resonance from free MeCN at 2.05 ppm was difficult in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ because of the signals from the residual acetone.⁶⁶ Thus, we believe that the irradiation caused a substitution of only one of two acetonitrile ligands by acetone.

It is worth noting that the time needed for complete conversion is shorter when the photosolvolytic was studied electrochemically than it was monitored by NMR. This may be due to a salt effect on the kinetics of photochemical ligand substitution since the electrochemical experiments were performed in the presence of 0.1 M Bu_4NPF_6 .⁶⁷ The influence of salts on the reaction rate is currently under active

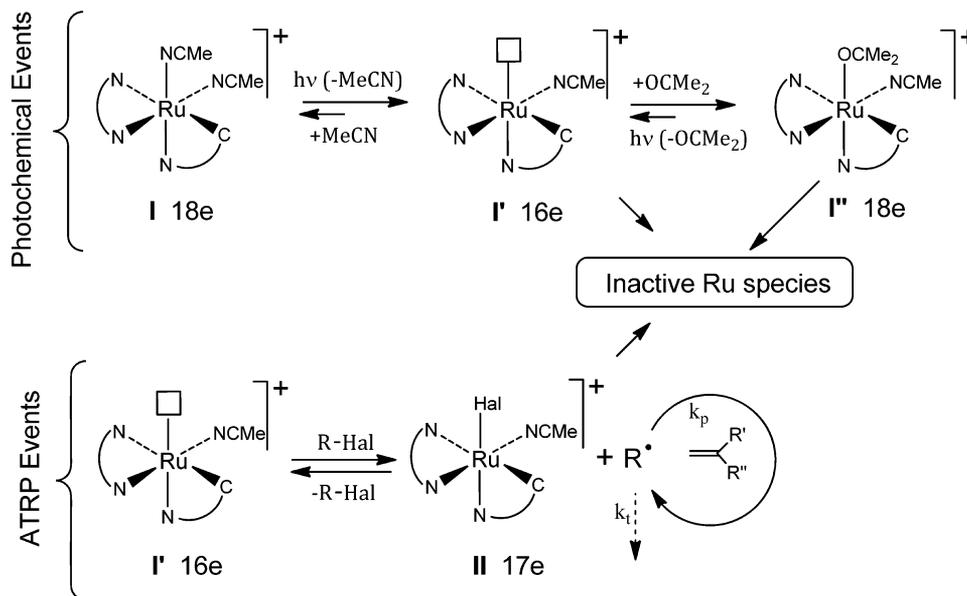
investigation. The ^1H NMR spectrum of irradiated **I** stored for 4 h at room temperature was complicated and ill-defined, probably due to the formation of paramagnetic Ru^{III} species or/and oligomerization.^{68,69}

Changes on storage were also followed by cyclic voltammetry. As shown in Figure 11, the photochemically generated complex **I'** is not stable in the absence of irradiation; it is gradually converted into a novel species characterized by a higher potential (voltammogram **c** in Figure 11). Irradiation of this novel compound did not cause any notable changes in its CV, meaning that it is not the original **I** in spite of their very close reduction potentials. Interestingly, the irreversible “**b**” to “**c**” conversion did not occur under continuous irradiation and “species **b**” (**I'**) was conserved for quite a prolonged period of time.

The results obtained by ^1H NMR and cyclic voltammetry are consistent and allow us to suggest the unified mechanism of photocatalysis (Scheme 2). It is important to keep in mind that there is no polymerization in the “dark” (see Figure 10). The mechanism in Scheme 2 consists of two major events, i.e., photochemical events, which result in generation of the active species **I'**, and metal-catalyzed radical polymerization (ATRP) events. Combination of both these processes provides the controlled polymerization.

The photochemical events start with the generation of solvento species **I'** through the intermediacy of 16e species **I'** because the photosolvolytic of Ru^{II} complexes occurs via a dissociative mechanism typical of substitutions in octahedral transition metal complexes.⁷⁰ The crystallographic results show that the $\text{Ru}-\text{NCMe}$ bond trans to the 2-phenylpyridine nitrogen is about 10% longer than that trans to the phen nitrogen.⁴⁷ This suggests that MeCN trans to the 2-phenylpyridine will dissociate preferably in weakly coordinating solvents. The dissociation generates a reactive 16e intermediate **I'**, which readily coordinates acetone affording **I''** (Scheme 2). The **I** to **I''** conversion is practically irreversible within the time scale explored because recoordination of organic nitriles to Ru^{II} occurs very slow.^{47,70} Though irradiation results in practically complete transformation of **I** into **I''**, the latter species cannot

Scheme 2. A General Mechanism of Polymerization Catalyzed by Photolabile Cyclometalated Ru^{II} Complexes in Acetone that Consists of Photochemical and ATRP Events (See Text for Explanation)



be regarded as a true intermediate because the polymerization still requires light. This is why we assume that the light is essential for generating a coordinatively unsaturated 16e intermediate such as I' from I". As shown in Scheme 2, complex I' results from the photoinduced dissociation of acetone because it is the weakest ligand coordinated to ruthenium. However, a release of MeCN cannot be presently ruled out.

In any case the 16e intermediate produced opens a channel for the radical polymerization events via atom transfer approach because the vacant site at Ru^{II} is an entry for the halide from the initiator to produce 17e complex II as a result of 1e oxidative addition of R-Hal. The control in the polymerization in a great extent determined by low concentration of the intermediate I'.

The mechanism in Scheme 2 provides also a clue for the catalysts exhaustion during the polymerization. According to the ¹H NMR data, about 35% of the complex was lost after 6 h of polymerization. Acetone is a weakly coordinating ligand, and therefore I" may rearrange into catalytically inactive, stable dimeric complexes, as it has been reported for this and other Ru^{II} compounds^{47,68,69} or suffer degradation processes. In principle, intermediates I' and II may also collapse during the polymerization, but these pathways should not be dominant ones because both I' and II are produced in minute amounts. The loss does not however affect the polymerization appreciably because the conversion is nevertheless high. That also may be interrelated in favor of the hypothesis on I' as a true catalytic species whose concentration maintained relatively constant through the dynamic equilibrium with solvento species I".

Undesirable reactions of the complex are inevitable in this method, but their percentage may be decreased, and therefore, the efficiency of the catalyst may be significantly increased. For instance, we are currently evaluating the use of some additives and use of more coordinating solvents, instead of acetone.

CONCLUSIONS

Radical polymerizations of three typical hydrophobic monomers—MMA, St, and BA—were successfully performed using phototriggered precatalysts and alkyl halide as initiator at low temperatures in acetone and MEK. The polymerizations proceeded under continuous irradiation by visible light and immediately stopped when the light was turned off. The molecular weights grew with conversion, and PDIs were relatively narrow for MMA and St. GPC analysis showed monomodal MWD in the polymerizations of MMA and St, but the polymerization of BA resulted in bimodal MWD with the principal peak gradually shifting to the higher molecular weights with conversion. MMA and BA were polymerized at ambient temperature, and high conversions for both monomers were achieved. Polymerization of BA was particularly fast affording 90% conversion in 8 h. Polymerization of St was very slow at room temperature but proceeded at higher rate at 60 °C. Block copolymers of MMA and BA with St, PMMA-*b*-PSt, and PBA-*b*-PSt were synthesized, confirming the living character of the polymerizations.

A mechanism of the photocatalysis based on the behavior of the ruthenium complex in acetone under visible light irradiation has been suggested, and several elemental steps are likely to be involved. Photoinduced substitution of one MeCN ligand by a molecule of acetone through a very active 16-electron species is presumably the key step for the polymerizations at low temperature. Continuous irradiation is needed to maintain

equilibrium between acetone coordinated and the coordinatively unsaturated species. Despite that such subtle mechanism resulted in lower than 100% initiation efficiency, we believe that the careful choice of the solvent and of a photosensitive ruthenium catalyst allowed us to design a new efficient, light-controlled, polymerization system.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: laz@servidor.unam.mx.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CONACyT (projects 60610, 129801, and 153151 and scholarship to N. Vargas Alfredo) and PAPIIT (grants IN102810 and IN204812). The authors are grateful to Q. M.A. Peña Gonzales (Instituto de Química, UNAM) and I. Q. G. Cedillo Valverde (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM) for the NMR measurements.

REFERENCES

- (1) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- (2) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- (3) 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.
- (4) Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087–1097.
- (5) 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.
- (6) Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963–5050.
- (7) Yoda, H.; Nakatani, K.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5595–5601.
- (8) Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270–2299.
- (9) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (10) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- (11) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689–3745.
- (12) Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 117–214.
- (13) Ivin, K. J.; Mol, J. C. In *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, 2nd ed.; Academic Press: San Diego, 1997; p 36.
- (14) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- (15) Delaude, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Chem. Commun.* **2001**, *11*, 986–987.
- (16) Grishin, I. D.; Grishin, D. F. *Russ. Chem. Rev.* **2008**, *77*, 633–648.
- (17) Wang, D.; Wurst, K.; Knolle, W.; Decker, U.; Prager, L.; Naumov, S.; Buchmeiser, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3267–3270.
- (18) Ben-Asuly, A.; Aharoni, A.; Diesendruck, C. E.; Vidavsky, Y.; Goldberg, I.; Straub, B. F.; Lemcoff, N. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 4652–4655.
- (19) Delaude, L.; Szypa, M.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749–756.
- (20) Karlen, T.; Ludi, A.; Mühlebach, A.; Bernhard, P.; Pharisar, C. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1665–1674.

- (21) Van der Schaaf, P. A.; Hafner, A.; Mühlebach, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1845–1847.
- (22) Subbotina, I. R.; Shelimov, B. N.; Kazansky, V. B. *Kinet. Catal.* **1997**, *38*, 678–684.
- (23) Tarasov, A. L.; Shelimov, B. N.; Kazansky, V. B.; Mol, J. C. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 219–228.
- (24) Gromada, J.; Spanswick, J.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 551–566.
- (25) Monge, S.; Darcos, V.; Haddleton, D. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6299–6308.
- (26) Quebatte, L.; Haas, M.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Nguyen, Q. T.; Severin, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1084–1088.
- (27) Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 538–540.
- (28) De Clercq, B.; Verpoort, F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8943–8947.
- (29) Zhang, H.; Schubert, U. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4882–4894.
- (30) Wang, G.; Zhu, X.; Zhu, J.; Cheng, Z. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 483–489.
- (31) Qin, S.-h.; Qin, D.-q.; Qiu, K.-y. *Chin. J. Polym. Sci.* **2001**, *19*, 441–445.
- (32) Kwak, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5180–5183.
- (33) Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Polym. Prepr.* **2005**, *49*, 230–231.
- (34) Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7359–7367.
- (35) Tasdelen, M. A.; Uygun, M.; Yagci, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 58–62.
- (36) Diaz Camacho, F.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A.; Alexandrova, L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4193–4204.
- (37) Aguilar-Lugo, C.; Le Lagadec, R.; Ryabov, A. D.; Cedillo Valverde, G.; Lopez Morales, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3814–3629.
- (38) Gonzalez Diaz, M. O.; Lopez Morales, S.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4562–4577.
- (39) Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1120–1132.
- (40) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5825–5829.
- (41) Braunecker, W. A.; Brown, W. C.; Morelli, B. C.; Tang, W.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8576–8585.
- (42) Motoyama, Y.; Hanada, S.; Shimamoto, K.; Nagashima, H. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2779–2788.
- (43) Motoyama, Y.; Hanada, S.; Niibayashi, S.; Shimamoto, K.; Takaoka, N.; Nagashima, H. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10216–10226.
- (44) O'Reilly, R. K.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2921–2928.
- (45) Ouchi, M.; Ito, M.; Kamemoto, S.; Sawamoto, M. *Chem.—Asian J.* **2008**, *3*, 1358–1364.
- (46) Opstal, T.; Verpoort, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2876–2879.
- (47) Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R.; Estevez, H.; Toscano, R. A.; Hernandez, S.; Alexandrova, L.; Kurova, V. S.; Fischer, A.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1626–1634.
- (48) Delaude, L.; Delfosse, S.; Richel, A.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Chem. Commun.* **2003**, *39*, 1526–1527.
- (49) Tutusaus, O.; Delfosse, S.; Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F.; Nuñez, R.; Viñas, C.; Teixidor, F. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 941–945.
- (50) Richel, A.; Tutusaus, O.; Viñas, C.; Teixidor, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Polym. Prepr.* **2005**, *46*, 227–228.
- (51) Shold, D. M.; Rebbert, R. E. *J. Photochem.* **1978**, *9*, 499–517.
- (52) Alapi, T.; Van Craeynest, K.; Van Langenhoeve, H.; Dewulf, J.; Dombi, A. *Chemosphere* **2007**, *66*, 139–144.
- (53) Dursun, C.; Degirmenci, M.; Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. *Polymer* **2003**, *44*, 7389–7396.
- (54) Pascual, S.; Coutin, B.; Tardi, M.; Polton, A.; Vairon, J.-P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1432–1437.
- (55) Yamauchi, K.; Lizotte, J. R.; Long, T. E. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1083–1088.
- (56) (a) Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2249–2253. (b) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15445–15457. (c) Nagaki, A.; Kawamura, K.; Suga, S.; Ando, T.; Sawamoto, M.; Yoshida, J.-i. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14702–14703. (d) Bon, S. A. F.; Steward, A. G.; Haddleton, D. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2678–2686. (e) Delfosse, S.; Borguet, Y.; Delaude, L.; Demonceau, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 492–503. (f) Qin, D.-Q.; Qin, S.-H.; Qiu, K.-Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3464–3473.
- (57) Llauro-Darricades, M. F.; Pichot, C.; Gillot, J.; Rios, L. G.; Cruz, M. A. E.; Guzman, C. *Polymer* **1986**, *27*, 889–898.
- (58) Brar, A. S.; Sunitra; Satyanarayana, C. V. *Polym. J.* **1992**, *24*, 879–887.
- (59) Kaszás, G.; Földes-Bereznich, T.; Tüdös, F. *Eur. Polym. J.* **1984**, *20*, 395–398.
- (60) Dubé, M. A.; Penlidis, A.; ÓDriscoll, K. F. *Chem. Eng. Sci.* **1990**, *45*, 2785–2792.
- (61) Fernández-García, M.; Fernández-Sanz, M.; López Madruga, E.; Fernández-Monreal, C. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 199–205.
- (62) Kostanski, L. K.; Hamielec, A. E. *Polymer* **1992**, *33*, 3706–3710.
- (63) Arehart, S. V.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2221–2231.
- (64) Chambard, G.; Klumperman, B. *ACS Symp. Ser.* **2000**, *768*, 197–210.
- (65) Chambard, G.; Klumperman, B. *Polym. Prepr.* **2002**, *43*, 9–10.
- (66) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- (67) Loupy, A.; Tchoubar, B. *Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1992; p 77.
- (68) Jurss, J. W.; Concepcion, J. J.; Butler, J. M.; Omberg, K. M.; Baraldo, L. M.; Thompson, D. G.; Lebeau, E. L.; Hornstein, B.; Schoonover, J. R.; Jude, H.; Thompson, J. D.; Dattelbaum, D. M.; Rocha, R. C.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1345–1358.
- (69) Warren, J. T.; Chen, W.; Johnston, D. H.; Turro, C. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6187–6192.
- (70) Durham, B.; Walsh, J. L.; Charles, L. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 860–865.

Cyclometalated Ruthenium(II) Complex as a Versatile Catalyst for Living/Controlled Radical Polymerization of Hydrophobic and Hydrophilic Monomers

Nelson Vargas Alfredo,¹ Carla Aguilar-Lugo,^{*1} Ortencia Diaz Gonzalez,^{1,2}
Ronan Le Lagadec,² Larissa Alexandrova¹

Summary: Cyclometalated complex, $cis\text{-[Ru(phpy)(phen)(MeCN)}_2\text{]PF}_6$, bearing strongly bound ligands (phpy = 2-phenylpyridine, phen = 1, 10-phenanthroline) and relatively labile (MeCN) ligands, in conjunction with ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB), was used for radical polymerization of three hydrophobic, styrene (St), methyl methacrylate (MMA), *n*-butyl acrylate (BA), and one hydrophilic, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), monomers. The polymerizations were fast and reasonably controlled; the molecular weights increased with conversion and were close to the calculated values. The best control was achieved in polymerization of St. The complex was able to mediate this polymerization with acceptable rate and level of control even at a monomer/catalyst ratio of 2000. The living character of the polymerizations was confirmed by chain extension experiments; the degree of polymer “livingness” was less for PMMA than for PSt. Because of ionic nature, the complex was well soluble in MeOH and thus catalyzed polymerization of HEMA under homogeneous conditions at 50 °C.

Keywords: atom transfer radical polymerization (ATRP); cationic ruthenium complexes; living polymerization

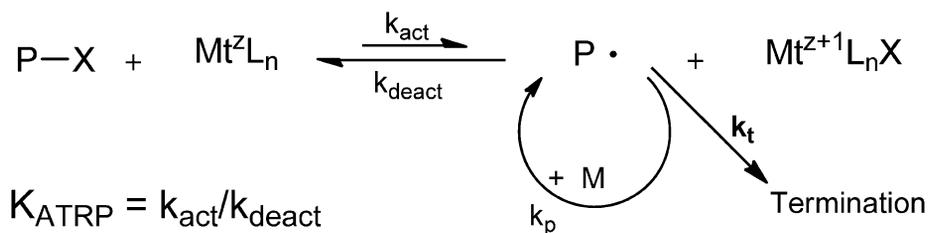
Introduction

Atom transfer radical polymerization (ATRP) is one of the most adaptable controlled/“living” radical polymerization methods. Since its discovery in 1995,^[1,2] the continuous progress of ATRP has resulted in the development of highly efficient catalytic systems which were able to polymerize numerous monomers with unprecedented control over the molecular weight characteristic and end groups. This allowed the synthesis of new polymeric materials such as block- and gradient-copolymers, dendritic or brush macromolecules.^[3–8] ATRP is a catalytic process based on the reversible

reaction of a low-oxidation state transition metal complex Mt^zL_n with dormant halide-capped chains P-X to give the active radicals (P•) and the corresponding higher-oxidation state metal complex with a coordinated halide ligand $XMt^{z+1}L_n$ (Scheme 1).^[5,6] For a successful process the equilibrium should be strongly shifted toward the dormant species maintaining the populations of propagating radicals low. The “livingness” of this polymerization process can be ascertained from the first-order kinetics of consumption of the monomer, accompanied by a linear increase in polymer molecular weights with conversion. A variety of complexes of different transition metals has been successfully applied as catalysts for ATRP, including complexes of Cu,^[2–4,6,7] Ru,^[1,5,8–10] Fe,^[11–15] Ni,^[16–17] Re,^[18] Pd.^[19] However, the development of new active, robust and versatile catalysts is still an important subject of research. Catalytic systems of high activity which, at

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510, México D.F., México
E-mail: carla.aguilar.lugo@gmail.com

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

**Scheme 1.**

General mechanism of ATRP.

the same time, are able to control the polymerization of different monomers is now required for further progress in ATRP. Ruthenium complexes are considered as one of the most promising candidates for development of such systems. Ruthenium catalysts are characterized by a wide range of design parameters arising from their high tolerance to functional group and enormous variety of ligands^[8–10,20–27] that allows their application for polymerization in highly polar and/or protic media. Moreover, their catalytic activity and controllability may be tuned by appropriate choice of ligand combination. These advantages may overcome the relatively high cost of the ruthenium.^[9]

Despite the obvious success of living radical polymerization of hydrophobic monomers by ATRP, the number of catalytic systems which permit the controlled polymerization of hydrophilic monomers in protic, particularly in aqueous media, is still very limited. The copper-based catalysts suffered undesirable side reactions, such as disproportionation of Cu(I) activator and halide ligand substitution by solvent from Cu(II) deactivator,^[28] that requires high content of the catalyst. Therefore, the design of new and versatile catalytic systems, useful for the polymerization of both hydrophobic and hydrophilic monomers, represents a major challenge in ATRP.

Cyclometalated Ru(II) compounds whose effective synthesis was developed in our group^[29,30] may be quite interesting for ATRP because of several reasons. First, stabilized by chelation, the metal carbon σ -bond makes

these complexes robust and increases electron density on the metal center (lower reduction potential). Particularly, the use of cyclometalated 2-phenylpyridine (phpy) ligand, which is structurally similar to neutral 2,2'-bipyridine, reduces the reduction potential by approx. 0.7 V per single substitution.^[29] This may result in increase of the catalytic activity because of facilitation of the one electron transfer process. Second, the cationic nature of these complexes may also be advantageous for reactions in aqueous systems and, additionally, higher catalytic activity has been observed for the ionic Ru(II) compounds versus their neutral analogs.^[31–34] Several of these cyclometalated complexes have already been reported for ATRP of various monomers.^[35–37]

Here, we would like to report the application of one these complexes, namely *cis*-[Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]⁺PF₆⁻ (**1**), (see Figure 1 for the structure), for ATRP of

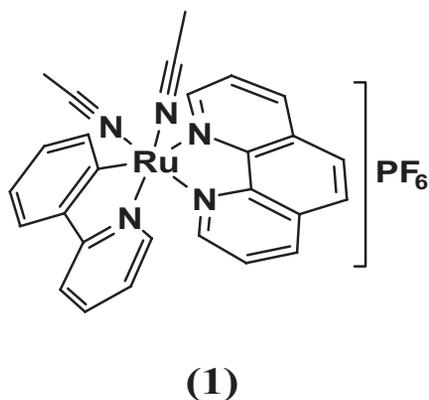


Figure 1. Structure of the complex.

different hydrophobic and hydrophilic monomers, such as St, MMA, BA and HEMA. The complex is coordinatively saturated and composed by combination of strongly bound ligands (p_hpy, phen) and relatively labile (MeCN) ligands. Such combination makes the complex stable on one hand, but permits its easy activation on the other hand.

Experimental Part

Materials

All reagents were purchased from Aldrich Chem. Co. The monomers MMA, St, BA and HEMA were passed through a column filled with neutral alumina, and then were vacuum distilled under reduced pressure. Methyl ethyl ketone (MEK) (99.9 + %) was distilled prior to use, all other reagents: toluene (99.9%), MeOH (HPLC grade), EBiB (98%), and aluminum isopropoxide (Al(O*i*Pr)₃) were used as received.

Synthesis of Ru Complexes

The complex **1** was prepared according to the literature.^[30]

Polymerization Procedure

The polymerizations were carried out in solutions (monomer/solvent = 50% v/v) under nitrogen atmosphere using Schlenk technique. The system of catalyst **1** in conjunction with EBiB was applied in all experiments. Initial molar composition of [Monomer]₀/[**1**]₀/[EBiB]₀ = 200/1/1 was used in most of the polymerizations. Several polymerizations were carried out in the presence of 1 eq. of Al(O*i*Pr)₃ relatively to **1** ([**1**]₀/[Al]₀ = 1/1). A typical example for polymerization of St is given subsequently. Complex **1** (57.9 mg, 21.7 mM) was placed in a 25 mL Schlenk tube equipped with magnetic stir bar and then St (2 mL, 4.35 M) and toluene (2 mL, 4.7 M) were added at room temperature. The mixture was degassed by freeze-pump-thaw cycle (3 times). The tube was immersed in oil bath thermostated at 100 °C and in approx. 5 min when the mixture was

completely homogeneous EBiB (13.2 μL, 21.7 mM) was introduced by syringe. Polymerizations of all other monomers were conducted by similar way under appropriate conditions. Polymerization of MMA was conducted at 80 °C in toluene and at 70 °C in MEK. Polymerization of BA was conducted in MEK at 70 °C, and polymerization of HEMA at 50 °C in MeOH. The samples were removed at certain time intervals using degassed syringes. All the samples were purified by filtration on a Florisil column (Ø = 13 mm and h = 25 mm) to remove the catalyst and were characterized by GPC.

Chain-Extensions

Chain extensions were performed using macroinitiator methodology under the conditions described for the corresponding homopolymerizations using the [monomer]₀/[macroinitiator]₀/[**1**]₀ = 200/1/1 ratio. For example, the chain-extension experiment for PSt was conducted in toluene solution (50% v/v) at 100 °C using a PSt macroinitiator ($\overline{M}_{n, GPC}$ = 5700), previously obtained with **1** and EBiB as described above for the St homopolymerization. Meanwhile, the chain extension for PMMA was conducted at 70 °C in MEK (50% v/v) with a PMMA macroinitiator ($\overline{M}_{n, GPC}$ = 5500) obtained under the conditions used for the MMA homopolymerization. The procedure was as follow: **1** (57.9 mg, 21.8 mM) and PSt macroinitiator (0.498 g, 21.8 mM) were placed in a 25 mL Schlenk tube equipped with magnetic stir bar and then St (2 mL, 4.35 M) and toluene (2 mL, 4.7 M) were added at room temperature. The mixture was degassed by freeze-pump-thaw cycle (3 times), and then immersed in an oil bath at 100 °C for 12 h.

Measurements

Monomer conversions in St, MMA and BA polymerizations were determined from the concentration of residual monomer 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 lmdf). An internal

standard, *n*-Decane (13.0 mM), was added in every polymerization. Conversions in polymerization of HEMA were determined gravimetrically.

The molecular weight and the molecular weight distributions of the polymers were determined by GPC. For the characterization of hydrophobic polymers, a Waters 2695 ALLIANCE Separation Module equipped with a RI Waters 2414 detector and two HSP gel columns (HR MB-L molecular weight range from 5×10^2 to 7×10^5 and MB-B from 10^3 to 4×10^6) was used with THF eluent at 35 °C. PHEMA was analyzed by a Waters 717 plus Autosampler equipped with two Styrogel HR4E and HR5E columns (MW range 50 to 1×10^5 and 2×10^3 to 4×10^6 respectively) connected to a Waters 410 RI detector and a 10 mM solution of LiBr in DMF at 45 °C was used as eluent.

Results and Discussion

The catalytic activity of **1** was tested for radical polymerizations of three commercially important hydrophobic (St, MMA

and BA) and one hydrophilic (HEMA) monomers. All polymerizations were conducted in solution (monomer/solvent 50% v/v) with EB*i*B as initiator using different solvents, concentrations of ingredients and temperature conditions. In some cases Al(O*i*Pr)₃, which is frequently used with Ru^{II} based catalysts,^[38,39] was added. The main data are presented in Table 1. As one can see from Table, **1** turned out to be very active in all polymerizations and high conversions were achieved in 6 hours for all monomers when the initial molar ratio of [Monomer]₀/[**1**]₀/[EB*i*B]₀ = 200/1/1 was used. The radical mechanism of the process was verified applying the radical scavenger (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, TEMPO) methodology for hydrophobic and hydrophilic monomers.^[35–37] No polymerizations were observed when **1** and EB*i*B were added separately.

Levels of control were different for each monomer and depended on the polymerization conditions. Thus, St was polymerized fast and with good control at 100 °C in toluene. Kinetics for the St polymerizations using different initial compositions of the reaction mixture are shown

Table 1.

Polymerizations of St, MMA, BA and HEMA mediated by **1** with EB*i*B as initiator.

Monomer	[M] ₀ :[1] ₀ : [EB <i>i</i> B] ₀	Solvent (50% v/v)	Temperature (°C)	Time (hr)	Conv. (%)	$\bar{M}_{n\text{theor}} \times 10^{-3}$	$\bar{M}_{n\text{exp}} \times 10^{-3}$	PDI
St	200:1:1	Toluene	100	6	66	13.2	15.8	1.20
St	200:1:1*	Toluene	100	6	75	15.0	16.1	1.18
St	200:1:0.5	Toluene	100	6	38	15.0	14.9	1.29
St	200:0.5:1	Toluene	100	6	54	10.8	13.3	1.35
St	200:0.1:1	Toluene	100	6	42	8.4	8.7	1.38
St	200:1:1	Toluene	80	12	<5	–	–	–
St	200:1:1	MEK	70	8	<3	–	–	–
MMA	200:1:1	Toluene	100	6	81	16.2	12.8	1.83
MMA	200:1:1	Toluene	80	3	52	10.4	10.6	1.22
				6	68	13.6	14.8	1.21
MMA	200:1:0.5	Toluene	80	3	28	11.5	9.9	1.53
				6	36	14.4	13.2	1.30
MMA	200:0.1:1	Toluene	80	6	16	2.9	3.3	1.64
MMA	200:1:1	MEK	70	6	71	14.2	11.8	1.40
MMA	200:1:1	MEK	50	12	12	2.4	3.2	1.36
BA	200:1:1	Toluene	100	1	38	9.7	27.1	1.72
				2	81	24.0	31.7	1.61
BA	200:1:1	MEK	70	6	70	17.9	15.9	1.63
HEMA	200:1:1	MeOH	50	6	62	16.1	29.7	1.29
HEMA	200:0.5:1	MeOH	50	6	53	13.8	42.6	1.40
HEMA	200:1:2	MeOH	50	4	90	31.3	23.4	1.73

*With Al(O*i*Pr)₃ in 1 eq. ratio to EB*i*B.

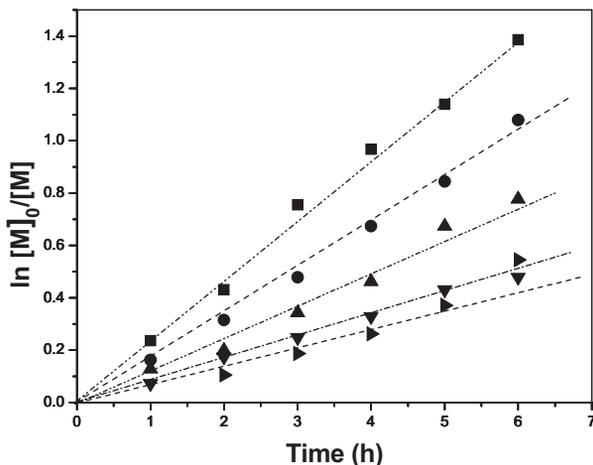


Figure 2.

Semilogarithmic plots for the EBiB initiated polymerization of St, mediated by **1** in the presence and absence of $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ and with different catalyst concentrations at 100°C in toluene (50% v/v); (■) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/1/1$; (●) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/1/0$; (▲) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/0.5/0$; (▼) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/0.1/0$; (►) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}]_0 = 200/0.5/1/0$.

in Figure 2. The plots of $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ as a function of the reaction time were linear for all compositions, indicating a constant radical concentration throughout the polymerization process. The polymerization proceeded with and without $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ almost with similar rate although it was slightly faster in the presence of the Al additive. Evolution of the molecular

weights with conversion together with an example of GPC traces are given in Figure 3. The GPC profiles were monomodal and shifted to higher values with conversion. The molecular weights of the PSt were very close to the calculated values and grew up linearly with conversion. Presence of the Al additive also slightly improved the control since the molecular

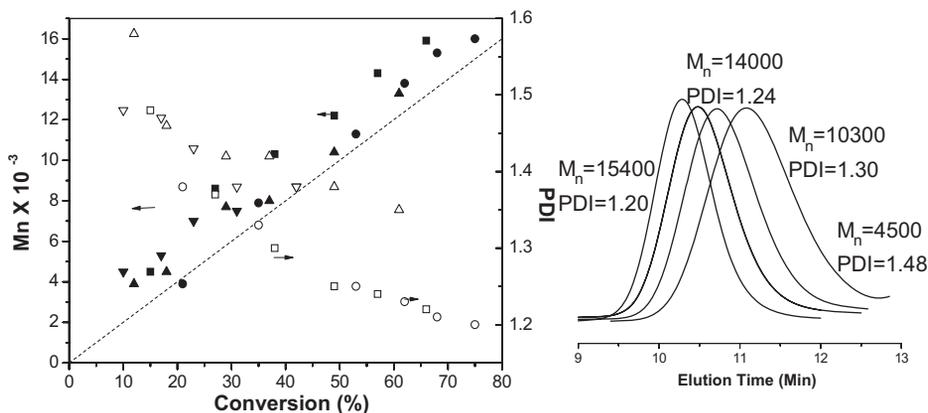


Figure 3.

Evolution of \bar{M}_n and PDIs with conversion for the EBiB initiated polymerization of St mediated by **1** in the presence and absence of $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ and with different catalyst concentrations at 100°C in toluene (50% v/v); (■) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/1/1$; (●) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/1/0$; (▲) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/0.5/0$; (▼) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{1}]_0/[\text{Al}]_0 = 200/1/0.1/0$; GPC chromatograms are shown for the (●) system.

weights were closer to their theoretical values and PDIs were narrower. Nevertheless, in general the catalytic activity of **1** was less affected by the additive than that of other Ru^{II} catalysts.^[38,39] As expected, the polymerization was much slower and the polymer of almost 2 times higher molecular weight was obtained at two-fold decrease in the concentration of EB*i*B (Figure 2 and 3). Considering the good catalytic performance for the complex **1** in the polymerization of St, we tried the reactions at lower concentrations of **1** (complex/initiator molar ratios of 0.5 and 0.1) in the absence of Al(O*i*Pr)₃. As it can be seen from the kinetic curves (Figure 2), a two-fold decrease in the catalyst concentration resulted in a slower polymerization, but the effect was modest, the polymerization conducted at reasonable rate, and the molecular weight characteristics were well controlled (Figure 3). Molecular weights were close to the calculated values and PDIs decrease with the conversion, but were broader than those obtained using a 1:1 complex/initiator ratio. The further decrease of the complex/initiator ratio to 0.1 reduce even more the rate, but 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 complex concentrations but still under 1.5. One of the main objectives in ATRP is the reduction of the catalyst concentration without a significant decrease in the polymerization rate and control. The lowest catalyst/initiator ratio of 0.01–0.005 in “living” polymerizations has been reached for Cu-catalysts.^[7] Ruthenium complexes have been reported so far to catalyze polymerizations with good control at reasonable rate at the lowest catalyst/initiator ratio = 0.1, but in the presence of amino-additive.^[40] The complex **1** therefore may be considered as one of the most active Ru-catalysts for ATRP of St. Decrease of the temperature to 80 °C resulted in very slow polymerization (Table 1).

Polymerizations of MMA and BA in toluene at 100 °C were very fast but poorly

controlled (see Table 1). The control in the MMA polymerization was significantly improved reducing the temperature to 80 °C, the molecular weights were close to the theoretical values and grew with conversion. PDIs were also relatively narrow. When a two-fold lower concentration of EB*i*B was used, the rate of the polymerization decreased as expected but the molecular weights remained similar to the calculated ones. The MMA polymerization proceeded at this temperature even at ten-fold decrease in the catalyst concentration to the **1**/initiator molar ratios of 0.1 but was very slow. Since complex **1** is ionic, its solubility in toluene was very limited and the completely homogeneous solutions in MMA or St/toluene mixtures were obtained starting from 80 °C. Further decrease of the temperature to 70 °C resulted in heterogeneous systems because of insoluble catalysts. Moreover, **1** was not completely soluble even at 80 °C in the BA/toluene mixture and therefore it was not possible to investigate influence of the temperature in the toluene polymerization of BA.

In order to improve the solubility, MEK was used and the polymerizations of MMA and BA were investigated in this solvent at 70 and 50 °C. St did not polymerize under these conditions. As can be seen from the Table 1, MMA polymerized practically with the same rate in MEK at 70 °C as in toluene at 80 °C, but resulted in more polydisperse PMMA. Kinetic plots of the polymerization of MMA and BA in semi-logarithmic coordinates in MEK at 70 °C using initial molar composition of $[MMA]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ and evolution of the molecular weight characteristics with conversion are shown in Figure 4 and 5 correspondingly. Kinetic curve for the MMA polymerization in toluene at 80 °C was very similar to that in MEK at 70 °C, and for this reason it is not given here. The semilogarithmic plot of MMA concentration vs. time was not lineal, presenting some curvature which suggests that the radical concentration did not remain constant during the

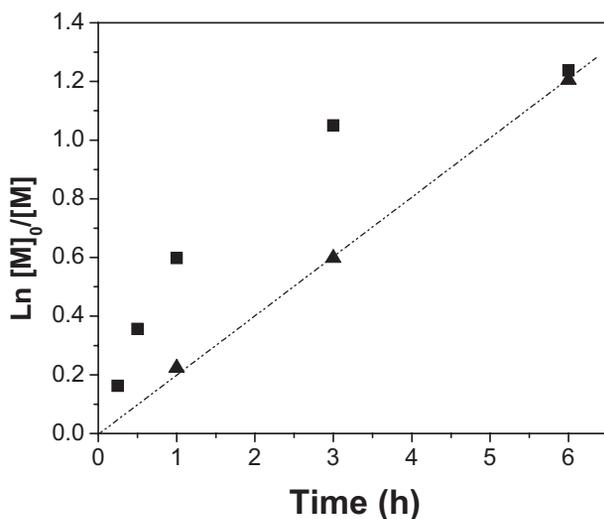


Figure 4.

Semilogarithmic kinetic plots for the polymerizations of MMA and BA, mediated by **1** using EBiB as initiator and at 70 °C in MEK (50% v/v); (■) $[MMA]_0/[EBiB]_0/[1]_0 = 200/1/1$; (▲) $[BA]_0/[EBiB]_0/[1]_0 = 200/1/1$.

polymerization probably because of a high percentage of the termination reactions. However, the polymer molecular weight increased with conversion and coincided reasonably well with the theoretical values. In contrast to the MMA polymerization, the kinetic dependence for the polymeriza-

tion of BA in MEK is well approximated by a straight line. The molecular weights of PBA also increased with conversion but PDIs remained broad although gradually narrowed in the course of the polymerization. Both monomers, MMA and BA, could be polymerized in MEK even at

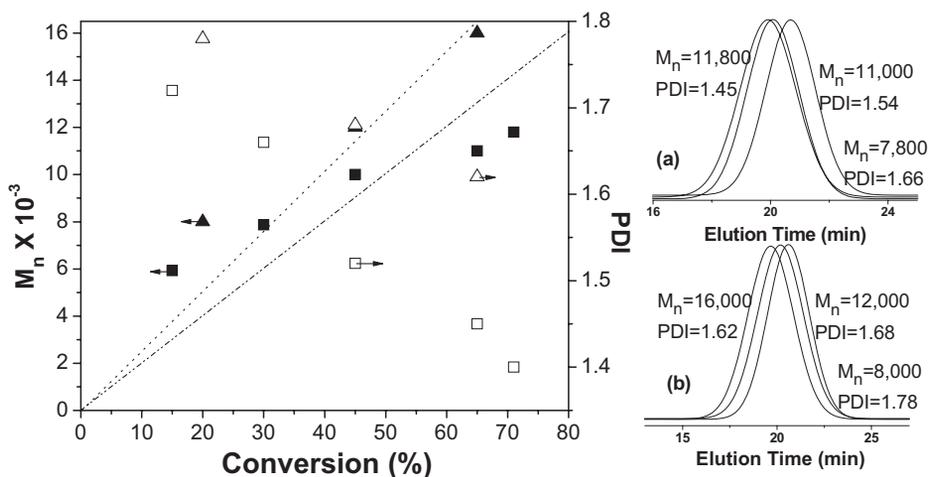


Figure 5.

Evolution of \bar{M}_n and PDIs with conversion for the polymerizations of MMA and BA mediated by **1** using EBiB as initiator at 70 °C in MEK (50% v/v); (■) $[MMA]_0/[EBiB]_0/[1]_0 = 200/1/1$, (▲) $[BA]_0/[EBiB]_0/[1]_0 = 200/1/1$; GPC chromatograms are shown for (a) $[MMA]_0/[EBiB]_0/[1]_0 = 200/1/1$ and (b) $[BA]_0/[EBiB]_0/[1]_0 = 200/1/1$.

50 °C but the reaction was very slow (see Table 1).

Complex **1** demonstrated high activity in the polymerization of hydrophilic HEMA in MeOH (Table 1). Polymerization was fast at 50 °C and afforded high molecular PHEMA of relatively narrow PDI using composition

of $[\text{HEMA}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$. Semi-logarithmic kinetic plots for HEMA polymerizations with different catalyst and initiator concentrations are depicted in Figure 6. The plots exhibit a linear tendency at $[\text{HEMA}]_0/[\mathbf{1}]_0 = 200/1$. Figure 7 shows the evolution of molecular weights during

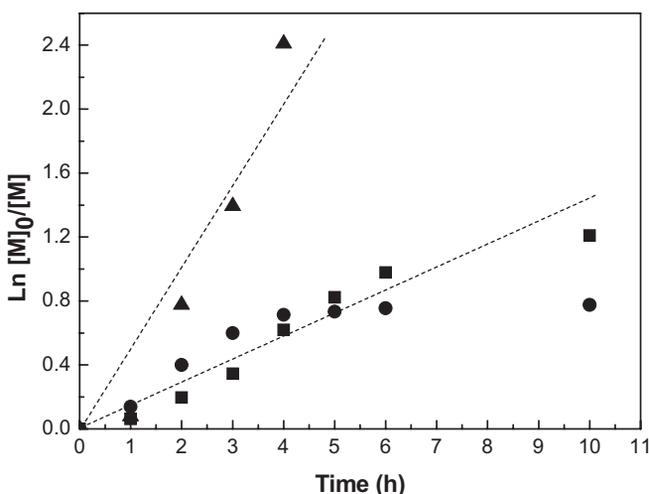


Figure 6.

Semilogarithmic plots for polymerization of HEMA, mediated by **1** using EBiB as initiator and with different catalyst/initiator ratios at 50 °C in MeOH (50% v/v); (■) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\mathbf{1}]_0 = 200/1/1$; (●) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\mathbf{1}]_0 = 200/1/0.5$; (▲) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\mathbf{1}]_0 = 200/2/1$.

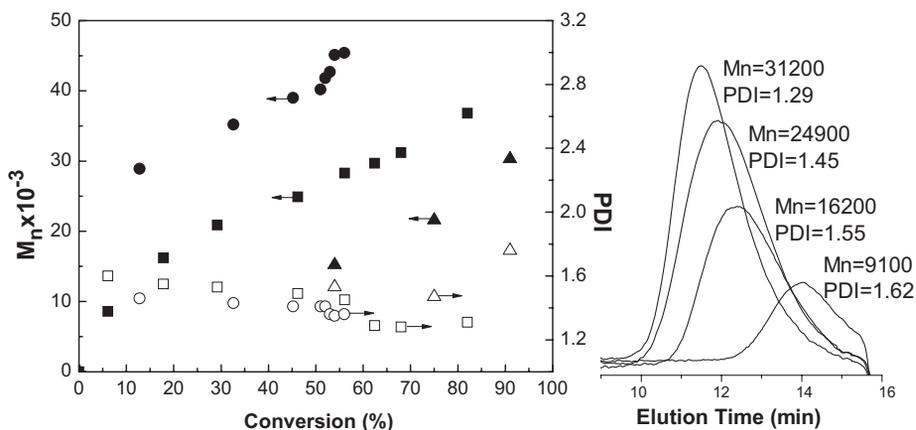


Figure 7.

Evolution of \bar{M}_n and PDIs with conversion for the polymerization of HEMA mediated by **1**, using EBiB as initiator and different catalyst/initiator ratios; at 50 °C in MeOH (50% v/v); (■) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\mathbf{1}]_0 = 200/1/1$; (▲) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\mathbf{1}]_0 = 200/1/0.5$; (●) $[\text{M}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\mathbf{1}]_0 = 200/2/1$; GPC chromatograms are shown for the (■) system.

the polymerization. As can be seen from Figure 7, the molecular weights also grew with conversion at this concentration of the catalysts but were about 2 times higher than the calculated values principally because of difference in hydrodynamic volumes between PHEMA and PMMA standards used for GPC calibration. The polymerization accelerated significantly when a twofold increase in the initiator concentration was used resulting in 90% conversion in only 4 h. While a twofold decrease in the complex **1** concentration, barely affects the polymerization rate at the beginning, but after 4 h the polymerization slowed down drastically and stopped at about 50% conversion (Figure 6). Control was also worse in this case.

The “living” character was verified by chain extension experiments for St and MMA polymerizations conducted in toluene using the macroinitiator methodology (for details see Experimental). The previously synthesized PSt or PMMA of low molecular weights were then applied as initiators, instead of EBiB, in the second polymerizations of St or MMA respectively. In both cases, the second polymerizations developed smoothly and afforded the higher molecular weight polymers but were slower than those with EBiB. The GPC traces of the PSt and PMMA macro-

initiators and the corresponding chain-extended polymers are given in Figure 8. As can be seen from the figure both profiles of chain-extended polymer are unimodal and about 2 times increase in \overline{M}_n was observed. PDIs of chain-extended polymers were broader than those of the polymers obtained with low molecular weight initiator but in the case of PSt, practically all chains were extended since its chain-extended profile is symmetrical without any low molecular weight shoulder. Meanwhile, the PMMA-extended profile clearly shows a shoulder arising from the dead chain of the macroinitiator, although the majority of the chains were successfully extended. Percentage of chains extended in the second St and MMA polymerizations evaluated from the corresponding GPC curves gave approx. 90 and 72% respectively. Thus, the chain-extension experiments coincide well with the kinetic data for both polymerizations, where lineal dependence in semilogarithmic coordinates were noticed for St polymerization, while the kinetic plot for MMA polymerization showed curvilinear tendency because of higher portion of terminations. Chain-extension of PHEMA in MeOH have previously been reported, using a cyclometalated ruthenium complex similar to **1** (Cl^- instead of PF_6^-) as the catalyst.^[36]

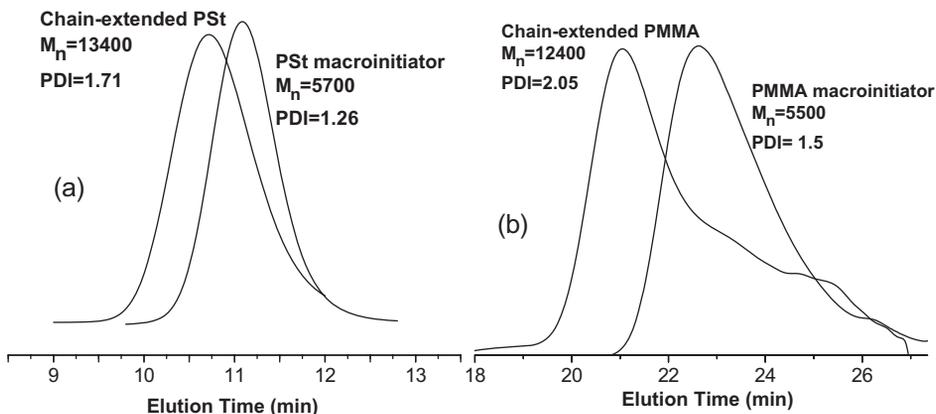


Figure 8.

GPC curves of macroinitiators and the corresponding chain-extended polymers for PSt (a) and for PMMA (b).

Conclusion

The same system based on Ru^{II} cyclo-metalated complex **1** and EBiB was used for ATRP of three typically hydrophobic and one hydrophilic monomer. In all cases, the polymerizations proceeded in a great extent by living fashion and were reasonably controlled. The best results were obtained for polymerization of St where the molecular weights increased in lineal proportion with conversion, and were very close to the calculated values, with narrow PDIs. The polymerization of MMA conducted at lower temperature was characterized by higher percentage of the dead chains in comparison with that of St. Kinetics for the polymerization of BA demonstrated lineal dependence in semilogarithmic coordinates and good coincidence of the experimental molecular weights with the calculated ones, but the polymer was quite polydisperse. Due to its ionic nature, **1** was soluble in protic media and therefore it was possible to apply the same system for ATRP of HEMA in MeOH. Such versatility of the reported catalytic system should be advantageous for the synthesis of different block-copolymers.

Acknowledgements: CONACyT (projects 60610 and 129801), PAPIIT (project IN102810) and M.S. Lopez Morales for the GPC measurements.

- [1] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [2] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [3] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93.
- [4] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270.
- [5] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689.
- [6] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- [7] H. Tang, N. Arulsamy, M. Radosz, Y. Shen, N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, W. Tang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16277.
- [8] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963.
- [9] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1120.
- [10] F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 538.
- [11] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161.
- [12] R. K. O'Reilly, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2921.
- [13] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507.
- [14] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, W. Reed, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2002**, *17*, 1850.
- [15] M. Teodorescu, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2335.
- [16] C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
- [17] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6756.
- [18] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420.
- [19] P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631.
- [20] H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6461.
- [21] S. Hamasaki, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2934.
- [22] L. Quebatte, M. Haas, E. Solari, R. Scopelliti, Q. T. Nguyen, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1084.
- [23] O. Tutasaus, S. Delfosse, F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 941.
- [24] F. Simal, S. Delfosse, A. Demonceau, A. F. Noels, K. Denk, F. Kohl, J. T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3047.
- [25] C. W. Bielawski, J. Louie, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12872.
- [26] B. De Clercq, F. Verpoort, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *180*, 67.
- [27] A. Richel, S. Delfosse, C. Cremasco, L. Delaude, A. Demonceau, A. F. Noels, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6011.
- [28] N. V. Tsarevsky, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9768.
- [29] A. Ryabov, V. S. Sukharev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529.
- [30] A. Ryabov, R. Le Lagadec, H. Estevez, L. Alexandrova, A. Fisher, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1626.
- [31] B. De Clercq, F. Verpoort, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8943.
- [32] B. De Clercq, F. Verpoort, *Polym. Bull.* **2003**, *50*, 153.
- [33] L. Quebatte, R. Scopelliti, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *16*, 3353.
- [34] T. Opstal, F. Verpoort, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2876.
- [35] Aguilar-Lugo, R. Le Lagadec, A. Ryabov, G. Cedillo, S. Lopez, L. Alexandrova, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3814.

- [36] M. O. Gonzalez Diaz, S. Lopez Morales, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 4562.
- [37] F. Diaz Camacho, R. Le Lagadec, A. Ryabov, L. Alexandrova, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 4193.
- [38] R. Poli, F. Stoffelbach, S. Maria, J. Mata, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2537.
- [39] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, 33, 5825.
- [40] M. Kamigaito, Y. Watanabe, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9994.