



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS  
CICLOMETALADOS DE RUTENIO NEUTROS Y CATIONICOS EN LA  
POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS VINÍLICOS”**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**PRESENTA:**

M. EN C VANESSA MARTINEZ CORNEJO

**TUTOR PRINCIPAL:**

DRA. LARISSA ALEXANDROVA  
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES*

**TUTOR PRINCIPAL**

DR. RONAN LE LAGADEC.  
*INSTITUTO DE QUÍMICA*

**MIEMBRO DEL COMITÉ TUTOR:**

DR. EDUARDO VIVALDO LIMA  
*INSTITUTO DE QUÍMICA*

México, D.F. Febrero 2016.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **Jurado asignado:**

<b>Presidente:</b>	Dr. David Morales Morales
<b>Primer Vocal:</b>	Dra. Larissa Alexandrova
<b>Segundo Vocal:</b>	Dr. Mikhail Zolotukhin
<b>Tercer Vocal:</b>	Dr. Jean-Michel Grévy
<b>Secretario:</b>	Dr. Ricardo Cerón Camacho

## **Lugar donde se realizó la tesis:**

Instituto de Investigaciones en Materiales, L-E008  
Instituto de Química, laboratorio de Inorgánica 2  
Universidad Nacional Autónoma de México en Ciudad Universitaria  
México, D. F.

# AGRADECIMIENTOS

A mis asesores la Dra. Larissa Alexandrova y el Dr. Ronan Le Lagadec, por su paciencia y dedicación a este proyecto.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima quien formo parte de mi comité tutor, gracias por sus aportaciones a este proyecto.

Al jurado por las aportaciones realizadas a esta tesis.

Al Dr. José Alberto Oviedo Fortino por su colaboración en este trabajo en los análisis de voltamperometría cíclica y asesoría en el desarrollo de los experimentos realizados en resonancia magnética nuclear.

A la Dra. Jessica Olvera Mancilla por su colaboración en esta tesis con las reacciones de polimerización de acetato de vinilo.

Al M. en C. Salvador López Morales (Instituto de Investigaciones en Materiales) por el apoyo prestado en la caracterización por GPC, GC y GC/MS.

Al I.Q. Gerardo Cedillo (Instituto de Investigaciones en Materiales) por el apoyo en la realización de los estudios de resonancia magnética nuclear.

Al M. en C. Simón Hernández Ortega (Instituto de Química) por los análisis realizados en difracción de rayos X.

Al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales por el apoyo académico recibido durante la realización de mis estudios de doctorado.

Al CONACYT por la beca otorgada para los estudios de doctorado (No. de registro 6758, CVU: 163040).

Se agradece el financiamiento otorgado a este trabajo a los proyectos CONACYT 153151 y 129801.

A los compañeros del laboratorio de inorgánica 2, por su apoyo, consejos y nunca negarme el material y reactivos necesarios para la conclusión de esta tesis.

# DEDICATORIA

Dedicó este trabajo a la memoria de mi abuela Irene Caballero Vega tu cariño y ejemplo de honradez e integridad siempre me acompañaran.

A la memoria del Dr. Armando Cabrera Ortiz un gran investigador y persona.

A mi mamá María de Jesús Cornejo Caballero por guiarme y ser siempre mi apoyo durante este arduo camino.

A mis tío Rafael Cornejo Caballero porque es como un padre para mí y siempre darme su apoyo.

A mis tíos Ma. Esther Cornejo Caballero y Gabriel Cornejo Caballero por el apoyo que siempre me han dado.

A mis hermanos Ricardo y Andrei, por todos los momentos que hemos compartidos y estar siempre para escucharme.

A mis grandes amigos que me apoyaron durante este largo trayecto y siempre me animaron a continuar: Alfredo Cruz, Barbará Betancourt, Luis José Rosas, Nelson Vargas, Olivia Hernández, Ortencia González, y Carlos Pastrana.

A mis compañeros de laboratorio Miriam y Gerardito por los momentos agradables compartidos.

También dedico este trabajo a todos aquellos que me dijeron que no lo iba a lograr, que desistiera y que de una manera u otra pusieron obstáculos en mi camino, porque me enseñaron a ser más fuerte, a seguir adelante y a no rendirme.

Cuando vayan mal las cosas como a veces suelen ir,  
cuando ofrezca tu camino sólo cuestas que subir,  
cuando tengas poco haber pero mucho que pagar,  
y precises sonreír aun teniendo que llorar,  
cuando ya el dolor te agobie y no puedas ya sufrir,  
descansar acaso debes pero nunca desistir.

Tras las sombras de la duda,  
ya plateadas ya sombrías,  
puede bien surgir el triunfo,  
no el fracaso que temías,  
y no es dable a tu ignorancia figurarse cuan cercano,  
puede estar el bien que anhelas y que juzgas tan lejano, lucha,  
pues por más que en la brega tengas que sufrir.

¡Cuando todo esté peor, más debemos insistir!  
Si en la lucha el destino te derriba,  
si todo en tu camino es cuesta arriba,  
si tu sonrisa es ansia satisfecha,  
si hay faena excesiva y vil cosecha,  
si a tu caudal se contraponen diques,  
Date una tregua, ¡pero no claudiques!  
"Porque en esta vida nada es definitivo,  
toma en cuenta que: todo pasa, todo llega y todo vuelve"

Ruyard Kipling, poema "No abandones"

## ARTICULO PUBLICADO

Martínez-Cornejo V., Olvera-Mancilla J., López-Morales S., Oviedo-Fortino J. A., Hernández-Ortega S., Alexandrova L., Le Lagadec R., **Synthesis and comparative behavior of ruthena(II)cycles bearing benzene ligand in the radical polymerization of styrene and vinyl acetate**, *J.Organomet. Chem.*, **2015**, 799-800, 299.

# ABSTRACT

The synthesis of polymers with well-defined compositions, architectures and functionalities has been of great interest in polymer chemistry. The "living" radical free polymerization is a novel method that allows us to obtain new materials and to improve their properties in traditional monomers.

The atom transfer radical polymerization (ATRP) method is one of the most promising, which can apply to a great number of monomers. The most important component in ATRP is the catalyst; therefore several complexes of metals have been applied in this process, including different transition metals, such as ruthenium, copper, iron, rhenium and nickel.

In this work a series of half-sandwich ruthenium(II) complexes of the type  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{N}\text{N}\text{C})\text{L}]\text{PF}_6$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(n\text{Bu})_3, \text{SbPh}_3, \text{MeCN}$ ), bearing cyclometalated *N,N*-dimethylbenzylamine (**1a-d**) and 2-phenylpyridine (**2a-d**) moieties, has been efficiently prepared by ligand substitution. The catalytic activity of the complexes in the radical polymerizations of vinyl monomers was evaluated, and a comparative structure-activity analysis was performed. Furthermore, considering that the ionic character of the complexes may also impact on their catalytic performance two neutral  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{N}\text{N}\text{C})\text{Cl}]$  compounds (group **3**),  $\text{N}\text{N}\text{C} = \text{Phpy}$  (**3'**),  $\text{N}\text{N}\text{C} = \text{ToIpy}$  (**3''**), were also studied and the results were compared with group **1** and **2** catalysts.



# RESUMEN

La síntesis de polímeros con composiciones, arquitecturas y estructuras bien definidas es de gran interés en la química de los polímeros. La polimerización radicalica “viviente” es un método novedoso que nos permite obtener nuevos materiales y mejorar las propiedades en monómeros tradicionales.

La polimerización por transferencia de átomo (ATRP *atom transfer radical polymerization*) es uno de los métodos más versátiles que puede ser aplicado a una gran variedad de monómeros. El más importante componente en ATRP es el catalizador. Varios complejos de metales de transición han sido aplicados a este proceso incluyendo metales como el rutenio, cobre, hierro, renio y níquel.

En este trabajo se sintetizaron, por el método de intercambio de ligante, una serie de complejos ciclometalados de rutenio con estructura de medio sándwich  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{N}\text{N}\text{C})\text{L}]\text{PF}_6$  (L =  $\text{PPh}_3$  (**a**),  $\text{P}(n\text{Bu})_3$  (**b**),  $\text{SbPh}_3$  (**c**), MeCN (**d**)), donde el fragmento ciclometalado NNC corresponde a N,N-dimetilbencilamina (**1a-d**) y 2-fenilpiridina (**2a-d**). El comportamiento de estos complejos fue analizado en la polimerización de monómeros vinílicos. Adicionalmente, considerando el impacto que puede tener el carácter iónico en la actividad del catalizador, dos complejos neutros  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{N}\text{N}\text{C})\text{Cl}]$  (grupo **3**), donde NNC = Phpy (**3'**), Tolpy (**3''**), fueron también estudiados y comparados con los complejos catiónicos del grupo **1** y **2**.

# ABREVIATURAS

ATRA	Adición radicalica por transferencia de átomo ( <i>atom transfer radical addition</i> ).
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo ( <i>atom transfer radical polymerization</i> ).
BEB	1-bromoetil-benceno
dmba	N,N-dimetilbencilamina.
GC	Cromatografía de gases
GPC	Cromatografía de permeación en gel
GC/MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
MMA	Metacrilato de metilo.
MEK	2-butanona
M	Monómero
$M_n$	Peso molecular promedio en número.
$M_{n(Teo)}$	Peso molecular promedio en número teórico.
$M_{n(GPC)}$	Peso molecular promedio en número experimental (obtenido por GPC).
$M_w$	Peso molecular promedio en peso.
$M_w/M_n$	Dispersidad.
$M_t^z$	Metal de transición.
NMP	Polimerización mediada por nitroxidos ( <i>nitroxide mediated polymerization</i> ).
ODBP	2,6-di- <i>tert</i> -butilfenóxido.
phpy	2-fenilpiridina.
PoliSt	Poliestireno.
PoliMMA	Polimetacrilato de metilo.
poliVAc	Poliacetato de vinilio
RAFT	Polimerización por transferencia de cadena por fragmentación adición. reversible ( <i>reversible addition fragmentation chain transfer</i> ).
RX	Iniciador.
R•	Radical.
SFRP	Polimerización por radical estable ( <i>stable free radical polymerization</i> )
St	Estireno.
Tolpy	2-p-toluilpiridina.
THF	Tetrahidrofurano.
TEMPO	N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
VAc	Acetato de Vinilo
X	Halógeno

# INDICE

<b>ABSTRACT</b>	<b>1</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>2</b>
<b>ABREVIATURAS</b>	<b>3</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
<b>2 ANTECEDENTES</b>	<b>8</b>
2.1 Polimerización por radicales libres	8
2.2 Requerimientos para una polimerización viviente	11
2.3 Polimerización radicalica controlada/viviente	13
2.4 Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)	17
2.4.1 Monómeros	20
2.4.2 Iniciadores	21
2.4.3 Catalizadores	22
<b>3 OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b>	<b>30</b>
3.1 Objetivo General	30
3.1.1 Objetivos Particulares	30
3.2 Hipótesis	30
<b>4 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
4.1 Purificación de disolventes y reactivos	31
4.2 Síntesis de complejos ciclometalados de rutenio	32
4.2.1 Síntesis de los complejos ciclometalados catiónicos [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(dmba)(L)]PF <sub>6</sub>	32
4.2.2 Síntesis de los complejos ciclometalados neutros [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(phpy)(Cl)] (3') y [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(tolpy)(Cl)] (3'')	36
4.2.3 Síntesis de los complejos ciclometalados catiónicos [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(phpy)(L)]PF <sub>6</sub>	36
4.3 Polimerización de monómeros vinílicos	41
4.3.1 Polimerización de estireno	41
4.3.2 Polimerización de acetato de vinilo	42
4.3.3 Polimerización de metacrilato de metilo	42
4.3.4 Verificación del carácter radicalico	45

4.3.5 Estudio interacción entre complejo e iniciador.	43
4.3.6 Estudio interacción entre complejo y monómero.	43
4.4 Caracterización	44
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>48</b>
5.1 Síntesis de los complejos ciclometalados	49
5.1.1 Síntesis de los complejos ciclometalados catiónicos [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(dmba)(L)]PF <sub>6</sub>	49
5.1.2 Síntesis de los complejos ciclometalados catiónicos [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(phpy)(L)]PF <sub>6</sub>	63
5.2 Voltamperometría cíclica	78
5.3 Polimerización de monómeros vinílicos	80
5.3.1 Polimerización de estireno	82
5.3.1.1 Polimerización de estireno empleando los complejos [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(dmba)(L)]PF <sub>6</sub>	84
5.3.1.2 Polimerización de estireno empleando los complejos neutros [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(phpy)(Cl)] ( <b>3'</b> ) y [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(tolpy)(Cl)] ( <b>3''</b> )	88
5.3.1.3 Polimerización de estireno empleando los complejos [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(phpy)(L)]PF <sub>6</sub>	91
5.3.2 Polimerización de acetato de vinilo	97
5.3.3 Polimerización de metacrilato de metilo	99
5.4 Estudio de la interacción entre el catalizador e iniciador	102
<b>6 CONCLUSIONES</b>	<b>111</b>
<b>7 REFERENCIAS</b>	<b>113</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>117</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

Más del 50% de los polímeros producidos en el mundo son sintetizados por polimerización por radicales libres. Este éxito comercial se debe a que puede ser aplicado a una gran variedad de monómeros vinílicos, es tolerante a disolventes práticos, permitiendo pueda ser usado en varias técnicas de polimerización entre ellas la emulsión, también puede ser empleado bajo condiciones de reacción suaves ( $T = 50$  a  $100^{\circ}\text{C}$ ) y no requiere condiciones de alta pureza.<sup>1</sup> Sin embargo, no hay control sobre factores fundamentales como son: el peso molecular, la dispersidad, la arquitectura y la composición del polímero, por lo tanto no se pueden sintetizar por este método copolímeros en bloque.<sup>2</sup>

A través de la polimerización iónica es posible tener control y bajo condiciones de alta pureza se evitan las reacciones de terminación y/o transferencia, por lo que se le llama polimerización iónica “viviente”. Pero la polimerización iónica presenta desventajas como son: el requerimiento de condiciones de alta pureza, bajas temperaturas y solo puede ser usado con un número limitado de monómeros.<sup>3</sup>

La polimerización radicalica viviente tiene como ventaja ser más tolerante a impurezas o grupos funcionales y se puede aplicar a una gran variedad de monómeros vinílicos. El desarrollo de la polimerización controlada o “viviente” vía radicales libres es un método que nos permite obtener nuevos materiales y polímeros con composiciones, arquitecturas y funcionalidades bien definidas.

Existen tres métodos de polimerización vivientes: RAFT (polimerización por transferencia de cadena por fragmentación adición reversible), SFRP (polimerización por radical estable) y ATRP (polimerización radicalica por transferencia de átomo). Todos estos métodos se basan en mantener una baja concentración de radicales activos, reduciendo así la posibilidad de reacciones

de terminación y estableciendo un equilibrio rápido y dinámico entre especies activas y durmientes.

Desde el descubrimiento del método ATRP en 1995, una gran variedad de complejos de metales de transición han sido reportado como efectivos en la catálisis por ATRP, siendo los más efectivos los complejos de cobre y rutenio.<sup>4</sup>

Nuestro grupo de investigación ha desarrollado la síntesis de nuevos complejos ciclotalados de rutenio(II) con ligantes nitrogenados que ya han sido probado con éxito en la polimerización de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo. También se ha empleado el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{MeCN})]\text{PF}_6$  en la polimerización de acetato de vinilo, la investigación demostró la importancia del ligante benceno en la estructura del catalizador, porque los complejos con ligantes areno eran más activos que sus contrapartes con ligantes de polipiridinas.<sup>5</sup>

Para continuar entendiendo el rol de los ligantes en la actividad catalítica se sintetizaron dos series de complejos ciclotalados catiónicos de rutenio:  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{L})]\text{PF}_6$  (**1a-c**) y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{L})]\text{PF}_6$  (**2a-d**) donde L =  $\text{PPh}_3$  (**a**),  $\text{PBU}_3$  (**b**),  $\text{SbPh}_3$  (**c**),  $\text{NCCH}_3$  (**d**) y se comparó su actividad con dos complejos neutros  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})\text{Cl}]$  (**3'**) y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{tolpy})(\text{Cl})]$  (**3''**) en la polimerización de monómeros vínilicos. Es importante hacer notar que los complejos ciclotalados con ligantes fosfinicos y los de estibina fueron por primera vez sintetizados y empleados en polimerización de monómeros vínilicos.

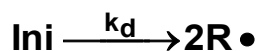
## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Polimerización por radicales libres

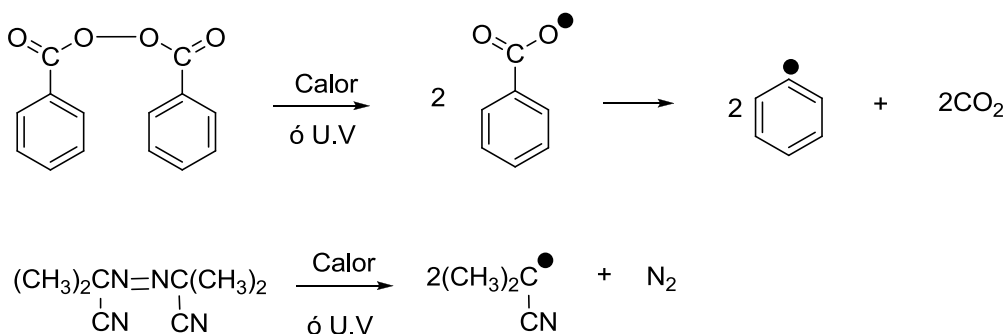
La polimerización por radicales libres es uno de los procesos más importantes a nivel industrial. Tiene la ventaja de ser tolerante a disolventes próticos, puede ser ocupado a temperaturas moderadas (50°C a 100°C) y este método puede ser empleado en una amplia variedad de monómeros vinílicos.<sup>1</sup>

La polimerización vía radicales libres consta de tres etapas principales:

- a) **Iniciación:** La formación de radicales libres por la ruptura homolítica del enlace de un iniciador con constante de disociación  $k_d$ .

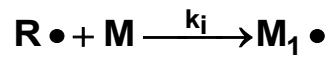


Dos iniciadores comúnmente empleados para la formación de radicales libres son el peróxido de benzoilo (BPO) y el azobis-isobutilnitrilo (AIBN):



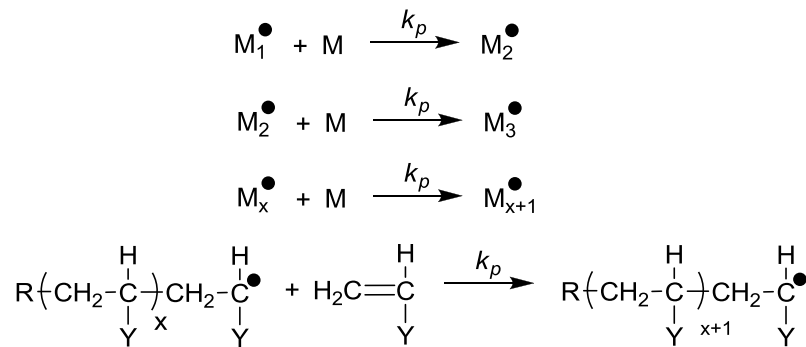
**Ecuación 2.1** Formación de radicales a partir de dos iniciadores: peróxido de benzoilo y azobis-isobutilnitrilo

Este radical en presencia de un monómero vinílico se adiciona al doble enlace, produciendo el radical primario derivado del monómero.



Donde M representa al monómero y  $k_i$  es la constante de iniciación.

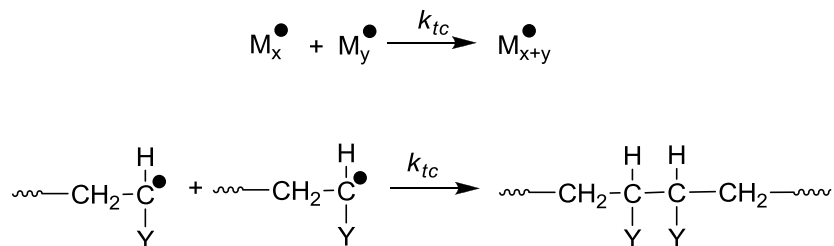
b) **Propagación:** Durante esta etapa se reproduce el radical activo a través del crecimiento del radical primario  $M_1 \bullet$  por la adición sucesiva de moléculas de monómero. Donde  $k_p$  es la constante de propagación.<sup>2</sup>



**Ecuación 2.2** Propagación en polimerización radicalica.

c) **Terminación:** La etapa de terminación es una reacción bimolecular entre dos radicales, esta puede ser por:

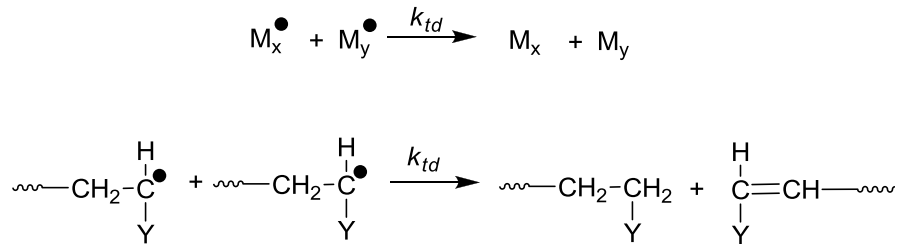
Combinación: Dos radicales reaccionan entre sí dando una molécula polimérica “muerta”.



**Ecuación 2.3** Terminación por combinación.

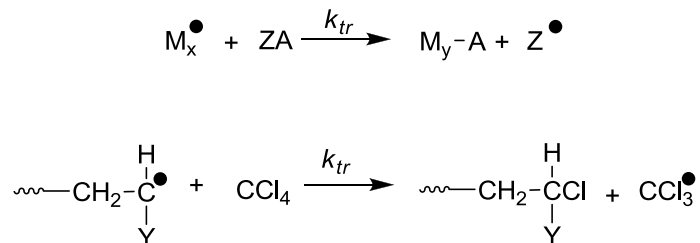


Desproporción: En el que el hidrógeno de un radical es transferido a otro radical. El resultado es la formación de dos moléculas de polímero “muertas”, una saturada y otra insaturada.



**Ecuación 2.4** Terminación por desproporción.

Otra reacción de terminación es la de transferencia de cadena, donde un radical en crecimiento extrae un átomo de una molécula que puede ser de un monómero, un iniciador o de un disolvente, produciendo un radical que puede ser poco activo y que no ser capaz de participar en reacciones de adición de monómero.



**Ecuación 2.5** Terminación por de transferencia de cadena.

En el caso que esta reacción produzca un radical activo la velocidad de propagación ( $R_p$ ) puede ser afectada o no, pero el  $M_n$  (peso molecular promedio número) siempre decrece y la dispersidad se ve incrementada, aunque los agentes de transferencia de cadena pueden ser útiles para producir polímeros de bajo peso molecular.

En radicales libres en la mayoría de los casos la dispersidad es  $M_w/M_n > 2$ .<sup>1</sup> Mediante la polimerización vía radicales libres obtenemos un bajo control en

la estructura y peso molecular, esto es debido a las reacciones bimoleculares de terminación y de transferencia de cadena. La presencia de estas reacciones impide lograr control sobre elementos clave como son el peso molecular promedio, las dispersidades, las funcionalidades y la arquitectura de los polímeros.<sup>6</sup>

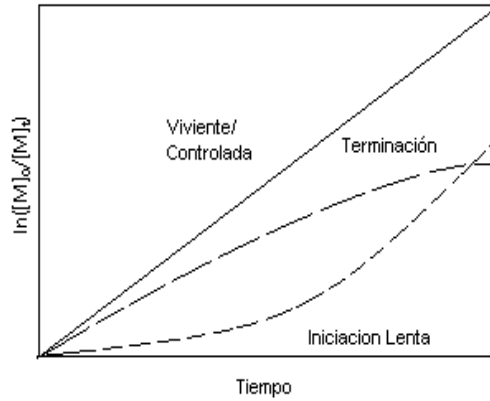
## **2.2 Requerimientos para una polimerización viviente**

La polimerización “viviente” fue definida por Szwarc<sup>7</sup> como un proceso sin reacciones de terminación. En este tipo de polimerización el peso molecular del polímero crece en proporción directa a conversión, provee control en el grupo final del polímero y permite la síntesis de copolímeros en bloque por adición secuencial del monómero. Los requisitos para obtener estas características es que la velocidad de iniciación debe ser más rápida que la velocidad de propagación, así todas las cadenas inician su crecimiento simultáneamente obteniéndose dispersidades cercanas a 1.1.<sup>1</sup>

Hasta hace algunos años las únicas reacciones de polimerización que presentaban carácter “viviente”, eran las reacciones por mecanismo iónico, pero para alcanzar las condiciones de polimerización “viviente” las reacciones deben ser llevadas a muy bajas temperaturas (-70°C a -90°C). Además debe ser llevada a cabo en ausencia de oxígeno, con reactivos altamente puros, porque la existencia de impurezas provoca reacciones de transferencia, las cuales se pueden considerar como de terminación. Otra desventaja es que sólo puede ser usado con un número limitado de monómeros, principalmente monómeros que tienen grupos electroattractores y/o electrodonadores.<sup>8</sup>

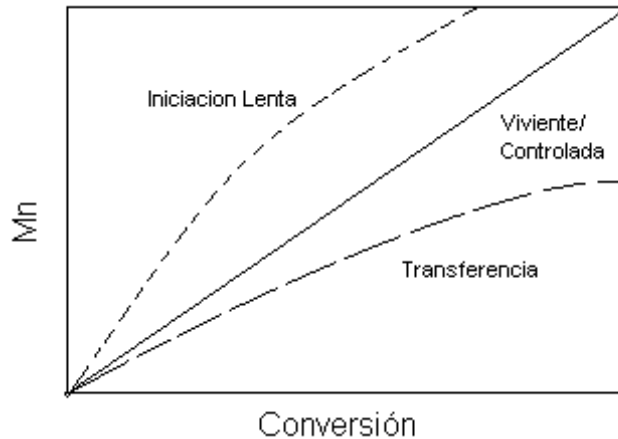
Experimentalmente, el mejor camino para evaluar si un sistema se comporta como una polimerización viviente es seguir la cinética de la polimerización y la evolución del peso molecular. Para ello, se deben cumplir las siguientes condiciones:

- a) La gráfica de  $\ln[M]_0/[M]_t$  vs. el tiempo debe ser una línea recta (figura 2.1). Una aceleración indica una iniciación lenta mientras que una desaceleración indica la terminación o desactivación del catalizador.



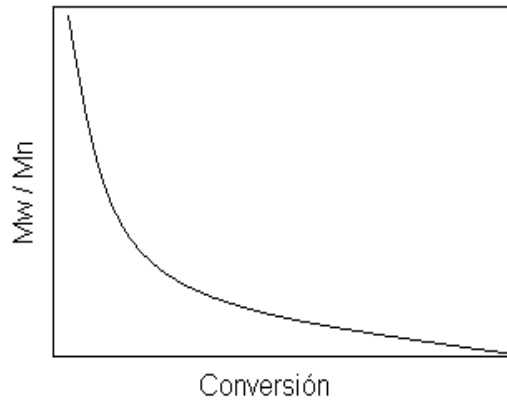
**Figura 2.1** Gráfica de la evolución del  $\ln([M]_0/[M]_t)$  con el tiempo

- b) La gráfica del peso molecular vs. la conversión debe ser una línea recta (figura 2.2). Un peso molecular más alto que el predicho, indica la ineficiencia de la iniciación o reacciones de terminación por combinación.



**Figura 2.2** Gráfica de la evolución del  $M_n$  con la conversión.

- c) La dispersidad debe disminuir con la conversión (figura 2.3). La dispersidad aumenta con la conversión cuando la contribución de las reacciones de terminación son importantes.



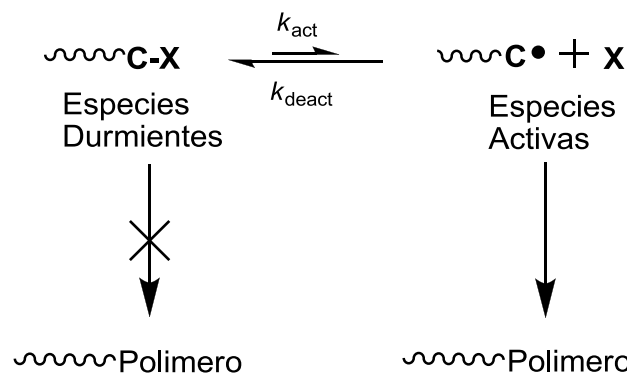
**Figura 2.3** Gráfica de la evolución de la dispersidad  $M_w/M_n$  con la conversión

- d) La rapidez de transferencia de cadena o de terminación debe ser igual a cero.

Los sistemas en donde se producen polímeros bien definidos, pero no son libres de reacciones de terminación o transferencia son conocidos como polimerizaciones radicalicas viviente/controlada.

### 2.3 Polimerización radicalica viviente/controlada

Los últimos años de la década de los noventa fueron testigos del rápido desarrollo y entendimiento de nuevos métodos de polimerización radicalica viviente/controlada. Todos estos métodos se basan en el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una mínima cantidad de radicales vivos crecientes y una cantidad mayoritaria de especies durmientes (Ecuación 2.6).



**Ecuación 2.6** Ecuación general del equilibrio entre especies activas y durmientes

La polimerización radicalica viviente/controlada es un método novedoso que nos permite obtener polímeros con composiciones, arquitecturas y funcionalidades bien definidas, también es tolerante a impurezas y es posible polimerizar por este método una gran variedad de monómeros vinílicos.

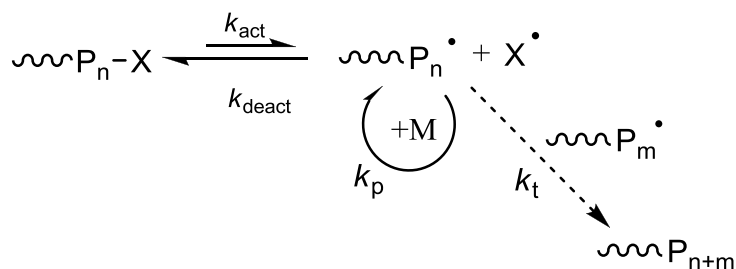
La polimerización radicalica viviente/controlada y la polimerización radicalica tienen el mismo mecanismo, exhiben similar quimioselectividad, regioselectividad, estereoselectividad y puede polimerizar un similar rango de monómeros. Sin embargo, existen diferencias entre ambas:

1. En la polimerización por radicales libres se forman los radicales a concentraciones bajas, continuamente e irreversiblemente por lo que frecuentemente, cuando arriba del 90% del monómero ha sido convertido en polímero, menos del 20% del iniciador ha sido consumido. En cambio, en polimerización radicalica viviente/controlada los radicales son formados reversiblemente tanto en la etapa de iniciación como en la propagación y su concentración esta balanceada por las reacciones de activación y desactivación. En contraste en radicales libres estas reacciones de intercambio están ausentes.
2. En la polimerización por radicales libres la velocidad de iniciación es más lenta que la de propagación, por el contrario en polimerización viviente/controlada las velocidades de iniciación, activación y desactivación son más grandes que la velocidad de propagación y terminación. Esto permite la iniciación y crecimiento de las cadenas simultáneamente, permitiendo obtener dispersidades  $<1.5$  y el controlar las arquitecturas de los polímeros.
3. El intercambio rápido entre especies activas y durmientes permite una extensión en el tiempo de vida de las cadenas poliméricas en propagación desde  $\sim 1s$  en radicales libres hasta 1 h en la polimerización controlada.

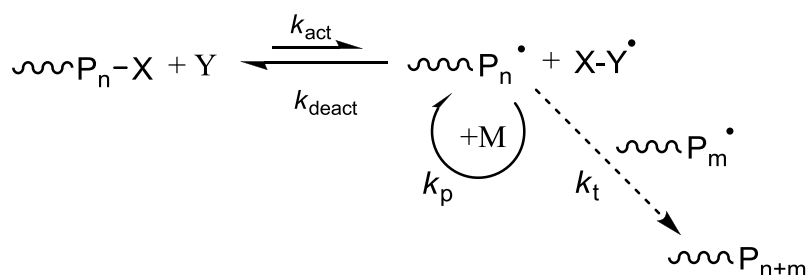
4. Tanto en la polimerización por radicales libres como en la polimerización controlada/viviente las reacciones de terminación ocurren y no pueden ser evitadas. Sin embargo, existen importantes diferencias entre ambos tipos de polimerizaciones. La terminación depende de la longitud de la cadena por lo tanto el coeficiente de la velocidad de terminación disminuye con la longitud de la cadena. La mayoría de las reacciones de terminación ocurren entre una cadena larga y otra corta ó entre dos cadenas cortas.<sup>9</sup> En polimerización viviente/controlada las cadenas crecen continuamente con la conversión debido a que la concentración de radicales es baja, consecuentemente disminuye la probabilidad de que existan reacciones de terminación y también cuando se obtienen altas conversiones las cadenas son más grandes por lo tanto la velocidad de terminación decrece. Así, la proporción de cadenas muertas es menor al 10% en polimerización viviente/controlada, en comparación con la polimerización por radicales libres en donde más del 90% de las cadenas están muertas.

En los recientes años se han desarrollado tres métodos de polimerizaciones radicalicas vivientes/controladas: RAFT (polimerización por transferencia de cadena por fragmentación adición reversible), SFRP (polimerización por radical libre estable) y ATRP (polimerización radicalica por transferencia del átomo). Las especies durmientes son halogenuros de alquilo para ATRP, tioesteres para RAFT y alcoxiaminas para el caso más frecuente de SFRP, que es la polimerización mediada por nitroxidos (NMP).

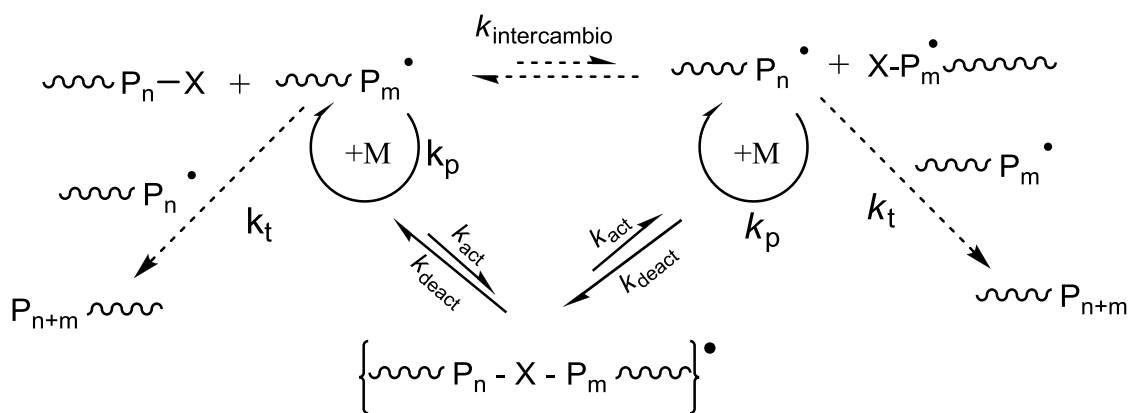
En las ecuaciones 2.7 a 2.9 se muestra el esquema general para estos tres métodos de polimerización radicalica viviente, con las constantes de activación y desactivación.



**Ecuación 2.7** Esquema general para SFRP



**Ecuación 2.8** Esquema general para ATRP



**Ecuación 2.9** Esquema general para RAFT

Estos métodos presentan tanto ventajas como desventajas (tabla 2.1). En el caso de SFRP (en particular para NMP) no puede ser usado en la polimerización de alquenos disustituidos, por ejemplo metacrilatos, el método ATRP ha tenido poco éxito en la polimerización de acetato de vinilo. RAFT es el método que puede polimerizar una gran variedad de monómeros, pero sus reactivos no son tolerantes a las aminas primarias.

Característica	SFRP	ATRP	RAFT
<b>Monómero</b>	Estireno con TEMPO (caso NMP) No metacrilatos	Casi todos los monómeros.	Casi todos los monómeros
<b>Condiciones</b>	Elevada temperatura (> 120°C para TEMPO). Sistemas a base de agua. Sensibles a oxígeno.	T (-20 a 120°C) Sistemas a base de agua Sensibles a O <sub>2</sub> .	Elevada temperatura para monómeros menos reactivos. Sistemas a base de agua
<b>Iniciadores</b>	Alcoxiaminas Térmicamente inestables Relativamente caro.	Halogenuros de alquilo Térmica y foto estables.	Tioesteres, yoduros y metacrilatos Térmica y fotoquímicamente menos estables Relativamente caro. Color/olor.
<b>Aditivos</b>	Ninguno.	Catalizadores de metal de transición Puede ser removido y reciclado.	Iniciador para formar un radical

**Tabla 2.1** Métodos de polimerización radicalica viviente/controlada

El método ATRP muestra ser uno de los más versátiles para la polimerización de muchas clases de monómeros vinílicos incluyendo metacrilatos, acrilatos y estirenos, además se ha observado que es muy útil en la síntesis de polímeros con funcionalidades especiales y para la preparación de copolímeros en bloque.<sup>10</sup>

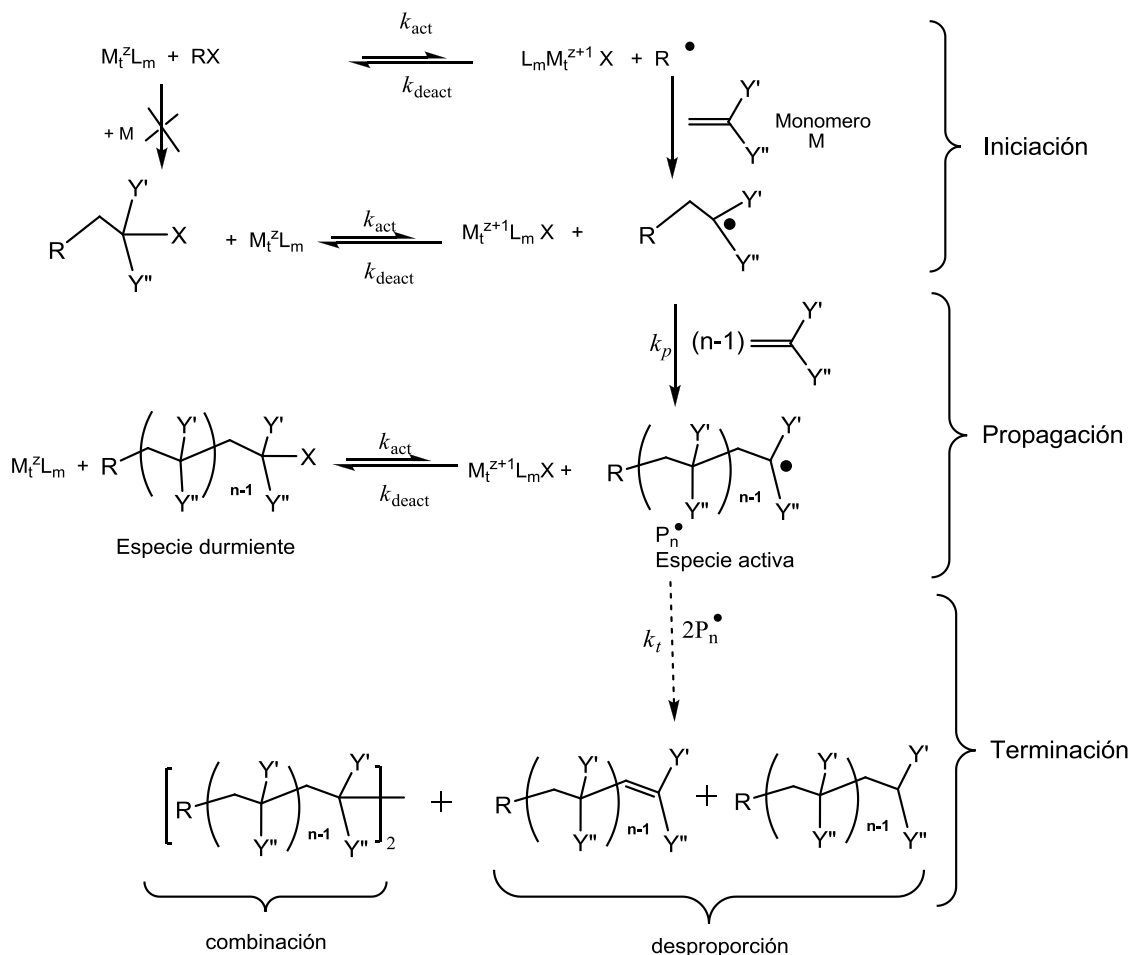
## 2.4 Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)

En la polimerización radicalica por transferencia de átomo o también conocida como polimerización radicalica viviente catalizada por metales, la transferencia de átomo es la reacción elemental para el crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas. ATRP, se origina en la reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA) (Ecuación 2.10), que es catalizada por un complejo de metal de transición<sup>11</sup>. ATRA es una modificación de la reacción de adición de “Kharasch”, que usualmente ocurre en la presencia de luz o de iniciadores como son los peróxidos.





reaccionar con las especies durmientes propiciando un nuevo ciclo redox. Este proceso ocurre con una velocidad constante de activación ( $k_{act}$ ) y desactivación ( $k_{deact}$ ). El crecimiento del polímero es similar a la polimerización convencional, por adición de radicales libres al monómero con constante de propagación  $k_p$ .<sup>12</sup>



**Esquema 2.11** Polimerización de monómeros vinílicos por ATRP.

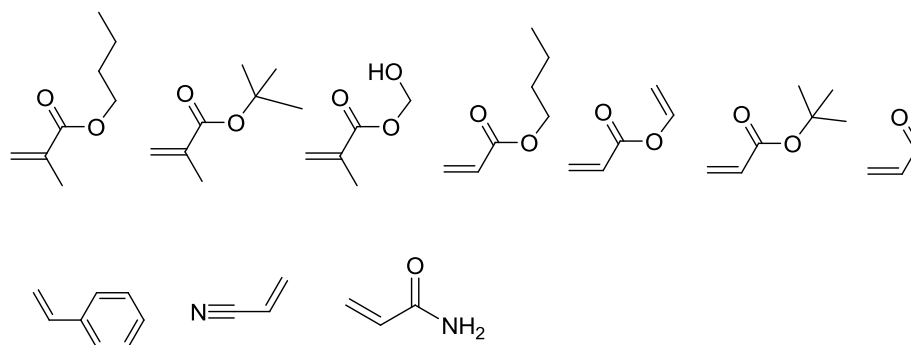
Las reacciones de terminación también existen, pero debido a la presencia de una iniciación rápida en comparación a la velocidad de propagación estas reacciones disminuyen.

Un sistema ATRP está compuesto de un monómero, un iniciador con un halógeno transferible, un catalizador (compuesto de un metal de transición con los ligantes adecuados). A veces para aumentar la velocidad y el control sobre la polimerización se agrega un aditivo, el más común es el isopropóxido de aluminio.

A continuación daremos una explicación de cada uno de los componentes del ATRP.

### 2.4.1 Monómeros

Monómeros vinílicos, con sustituyentes que pueden estabilizar las cadenas poliméricas en propagación, han sido exitosamente usados en la polimerización por ATRP: estirenos, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas y acrilonitrilos. Sin embargo, aún usando el mismo catalizador y las mismas condiciones de reacción cada monómero posee su propia e intrínseca velocidad de propagación. Así para cada monómero específico la concentración de las cadenas en propagación y la velocidad de desactivación del radical deben ser ajustadas para mantener el control en la polimerización. Pero la polimerización por ATRP es un proceso catalítico, por lo que el equilibrio entre las reacciones de activación y desactivación no solo depende de las especies activas y las especies durmientes, sino también de la reactividad del catalizador.



**Figura 2.1** Algunos monómeros empleados en el proceso ATRP

## 2.4.2 Iniciadores

La función del iniciador es formar los radicales  $R\cdot$  a través de la activación del enlace R-X (ruptura homolítica) por el complejo del metal de transición y determinar el número de cadenas crecientes. Los dos parámetros importantes para un sistema iniciador exitoso ATRP son:

- a. La iniciación debe ser rápida en comparación con la propagación.
- b. La probabilidad de las reacciones laterales debe ser minimizada.

Hay varias características que deben ser consideradas cuando elegimos el iniciador:

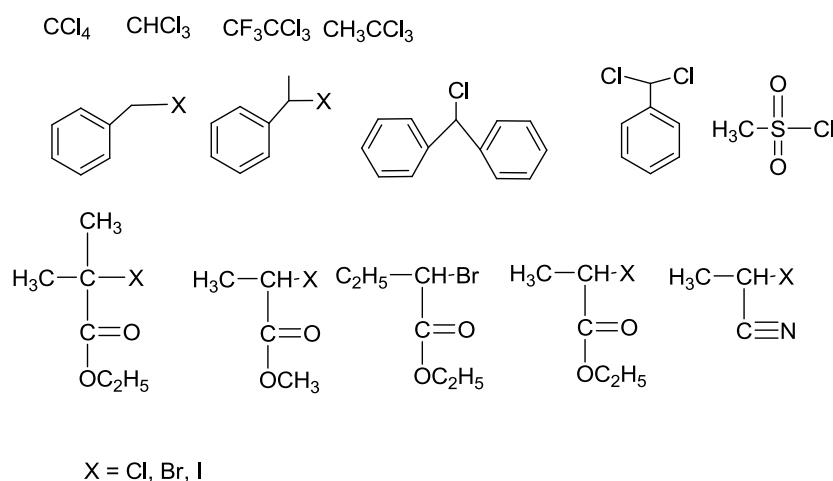
1. Los halogenuros de alquilo terciario son más activos en la polimerización ATRP que los secundarios y estos a su vez son más activos que los primarios.
2. El orden general de la fuerza del enlace C-Halogeno en halogenuros de alquilo es  $R-Cl > R-Br > R-I$ . Así los cloruros de alquilo son los iniciadores menos eficientes y los yoduros de alquilo los más eficientes. Sin embargo, el uso de yoduros de alquilo requiere precauciones especiales: son muy sensibles a la luz y pueden formar complejos de yodo con baja estabilidad. Así el bromo y el cloro son los halógenos más usados.
3. El éxito en la iniciación también depende de la elección del catalizador. Por ejemplo, el iniciador 2-bromo-2-metil-1-fenilpropanona promueve la polimerización de MMA cuando se emplean complejos de níquel pero no funciona con complejos de cobre.<sup>13,14</sup>

Un buen iniciador ATRP debe tener una reactividad al menos comparable a las subsecuentes cadenas en crecimiento que se formarán. Esto también indica que no todos los iniciadores son buenos para todos los monómeros. Iniciadores muy reactivos pueden producir varios radicales, que

reaccionarán entre sí en las primeras etapas de la reacción. Esto reducirá la eficiencia de la iniciación, produciendo una mayor cantidad de la especie  $M_t^{z+1}X$  y reducirá la velocidad del proceso.

Para obtener polímeros bien definidos con estrechas distribuciones de pesos moleculares, el halógeno debe rápidamente y selectivamente migrar entre la cadena en crecimiento y el complejo de metal de transición.

Diferentes compuestos halogenados se emplean como iniciadores para ATRP como por ejemplo: los halogenuros de alquilo, halogenuros de bencilo, halonitrilos, halogenuros de sulfonilo y haloésteres:  $\alpha$ -haloisobutiratos y  $\alpha$ -halopropionatos.



**Figura 2.2** Iniciadores comúnmente empleados en ATRP

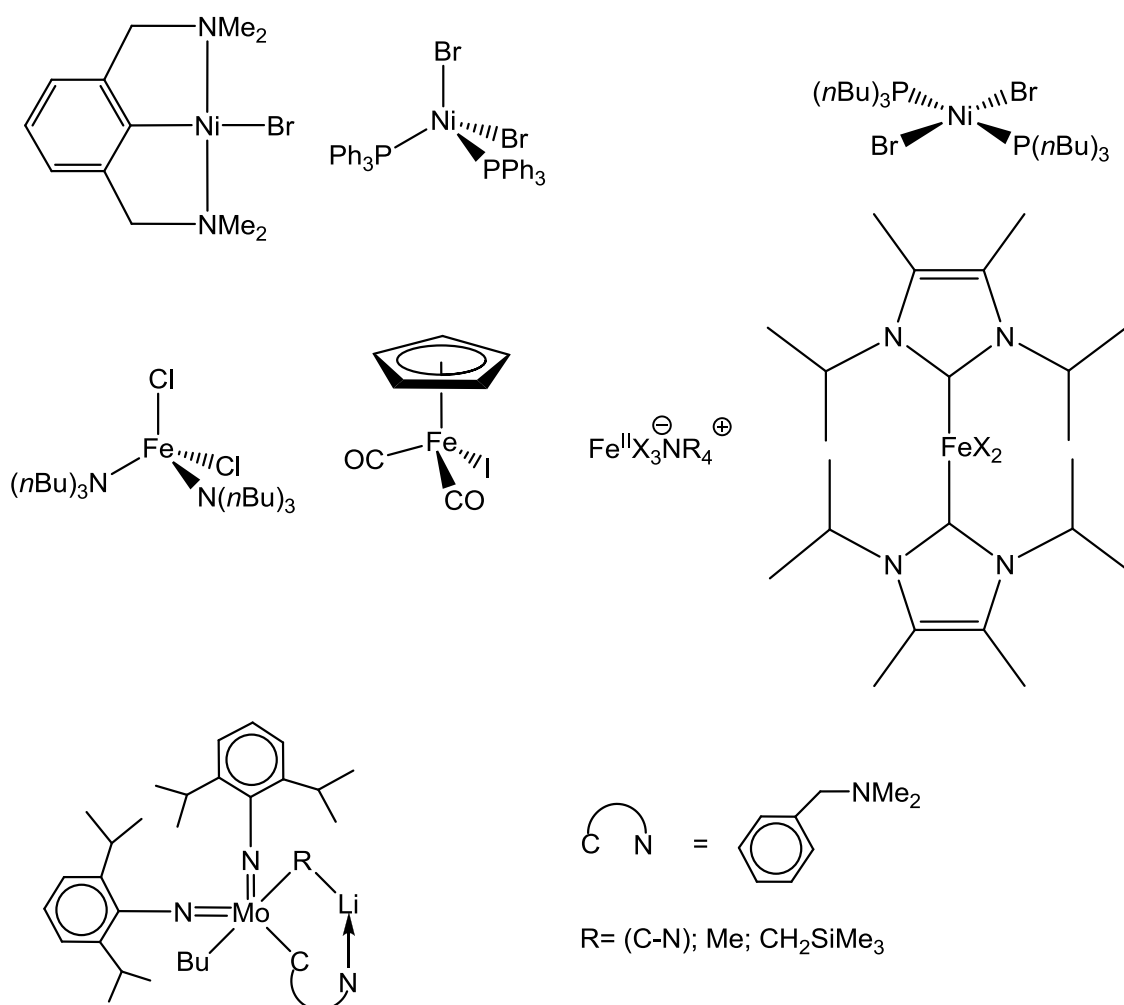
### 2.4.3 Catalizador

La polimerización por ATRP es un proceso catalítico, por lo que el equilibrio entre las reacciones de activación y desactivación no solo depende de las especies activas y las especies durmientes, sino también de la actividad del catalizador. Un catalizador eficiente debe cumplir con:

- a. El centro metálico debe tener una razonable afinidad hacia un halógeno.

- b. El catalizador no debe participar en reacciones laterales.
- c. La esfera de coordinación del metal debe ser expandible para acomodar un halógeno.
- d. La especie ( $M_t^{Z+1}X$ ) debe desactivar rápidamente las cadenas en propagación para formar las especies durmientes.

Varios complejos de metales de transición se han aplicado en este proceso, como rutenio<sup>4,15</sup>, molibdeno<sup>16</sup> cobre<sup>17</sup>, hierro<sup>18</sup>, níquel<sup>19</sup>, obteniéndose los mejores resultados con cobre y rutenio.



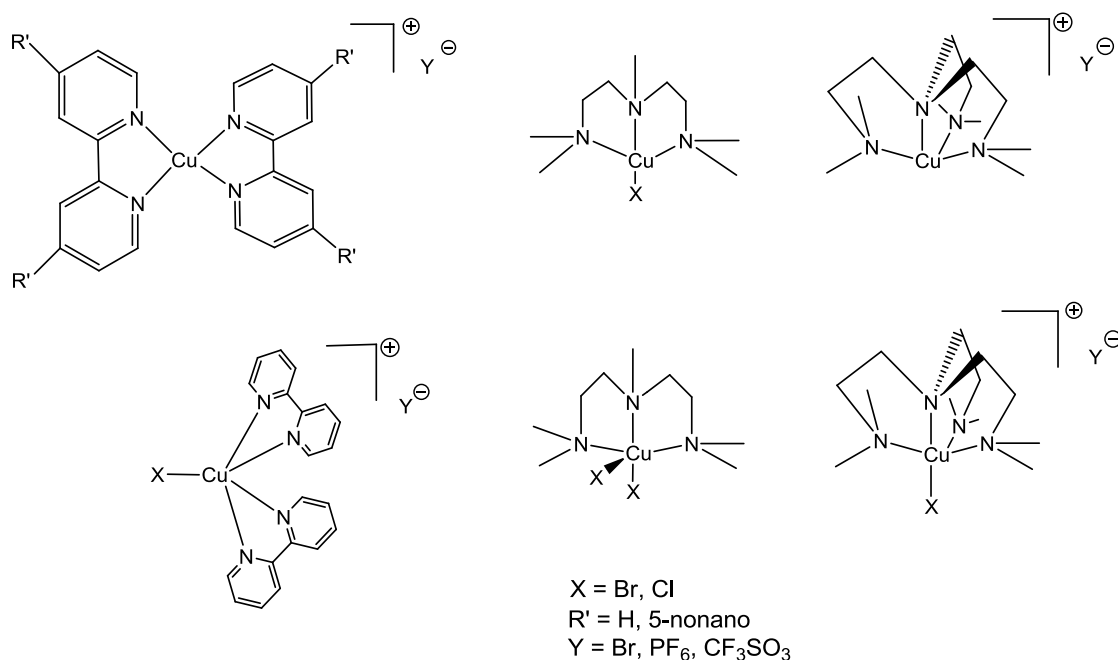
**Figura 2.3** Ejemplos de algunos catalizadores empleados en ATRP

El cobre forma parte de la primera serie de transición de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica [Ar]4d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>. Pertenece al grupo

11 de la tabla periódica. Sus estados de oxidación más importantes son el 0, +I y +II.

Los complejos de cobre han sido los más usados en la polimerización por ATRP debido a su versatilidad para polimerizar diferentes monómeros, a bajo costo y los excelentes resultados obtenidos en el control de la polimerización con pesos moleculares que aumentan proporcionalmente con la conversión y bajas dispersidades.

Matyjaszewski y colaboradores han usado catalizadores de cobre en ATRP para la polimerización de estireno, metacrilato de metilo, amida y acrilonitrilo.<sup>20,21</sup> Las dispersidades obtenidas fueron bajas con valores de  $M_w/M_n = 1.2-1.5$ , con pesos moleculares arriba de 100,000 y con muy buen control en la polimerización. En la figura 2.4 se muestran algunos catalizadores de cobre usados en ATRP.



**Figura 2.4.** Catalizadores de cobre empleados en ATRP

También se han empleado complejos de rutenio en la polimerización de monómeros vinílicos, con excelentes resultados. El rutenio forma parte del grupo 8 de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ ,

teniendo una amplia gama de estados de oxidación de -II hasta +VIII y los más importantes son el 0, +II y +III. Debido a estas características, es posible sintetizar una gran variedad de complejos de rutenio con diferentes ligantes, geometrías y estructuras lo que nos permite aplicarlos en una gran diversidad de reacciones catalíticas. El grupo de trabajo de Sawamoto fue el primero en realizar la polimerización radicalica controlada usando  $\text{CCl}_4$  como iniciador,  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (figura 2.5) (**Ru-1**) como catalizador y  $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$  (donde ODBP es 2,6-di-*tert*-butilfenoxido) como ácido de Lewis (no hubo polimerización sin el uso del ácido de Lewis), donde se obtuvieron bajas dispersidades ( $M_w/M_n = 1.3$ ).<sup>22</sup> Posteriormente se realizó la polimerización usando el mismo complejo (**Ru-1**) como catalizador,  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  como ácido de Lewis y como iniciador el  $\text{CHCl}_2\text{COPh}$  obteniéndose dispersidades relativamente estrechas ( $M_w/M_n = 1.3$ ) y buen control en el peso molecular.<sup>23</sup> Este catalizador fue empleado posteriormente en la polimerización de estireno utilizando un iniciador de yodo consiguiendo dispersidades más bajas ( $M_w/M_n = 1.1$ ).<sup>24</sup>

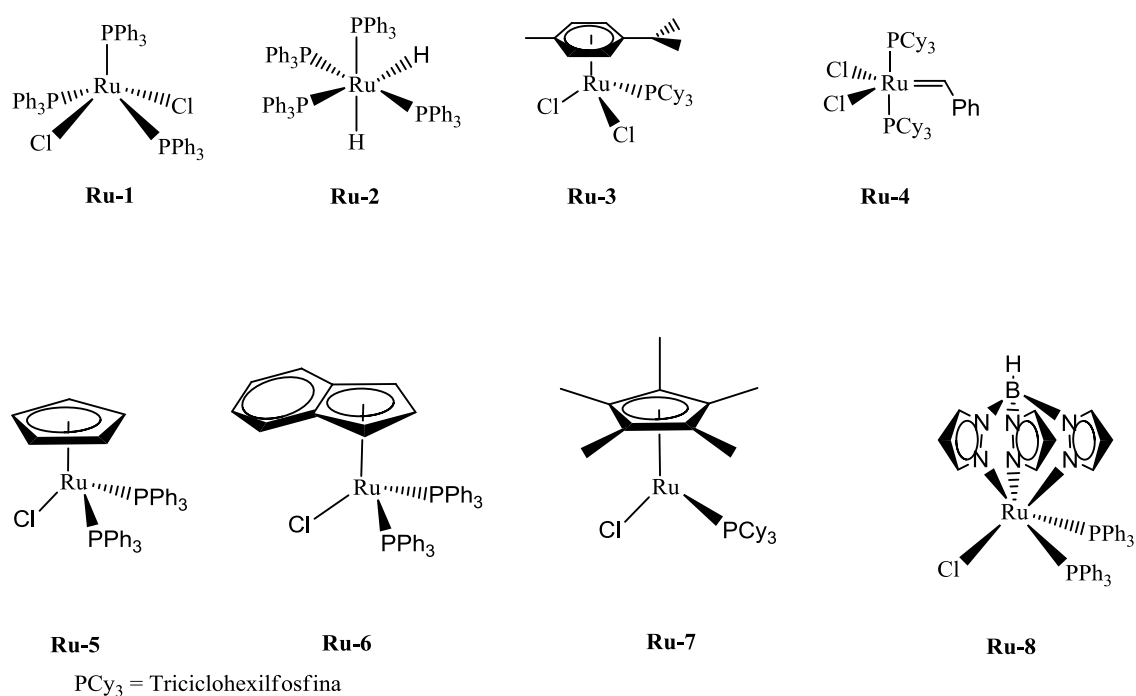
Otro complejo que se ha empleado es el (**Ru-2**) que está basado en  $\text{PPh}_3$  e hidruros, el cual fue más activo que el catalizador (**Ru-1**) promoviendo polimerizaciones más rápidas, que pueden ser realizadas a temperatura ambiente y sin necesidad de un ácido de Lewis, obteniéndose bajas dispersidades ( $M_w/M_n = 1.2$ ).<sup>25</sup>

También se ha usado el complejo  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuPCy}_3$  (**Ru-3**) que ha demostrado ser efectivo para la polimerización por ATRP. Usando el catalizador de rutenio(II) con el ligante *p*-cimeno (4-isopropil-tolueno) en la polimerización del poliestireno y polimetacrilato de metilo se obtuvieron polímeros bien definidos con valores de  $M_n \sim 40,000$  y dispersidades estrechas ( $M_w/M_n = 1.1$ ).<sup>26</sup>

Los complejos de Grubbs<sup>27</sup> (**Ru-4**), que tradicionalmente se utilizan para la polimerización por apertura de anillo, han sido usados en ATRP obteniéndose dispersidades de  $M_w/M_n = 1.2$ .



Otra serie de catalizadores con estructura de “medio sandwich” de rutenio fue usada (**Ru-5**), (**Ru-6**), (**Ru-7**), (Figura 2.5). El catalizador (**Ru-5**) demostró ser muy activo en la polimerización radicalica viviente de metacrilato de metilo.<sup>28</sup> En este caso la adición de alcóxido de aluminio no fue necesaria. Sin embargo, la adición de una amina como *n*-Bu<sub>2</sub>NH incrementa dramáticamente la velocidad completando la polimerización en 5 horas. El complejo (**Ru-6**) es menos activo, pero más versátil porque se ha usado para la polimerización de tres diferentes tipos de monómeros: el metacrilato de metilo, el estireno y acrilato de metilo, en conjunción con un iniciador con cloro e isopropóxido de aluminio. Las dispersidades obtenidas con este catalizador son  $M_w/M_n = 1.1-1.2$ .<sup>29</sup> Por otro lado el catalizador (**Ru-7**) es más activo que los anteriores catalizadores porque tiene sitios vacantes que pueden interactuar con el halógeno en las especies activas durante la polimerización por transferencia de átomo, permitiendo el intercambio entre especies durmientes y activas.<sup>29</sup> El catalizador (**Ru-8**) es un complejo que también induce la polimerización radicalica viviente del metacrilato de metilo, sin el uso de aditivos.<sup>30</sup>

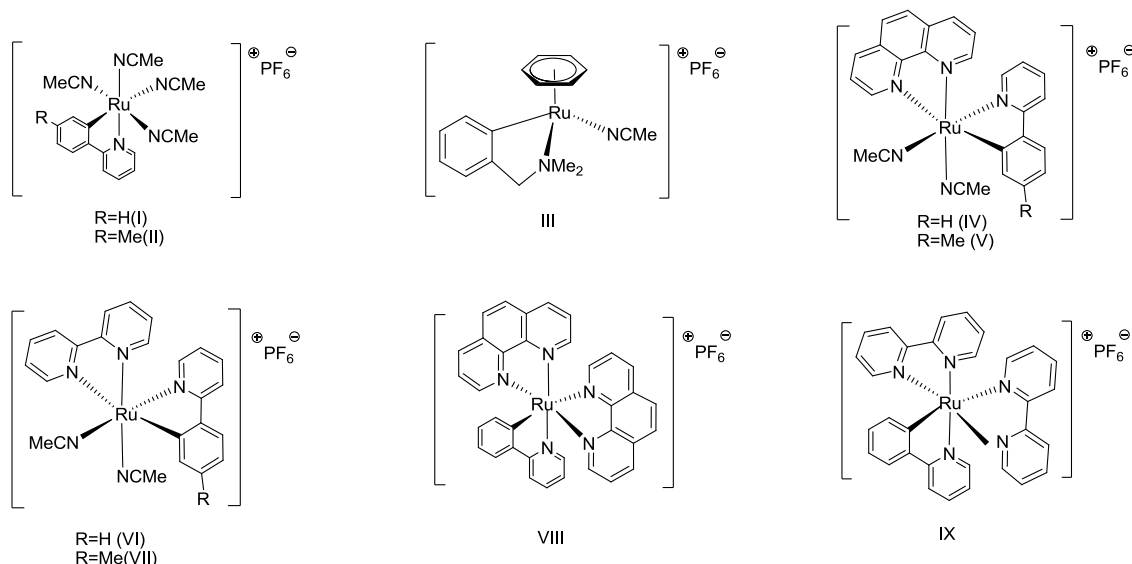


**Figura 2.5.** Algunos complejos de rutenio empleados en ATRP.

Los metalociclos de rutenio han sido de gran interés para los químicos debido a que presentan diversas aplicaciones en las ramas de la química; en la síntesis orgánica, ya que participan en las reacciones de vinilación de alquenos<sup>31</sup>, en el campo de la catálisis<sup>32</sup> y en la química bioinorgánica con el desarrollo de biosensores.<sup>33</sup>

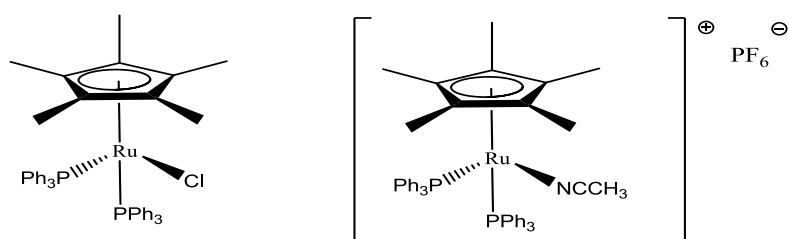
Se ha observado que el enlace  $\sigma$  Ru-C dentro de estos complejos le confiere rigidez a la estructura molecular del rutenaciclo, así como estabilidad de las especies rutenio(II) y rutenio(III), en comparación a los compuestos de coordinación de rutenio utilizados por Sawamoto.

Nuestro grupo de trabajo ha desarrollado una serie de complejos ciclometalados de rutenio con ligantes nitrogenados (figura 2.6) que ya han sido probados exitosamente en la polimerización radicalica viviente de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo. Los complejos ciclometalados (I), (II) y (III) llevan a cabo la polimerización de estireno y metacrilato de metilo por el mecanismo de radicales libres,<sup>34,35,36</sup> pero no se obtiene buen control en las polimerizaciones. En cambio los catalizadores (IV-VI) promueven la polimerización de estireno y metacrilato con buen control, con pesos moleculares mayores a 10,000 y dispersidades estrechas de 1.1 a 1.3.<sup>37</sup> Los catalizadores (VIII y IX) promueven una polimerización más activa de los monómeros estireno y metacrilato de metilo que los anteriores catalizadores, pero con un menor control en la polimerización.<sup>25,38</sup> Los catalizadores (I, III-VI y VII) fueron usados en polimerización de acetato de vinilo consiguiéndose buen control en los pesos moleculares y dispersidades estrechas con valores  $M_w/M_n$  de 1.1 a 1.5.<sup>39</sup>



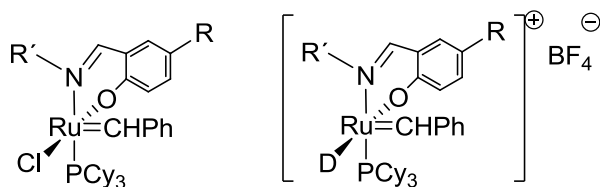
**Figura 2.6.** Complejos ciclometalados de rutenio con ligandos nitrogenados.

Se han empleado en reacciones de transferencia de átomo de estireno y metacrilato de metilo, complejos “medio sándwich” de rutenio catiónicos y neutros (Figura 2.7), resultando que los catalizadores catiónicos son más estables y activos que los neutros.<sup>40</sup>



**Figura 2.7** Complejos de rutenio neutros y catiónicos

Verpoort F. et al.<sup>41</sup> realizaron polimerizaciones de estireno y metacrilato de metilo empleando como catalizadores complejos de rutenio con bases de Schiff neutros y catiónicos encontrando que son más activos los catalizadores catiónicos que los neutros en polimerización por transferencia de átomo de ambos monómeros.



R' = 2,6-Me-4-BrC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
 R = NO<sub>2</sub>, R' = 2,6-Me-4-BrC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
 D = Disolvente (Tolueno)

**Figura. 2.8** Complejos de rutenio bases de Schiff neutros y catiónicos

En este trabajo se desarrolló una ruta de síntesis para los complejos ciclometalados catiónicos de rutenio(II)  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phypy})(\text{L})]^+\text{PF}_6^-$  y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{L})]^+\text{PF}_6^-$  (donde L puede ser  $\text{NCCH}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PBu}_3$  o  $\text{SbPh}_3$ ), con el fin de comparar su actividad e influencia de la estructura de estos tipos de catalizadores sobre la polimerización de monómeros vínicos.

### 3. OBJETIVOS E HIPOTESIS

#### 3.1 Objetivo general

Estudiar el efecto que tiene la estructura de complejos ciclometalados de rutenio(II) neutros y catiónicos, sobre la polimerización catalítica de monómeros vínilicos.

##### 3.1.1 Objetivos particulares

- a) Encontrar una ruta sintética para los nuevos complejos ciclometalados de  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{L})]^+$  y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{L})]^+$ .
- b) Evaluar la efectividad de los catalizadores neutros y catiónicos en la polimerización de estireno, acetato de vinilo y metacrilato de metilo.
- c) Comparar y explicar la actividad de los complejos ciclometalados de rutenio(II) neutros contra la de los complejos ciclometalados catiónicos de rutenio(II) analizando el papel que juegan los ligantes a través de su efecto estérico y electrónico, en la polimerización de estireno, acetato de vinilo y metacrilato de metilo.

#### 3.2 Hipótesis

Debido a que se ha encontrado que los complejos ciclometalados catiónicos con ligantes nitrogenados de rutenio han presentado un buen control y una buena actividad en la polimerización de monómeros vínilicos, es factible que los complejos ciclometalados catiónicos “medio sándwich”  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{L})]^+\text{PF}_6^-$  y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{L})]^+\text{PF}_6^-$  sean más activos y promuevan una polimerización de monómeros vínilicos con mejor control que los complejos ciclometalados neutros de rutenio con similar estructura  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{Cl})]$ .

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 Purificación de disolventes y reactivos

Los disolventes diclorometano y metanol se purificaron de acuerdo con la literatura<sup>42</sup>.

El diclorometano se purificó colocándolo en un matraz redondo junto con pentóxido de fósforo para eliminar las trazas de agua que contiene el disolvente. El matraz se colocó en una canastilla calefactora, en la parte superior del matraz bola se acopló un colector equipado con dos llaves, una para cerrar el paso del diclorometano del colector del matraz y otro para extraer el disolvente ya destilado. En la parte superior se adaptó un refrigerante.

El metanol se secó, colocando el disolvente en un matraz redondo equipado con un agitador junto con magnesio y un cristal de yodo.

El estireno (St) y el metacrilato de metilo (MMA) se compraron con un 99% de pureza de Aldrich Chemical Co., fueron lavados con una solución acuosa de NaOH al 1% para eliminar el inhibidor y posteriormente se lavaron con agua desionizada. Se separó la fase orgánica y esta se secó con sulfato de sodio anhidro durante una noche. Posteriormente se filtraron, se destilaron a presión reducida y finalmente se guardaron bajo atmósfera nitrógeno.

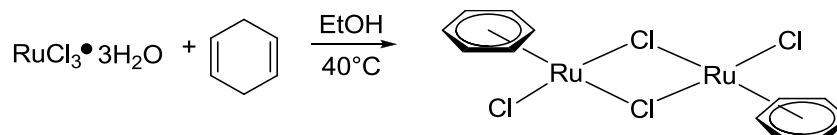
El acetato de vinilo (VAc) (>99% Aldrich Chemical Co.) se purificó mediante una columna de alúmina neutra y posteriormente destilado a presión reducida y guardado bajo atmósfera de nitrógeno.

El dietil éter anhidro, el acetonitrilo anhidro, la 2-butanona (MEK) y el etanol absoluto se compraron de Aldrich Chemical Co. y se usaron tal como se recibieron.

Los compuestos 1,4-ciclohexadieno,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 2-fenilpiridina (phpy), 2-*p*-toluilpiridina, trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), tributilfosfina ( $\text{P}n\text{Bu}_3$ ), trifenil estibina ( $\text{SbPh}_3$ ), N,N-dimetilbencilamina (dmba), hexafluorofosfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ), hexafluorofosfato de plata ( $\text{AgPF}_6$ ), hexafluorofosfato de potasio ( $\text{KPF}_6$ ), 1-bromoetil-benceno (BEB), se compraron en Aldrich Chemical Co., los cuales se usaron tal y como se recibieron.

## 4.2 Síntesis de los complejos ciclometalados de rutenio

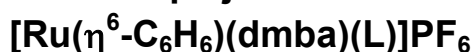
El dímero  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  fue sintetizado de acuerdo a lo descrito por Zelonka<sup>43</sup>, a partir de  $\text{RuCl}_3$  y 1,4-ciclohexadieno, utilizando etanol como disolvente. Los reactivos se colocaron dentro de un matraz redondo y este a su vez se colocó en un baño de aceite a  $40^\circ\text{C}$  por una noche. Posteriormente se quitó del baño de aceite, se lavó el precipitado con etanol y se secó al vacío (Ecuación 4.1). Se obtiene un producto color rojo con un rendimiento del 85%.



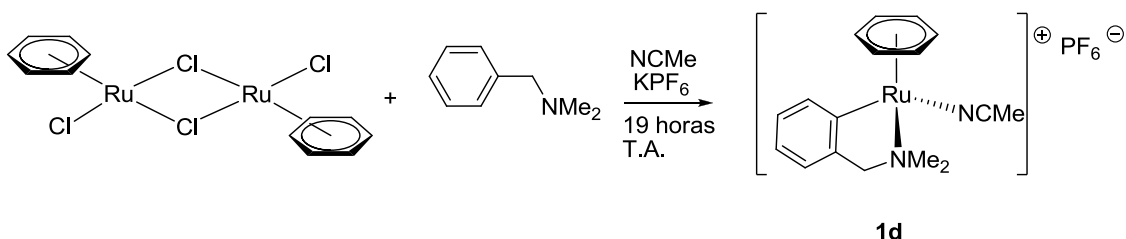
**Ecuación 4.1** Síntesis del dímero de rutenio(II)

Los metalociclos de rutenio(II) fueron sintetizados bajo atmósfera de nitrógeno utilizando los métodos de Schlenk.

### 4.2.1 Síntesis de los complejos ciclometalados catiónicos



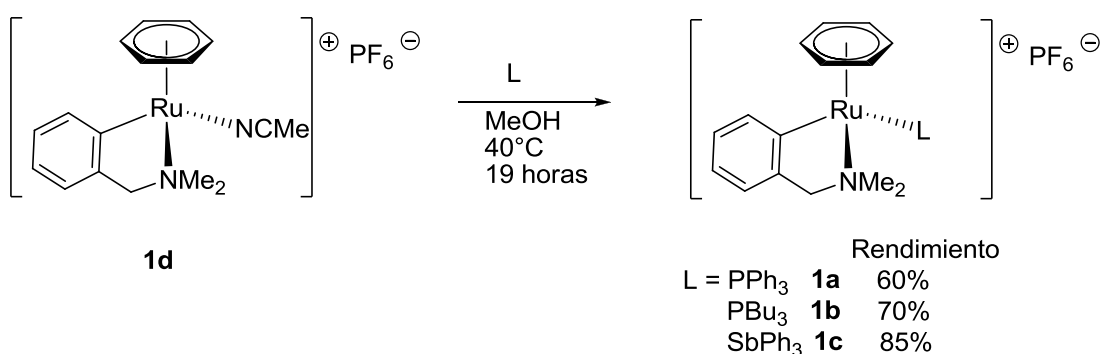
Se sintetizaron los complejos ciclometalados  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{L})]\text{PF}_6$  a partir del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$  (**1d**), para posteriormente hacerlo reaccionar con el ligante  $\text{PPh}_3$  (**1a**),  $\text{P}n\text{Bu}_3$  (**1b**) ó  $\text{SbPh}_3$  (**1c**).



**Ecuación 4.1** Síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NMe})]\text{PF}_6$  (**1d**)

La síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NMe})]\text{PF}_6$  (**1d**) (ecuación 4.1) fue realizada de acuerdo con lo descrito en la literatura<sup>44,45</sup>. En un tubo de Schlenk al cual se purga por triplicado mediante línea vacío y nitrógeno, se colocaron 1.0 g (2.0 mmol) del dímero  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ , 1.5 g (8.1 mmol) de hexafluorofosfato de potasio, 1.5 mL (9.9 mmol) de N,N-dimetilbencilamina y se agregaron 30 mL de acetonitrilo anhidro. Se purgó nuevamente por triplicado y la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 19 horas.

Se purificó con una columna de alúmina utilizando como eluyente acetonitrilo, se colectó la fracción amarilla en un tubo de Schlenk y se evaporó a sequedad. Se cristalizó por difusión el complejo, agregando una primera fracción 4 mL de diclorometano, se agregó una segunda fracción de una mezcla de 2 mL de diclorometano y 2 mL de éter dietílico anhidro y se completó el llenado del tubo de Schlenk con éter dietílico. Los cristales obtenidos a temperatura ambiente, se lavaron con éter dietílico anhidro, se secaron al vacío y se guardaron en atmósfera de nitrógeno, debido a que son sensibles al aire. Los cristales son de color naranja con un rendimiento del 82%.

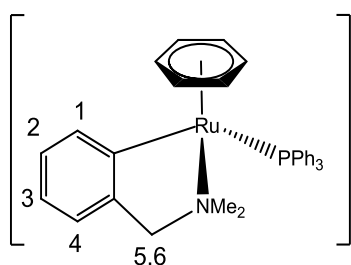


**Ecuación 4.2** Síntesis de los metalociclos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{L})]\text{PF}_6$



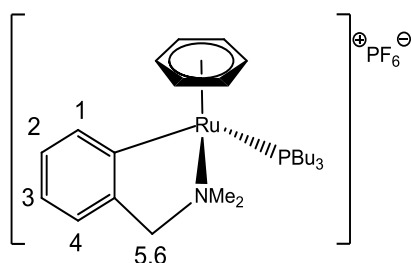
En el siguiente paso, en un tubo Schlenk previamente purgado por triplicado se agregaron 200 mg (0.40 mmol) del complejo anterior (**1d**) y 157.2 mg (0.6 mmol) de PPh<sub>3</sub> para obtener el complejo [Ru(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(dmba)(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**1a**). El tubo de Schlenk se colocó en un baño de aceite previamente calentado a 45°C y se dejó reaccionar durante 19 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida, se purificó en una columna de alúmina empleando diclorometano como eluyente, se colectó la fracción amarilla, la cual se concentró para cristalizar por difusión, agregando una primera fase de diclorometano, una segunda fase formada por una mezcla de 50:50 de diclorometano/éter y se terminó de llenar con éter anhidro. El rendimiento es del 60%, se obtienen cristales de color naranja.

Para obtener los complejos [Ru(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(dmba)(PBU<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**1b**) y [Ru(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(dmba)(SbPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**1c**) se siguió el mismo procedimiento que para el anterior complejo, se agregaron 200 mg de complejo **1d** (0.40 mmol) y 211.2 mg de SbPh<sub>3</sub> ó 0.149 mL de PBU<sub>3</sub> (0.6 mmol) según corresponda, 25 mL de metanol anhidro y se dejó reaccionar por una noche. Se evaporó el disolvente y se purificó mediante una columna empacada de alúmina empleando diclorometano como eluyente, se evaporó el disolvente y se procedió a cristalizar por difusión de la misma forma que el anterior complejo (ver ecuación 4.2).

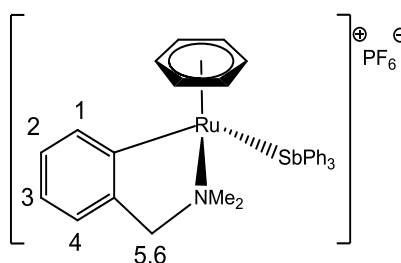


**1a:** Rendimiento 202 mg, 70 %. RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 300.5218 MHz): 8.04 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8Hz, H1), 7.6-7.30 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.16 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, H2), 6.98 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7Hz, H3), 6.63 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5, H4), 5.60 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 2.91 (s, 3H, NMe), 2.71 (s, 3H, NMe), 2.72 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, H5), 2.39 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 1H, H6) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (CD<sub>3</sub>CN, 121.6565 MHz) 33.5 (s, PPh<sub>3</sub>), -144.6 (h, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 704.25 Hz, PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 576 [(M+H)-PF<sub>6</sub>] (18%), 498 [(M+H)-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+PF<sub>6</sub>)] (12%), 314 [(M+H)-(PPh<sub>3</sub>+ PF<sub>6</sub>)] (15%), 236 [(M+H)-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+PPh<sub>3</sub>-

PF<sub>6</sub>)] (6%). IR (FTIR):  $\nu$  830 (PF<sub>6</sub>, fuerte). Análisis Elemental: Calculado para C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>Ru: C, 55.0; H, 4.62; N, 1.94. Encontrado: C, 54.72; H, 4.65; N, 2.12.



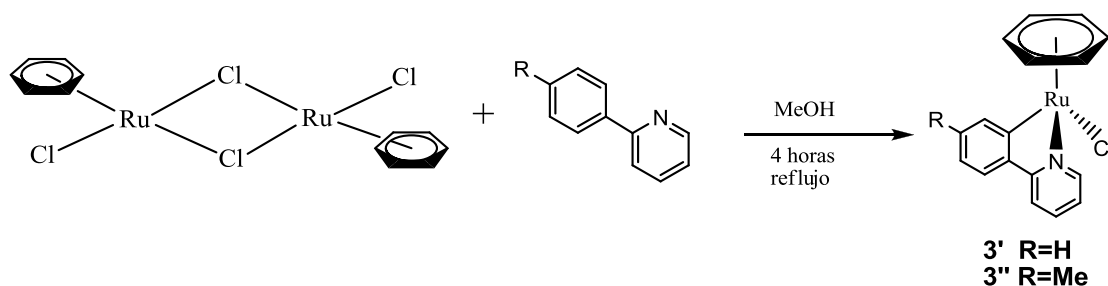
**1b.** Rendimiento 184 mg, 70%. RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 300.5218 MHz): 7.79 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, H1), 7.11-6.85 (m, 3H, H2+H3+H4) 5.76 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 3.59 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12 Hz, H5) 3.31 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12 Hz, H6), 2.93 (s, 3H, NMe), 2.74 (s, 3H, NMe), 1.84-1.53 (m, 6H, PBU<sub>3</sub>), 1.43-1.20 (m, 12H, PBU<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 9H, PBU<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, 121.6565 MHz) 13.02 (s, PBU<sub>3</sub>), -144 (h, J<sub>P-F</sub> = 704.6 PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 516 [(M+H) - PF<sub>6</sub>] (100%), 438 [(M+H)-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+PF<sub>6</sub>)] (34%), 314 [(M+H)-(PBU<sub>3</sub>+PF<sub>6</sub>)] (96%), 236 [(M+H)-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>+PBU<sub>3</sub>+PF<sub>6</sub>)] (30%). IR(FTIR):  $\nu$  831(PF<sub>6</sub>, fuerte) Análisis Elemental: Calculado para C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>Ru 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> %C= 46.98, %H= 6.59, %N=1.99, encontrado %C= 47.41, %H= 6.51, %N=2.21.



**1c.** Rendimiento 275 mg, 85 %. RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 300.5218 MHz): 8.05 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, H1), 7.53 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, SbPh<sub>3</sub>), 7.44 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, SbPh<sub>3</sub>), 7.32 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, SbPh<sub>3</sub>), 7.16 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H2), 6.96 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H3), 6.69 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, H4) 5.79 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 3.17 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15 Hz, H5) 3.04 (s, 3H, NMe) 2.93 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12 Hz, H6), 2.74 (s, 3H, NMe). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, 121.6565 MHz): -144 (h, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706.5 Hz, PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 667 [(M + H) - PF<sub>6</sub>] (12%), 589 [(M + H) - (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PF<sub>6</sub>)] (2%), 314 [(M + H) - (SbPh<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (45%), 236 [(M + H) - (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + SbPh<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (10%). IR (FTIR):  $\nu$  831 (PF<sub>6</sub>, fuerte). Análisis Elemental: Calculado para C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>NPRuSb: C, 48.85; H, 4.10; N, 1.73; encontrado: C, 48.83; H, 4.10; N, 1.87.

#### 4.2.2 Síntesis de los complejos ciclometalados neutros [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(phpy)(Cl)] (**3'**) y [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(tolpy)(Cl)] (**3''**)

Los metalociclos [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(phpy)(Cl)] (**3'**) y [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(tolpy)(Cl)] (**3''**) fueron sintetizados (ecuación 4.3) de acuerdo con la literatura<sup>46,47</sup>. En un tubo de Schlenk purgado por triplicado se colocó 0.2 g (0.4 mmol) del dímero [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Se purgó nuevamente por triplicado y se agregaron 30 mL de metanol y 0.2 mL de la arilpiridina (2-fenilpiridina (1.4 mmol) o 2-*p*-toluilpiridina (1.2 mmol)). Se calentó la mezcla de reacción a reflujo por 4 horas, utilizando un baño de aceite. Se quitó del baño de aceite y se evaporó el disolvente a presión reducida. Se purificó con una columna de alúmina empacada, utilizando como eluyente diclorometano, colectando la fracción de color naranja. Se evaporó a sequedad y se disolvió con 4 mL de diclorometano para cristalizar por difusión, se agregó una mezcla de 2 mL de diclorometano y 2 mL éter dietílico anhidro y se agregó una última fracción con éter dietílico hasta llenar el tubo de Schlenk. Los cristales obtenidos se lavaron con éter dietílico anhidro y se guardaron bajo atmósfera de nitrógeno. Los rendimientos obtenidos fueron: (**3'**) 70%, (**3''**) 65%.

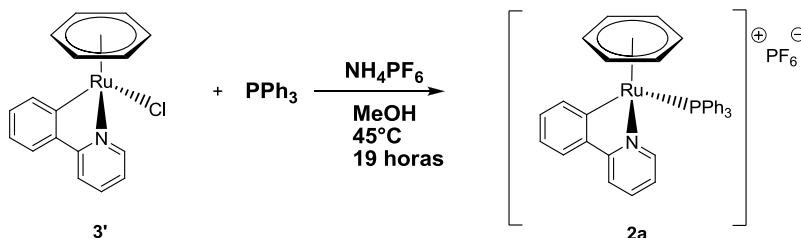


**Ecuación 4.3** Síntesis de los complejos ciclometalados [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(phpy)(Cl)] (**3'**) y [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(tolpy)(Cl)] (**3''**)

#### 4.2.3 Síntesis de los complejos ciclometalados catiónicos [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(phpy)(L)]PF<sub>6</sub>

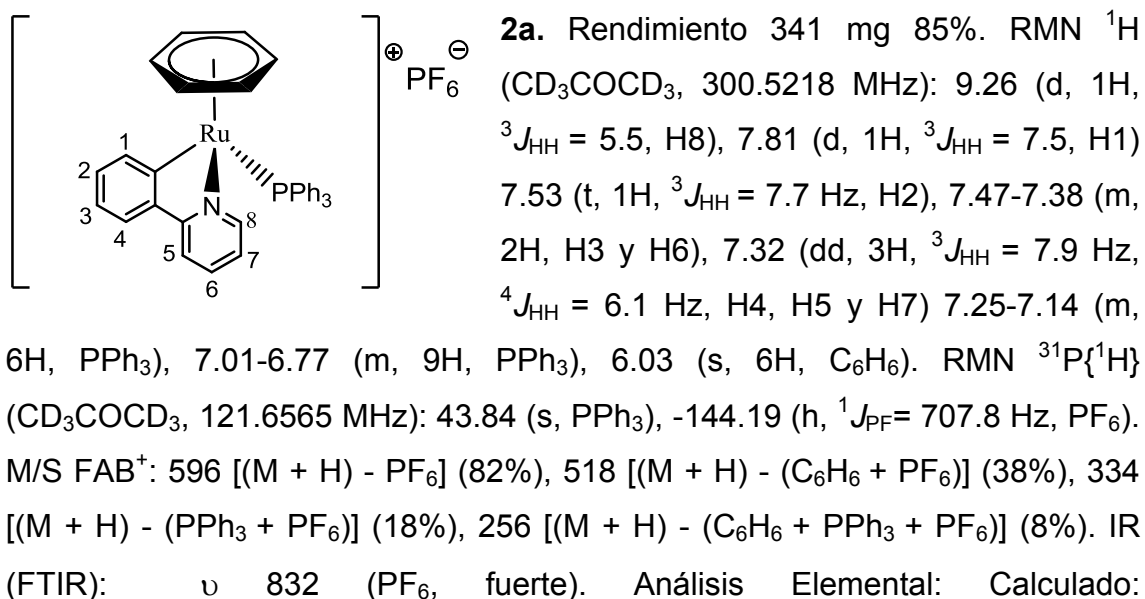
Se intercambió el cloro en el complejo neutro (**3'**) por los ligantes: PPh<sub>3</sub> (**2a**), *n*Bu<sub>3</sub> (**2b**) o SbPh<sub>3</sub> (**2c**) o acetonitrilo (**2d**), para sintetizar los complejos ciclometalados [Ru(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-py)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(L)]PF<sub>6</sub>

El complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  (**2a**) (ecuación 4.4) fue sintetizado en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, en el cual se colocaron 200 mg (0.543 mmol) del complejo neutro, 213 mg (0.815 mmol) de la  $\text{PPh}_3$  y  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (177 mg, 1.086 mmol). Se agregaron 25 mL de metanol anhidro y la reacción se realizó con agitación a  $40^\circ\text{C}$  por 19 horas.

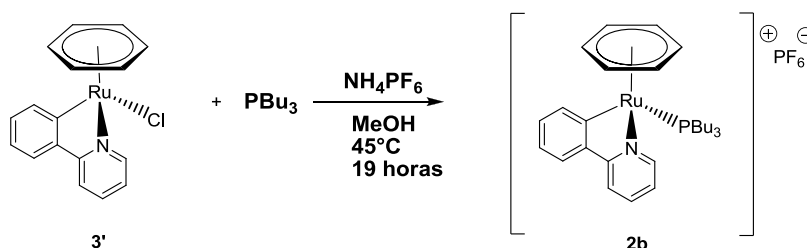


**Esquema 4.4** Síntesis del metalociclo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  (**2a**)

Se evaporó el disolvente a presión reducida y se purificó con una columna empacada de alúmina, utilizando diclorometano como eluyente. Se colectó la fracción amarilla en un tubo de Schlenk y se volvió a evaporar a presión reducida, después se cristalizó por difusión, utilizando para la primera fracción 5 mL de diclorometano, la segunda fracción 2 mL de diclorometano y 2 mL de éter dietílico anhidro y se completó el llenado del tubo de Schlenk con éter dietílico. Los cristales obtenidos se lavaron con éter dietílico 4 veces y se secaron al vacío.



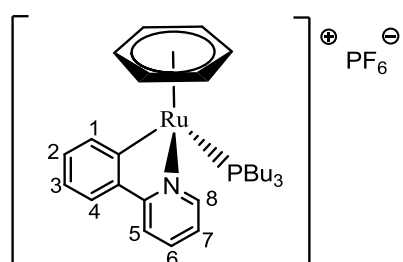
$C_{35}H_{29}F_6NP_2Ru \cdot CH_2Cl_2$ : C, 52.38, H, 3.78; N, 1.70. Encontrado: C, 52.98; H, 3.82; N=1.83.



**Ecuación 4.5** Síntesis del complejo  $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(phpy)(PBU_3)]PF_6$  (**2b**).

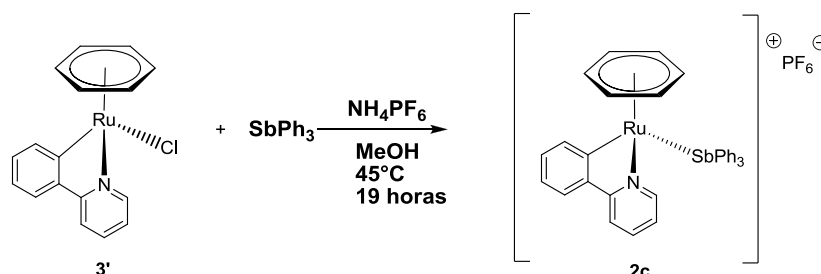
La síntesis del complejo  $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(phpy)(PBU_3)]PF_6$  (**2b**) (ecuación 4.5), se realizó en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, en el cual se colocaron 200 mg (0.542 mmol) del complejo  $[Ru(phpy)(\eta^6-C_6H_6)(Cl)]$ , 0.203 mL (0.815 mmol) de la  $PnBu_3$ ,  $NH_4PF_6$  (177 mg, 1.086 mmol) y se agregaron 20 mL de metanol anhidro y la reacción se efectuó con agitación a  $40^\circ C$  por 19 horas.

Pasado el tiempo de reacción, la mezcla es color amarillo, se evaporó el disolvente a presión reducida y se purificó con una columna empacada de alúmina, utilizando diclorometano como eluyente. Se colectó la fracción amarilla en un tubo de Schlenk y se volvió a evaporar a presión reducida, después se cristalizó por difusión, utilizando para la primera fracción 5 mL de diclorometano, la segunda fracción 2 mL de diclorometano y 2 mL de éter dietílico anhidro y se completó el llenado del tubo de Schlenk con éter dietílico anhidro. Los cristales obtenidos se lavaron con éter dietílico 4 veces y se secaron al vacío.



**2b.** Rendimiento 0.368 mg 70%. RMN  $^1H$  ( $CD_3COCD_3$ , 300.5218 MHz): 9.23 (d,  $^3J_{HH} = 5.8$  Hz, 1H, H8), 8.18 (d, 1H,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, H1), 8.06-7.91 (m, 3H, H2, H3 y H6), 7.26 (t, 1H,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, H4), 7.21-7.12 (m, 2H, H5 y H7), 6.16 (s, 6H,  $C_6H_6$ ), 1.53-1.11 (m, 18H,  $PBU_3$ ), 0.8 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 9H,  $PBU_3$ ). RMN  $^{31}P\{^1H\}$  ( $CD_3COCD_3$ , 121.6565 MHz): 21.39 (s,  $PBU_3$ ): -144 (h,  $J = 706.6$   $PF_6$ ).

M/S FAB<sup>+</sup>: 536 [(M + H) - PF<sub>6</sub>]: (100%), 458 [(M + H) - (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PF<sub>6</sub>)] (28%), 334 [(M + H) - (PBU<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (18%), 256 [(M + H) - (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PBU<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (19%). IR (FTIR):  $\nu$  832 (PF<sub>6</sub>, fuerte). Análisis Elemental: Calculado para C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>Ru: C, 51.17; H, 6.07; N, 2.06. Encontrado: C, 51.26; H, 5.91; N, 2.08.

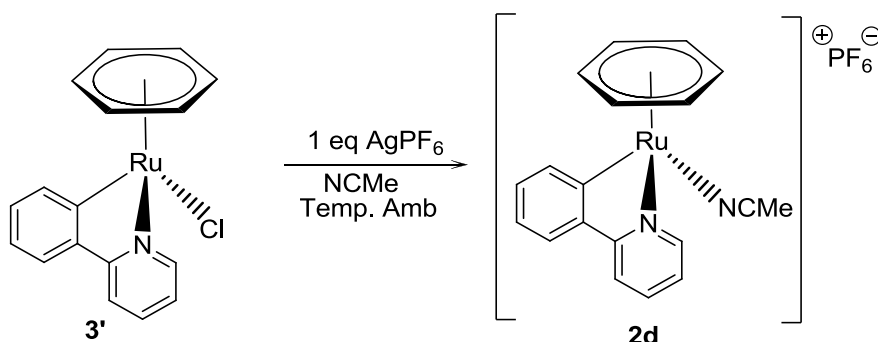


**Ecuación 4.6** Síntesis del complejo [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(phpy)(SbPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**2c**).

El complejo [Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(phpy)(SbPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> (**2c**) fue sintetizado en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, en el cual se colocaron 200 mg (0.542 mmol) del complejo neutro, 287.7 mg (0.815 mmol) de la trifenilestibina y NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (177 mg, 1.086 mmol). Se agregaron 25 mL de metanol anhidro y la reacción se realizó con agitación a 40°C por 19 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente y se procedió a purificar mediante una columna de alúmina empleando diclorometano como eluyente, se recolectó la fracción amarilla. Para cristalizarlo se concentró a 5 mL el diclorometano, se agregó una segunda fase que es una mezcla de diclorometano y éter dietílico 50/50 y posteriormente una fase de éter dietílico. Se obtuvieron cristales de color amarillo.



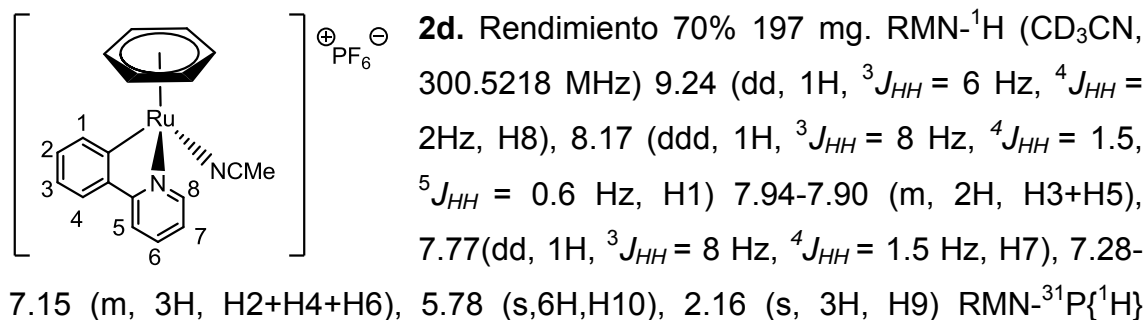
Se sintetizó el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  (**2d**) a partir del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{Cl})]$  empleando  $\text{AgPF}_6$  en acetonitrilo, para obtener el complejo (Ecuación 4.7).



**Ecuación 4.7** Síntesis del metalociclo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$  (**2d**)

En un tubo de Schlenk purgado por triplicado se agregaron 200 mg (0.543 mmol) del complejo neutro, 137.4 mg (0.543 mmol) de  $\text{AgPF}_6$  y 25 ml de acetonitrilo anhidro. Se dejó reaccionar durante 2 horas a temperatura ambiente, se observó la formación de un precipitado blanco. El líquido se transfirió vía cánula a otro Schlenk, al cual se le adaptó en la parte superior un filtro con una capa de celita para retener el precipitado (todo bajo atmosfera inerte).

Una vez que todo el líquido ha sido transferido, se evaporó el disolvente y se procedió a cristalizar. Se disolvió el sólido en 2 mL diclorometano y se cristalizó por difusión, una vez que se formaron los cristales se lavaron con éter dietílico. Se obtuvieron cristales amarillos, los cuales se guardaron bajo atmosfera de nitrógeno porque son sensibles al aire.



(CD<sub>3</sub>CN, 121.6565 MHz): -144 (h.,  $J_{P-F} = 704.25$  PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 375 [(M + H) - PF<sub>6</sub>] (1%), 297 [(M + H) - (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PF<sub>6</sub>)] (2%), 334 [(M + H) - (NCCH<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (32%), 256 (8%) [(M + H) - (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + NCCH<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)]. IR(FTIR):  $\nu$ (PF<sub>6</sub>) 827 (fuerte),  $\nu$  (NCCH<sub>3</sub>) 2261 (baja). Análisis Elemental: Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>F<sub>6</sub>NPRu: %C= 43.94, %H= 3.30, %N=5.39, encontrado: %C= 43.83, %H= 3.22, %N=5.30.

### 4.3 Polimerización de monómeros vinílicos

Las polimerizaciones de los monómeros St, MMA, VAc usando los complejos ciclometalados de rutenio(II), fueron realizadas en disolución (monómero/MEK 50/50 v/v) bajo atmosfera de argón o nitrógeno, en una relación molar 200/1/1 [St]<sub>0</sub>/[iniciador]<sub>0</sub>/[complejo]<sub>0</sub>. Se empleó como iniciador BEB y para el VAc adicionalmente se usó el CCl<sub>4</sub> como iniciador. Las reacciones fueron realizadas en ampollitas de vidrio selladas bajo atmósfera de nitrógeno y en tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, no hubo diferencia entre los resultados obtenidos empleando ampollitas o tubo de Schlenk. Las reacciones fueron realizadas a una temperatura de 80°C y se agregó *n*-decano como estándar interno. Se determinó la conversión por cromatografía de gases (GC) y el peso molecular experimental ( $M_{(nGPC)}$ ) por cromatografía de permeación de gel.

#### 4.3.1 Polimerización de estireno

La polimerización del St empleando los complejos de rutenio (II), se realizó de la siguiente manera: en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado se agregaron 3 mL (27 mmol) de estireno, 18  $\mu$ L (0.135 mmol) de 1-bromo-etilbenceno (BEB) como iniciador, y 50 mg (0.135 mmol) del complejo **3'**, 3 mL de MEK y 0.3 mL de *n*-decano. La mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente 10 minutos a temperatura ambiente hasta obtener una disolución homogénea.



La mezcla de reacción se colocó en un baño de aceite previamente calentado a 80°C. Se tomaron alícuotas a diversos intervalos de tiempo empleando una jeringa desgasificada.

También se realizó la polimerización de estireno ampollitas selladas bajo atmósfera de nitrógeno. El procedimiento fue el siguiente: la mezcla de reacción se agregó un tubo Schlenk previamente purgado por triplicado, posteriormente se dividió en partes iguales en ampollitas, a las cuales se les hizo los tres ciclos de purgado, para posteriormente ser selladas y puestas en una baño de aceite previamente calentado a 80°C. A distintos tiempos se sacaron las ampollitas del baño, se enfriaron y se rompieron, se tomó una alícuota para determinar la conversión por CG y el peso molecular.

#### **4.3.2 Polimerización del acetato de vinilo**

La polimerización del acetato de vinilo (VAc) fue realizada como sigue: en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado se colocaron el complejo **1b** (178 mg, 0.271 mmol), CCl<sub>4</sub> (26 µL, 0.271 mmol), VAc (5 mL, 54.2 mmol), *n*-decano (0.5 mL), 5 mL de MEK. La mezcla de reacción fue agitada durante 10 minutos a temperatura ambiente, hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente la mezcla de reacción fue dividida en 8 alícuotas (0.62 mL) y se colocaron en ampollitas, a las cuales se realizó los tres ciclos de vacío-nitrógeno y después se sellaron bajo atmósfera de nitrógeno. Las ampollitas fueron colocadas en un baño de aceite previamente calentado a 80°C. Las ampollitas fueron retiradas del baño de aceite en el tiempo deseado.

#### **4.3.3 Polimerización de metacrilato de metilo**

La polimerización de metacrilato de metilo (MMA) fue realiza en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, donde se colocaron el complejo **2b** (100 mg, 0.147 mmol), BEB (20 µL, 0.135 mmol), MMA (3 mL, 29 mmol), *n*-

decano (0.3 mL) y MEK (3 mL). La mezcla de reacción se dejó agitando por 15 minutos, posteriormente se tomaron alícuotas de 0.75 mL y se colocaron en ampollitas de vidrio a las cuales son selladas bajo nitrógenos y puestas a calentar en un baño de aceite previamente calentado a 80°C. A diferentes tiempos se extrajeron del baño.

#### **4.3.4 Verificación del carácter radicalico**

Con el fin de determinar si la polimerización con los complejos **1a-d**, **2a-d**, **3'** y **3''** se llevaba a cabo vía radicales se usó TEMPO (N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina), el cual es un radical estable que funciona como una trampa de radicales.

Las mezclas de reacción fueron preparadas con una relación  $[\text{monómero}]_0/[\text{BEB}]_0/[\text{complejo}]_0/\text{TEMPO} = 200/1/1/5$ . Los reactivos se colocaron en un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, se agregó MEK (50/50 v/v monómero/MEK) y *n*-decano. Se dejaron agitando y posteriormente se tomaron, con una jeringa, alícuotas que se pusieron en ampollitas de vidrio, las cuales fueron purgadas por triplicado, selladas y colocaron en un baño de aceite a 80°C. Las ampollitas fueron retiradas a las 6 horas y 24 horas, se abrieron y se tomó de cada ampollita una alícuota para analizar por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos se muestran en el capítulo 5.

Asimismo se verificó la polimerización en presencia del iniciador y los complejos.

#### **4.3.5 Estudio de la interacción entre complejo e iniciador.**

En un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado, se agregaron en una relación molar 1/1 el iniciador BEB y del complejo **1a**: 50 mg del complejo se disolvieron en 1 mL de MEK, una vez disueltos se agregó el iniciador. Se dejó mezclar durante 10 minutos, se tomaron aproximadamente

0.3 mL de solución, se colocaron en otro tubo de Schlenk y se evaporaron a sequedad, posteriormente se agregaron aproximadamente 0.25 mL de acetona deuterada y con una jeringa se colocaron en un tubo de RMN, se realizó la resonancia tanto de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La mezcla restante se colocó en baño de aceite precalentado a  $80^\circ\text{C}$ , durante tres horas, se detuvo el calentamiento, se tomó otra alícuota de 0.3 mL y se evaporó el disolvente en un tubo de Schlenk, se agregó acetona deuterada y se colocó con una jeringa en un tubo de RMN.

En un tubo de Schlenk previamente purgado por triplicado se colocaron 50 mg (0.069 mmol) del catalizador **1a**, BEB  $9.5\ \mu\text{L}$  (0.069 mmol) y 1.5 mL de MEK, se tomó una alícuota para GC/MS, la mezcla de reacción se dividió en dos ampolletas, se sellaron bajo nitrógeno y se colocaron en un baño de aceite a  $80^\circ\text{C}$ . Después de 2 horas de reacción se enfria una de las reacciones y se tomó una alícuota para GC/MS, la última ampolleta se retiró a las tres horas y se colocó una alícuota en un vial para GC/MS.

#### 4.3.6 Estudio de la interacción entre complejo y el estireno.

Para estudiar la interacción entre el complejo **2b** y el St se realizó una reacción en un tubo de RMN sellado en acetona deuterada con 5 equivalentes de estireno y un equivalente del complejo **2b**. La reacción se preparó de la siguiente manera: 50 mg (0.0735 mmol) del complejo **2b** se coloraron en un tubo de Schlenk, previamente purgado por triplicado, se agregó aproximadamente 0.4 mL de acetona deuterada, se agitó a que esta disuelto y se inyectan  $42\ \mu\text{L}$  (0.367 mmol) de St, se agitó diez minutos y se coloca en un tubo de resonancia provisto con una válvula de Young. Se realizó una resonancia magnética nuclear de protón y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  antes de iniciar la reacción, después se colocó el tubo de RMN en un baño de aceite previamente calentado a  $80^\circ\text{C}$ . La reacción fue monitoreada por  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

#### 4.4 Caracterización

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: resonancia magnética nuclear, espectroscopia infrarrojo, espectrometría de masas, difracción de rayos X y análisis elemental.

La resonancia magnética nuclear (RMN) se realizó en un equipo JEOL GX (300.5311 MHz para  $^1\text{H}$  y 121.16565 MHz  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ ). Las unidades de desplazamiento son reportadas en ppm, empleando como disolventes  $\text{CD}_3\text{CN}$  y  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

La espectrometría de masas fue realizada en un equipo JEOL de alta resolución marca JMS-SX102A mediante la técnica de ionización de bombardeo rápido de átomos en forma de ión positivo ó  $\text{FAB}^+$  (Fast Atom Bombardment) por sus siglas en ingles.

La difracción de rayos X se llevó a cabo en un equipo Bruker Smart Apex CCD. Los análisis elementales se hicieron en un instrumento analizador Exeter Analytical CE-440.

La espectroscopia infrarroja se realizó en un equipo Bruker-Alpha ATR.

Los estudios electroquímicos se realizaron en un galvanostato potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT 12 en una celda de tres electrodos: el electrodo auxiliar fue de platino, el electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  saturado y el electrodo de trabajo fue de carbón vítreo.

La conversión del monómero a polímero fue determinado por cromatografía de gases en un equipo Shimadzu GC 2010 equipado con una columna capilar RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm ID, 0.5  $\mu\text{m}$ ) y detector de flama (FID). Condiciones de análisis: temperatura de inyección  $220^\circ\text{C}$ ; rampa de temperatura 4 min,  $40^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $220^\circ\text{C}$ , 2 min  $220^\circ\text{C}$ .

La determinación de conversión de monómero a polímero se hizo agregando a la mezcla de reacción un estándar interno (*n*-decano). Se homogenizó la mezcla de reacción y se tomó una muestra cero para conocer las condiciones iniciales de monómero y estándar, posteriormente se tomaron distintas muestras a intervalos de tiempo determinado. La conversión se obtiene por la comparación de la relación del monómero-estándar a tiempo cero con la relación de las muestras tomadas a diferentes tiempos.

La medición de la dispersidad y de los pesos moleculares se realizó en un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separation Model, cuenta con un detector de índice de refracción integrado, modelo Waters 2414, con un desgasificador en línea y un banco de columnas HSPgel HR MB-L con un rango de  $M_w$  de  $5 \times 10^2$  a  $7 \times 10^5$  y HSPgel HR MB-B con un rango de  $M_w$  de  $1 \times 10^3$  a  $4 \times 10^6$ . Se utiliza tetrahidrofurano (THF) como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min y una temperatura de 35°C. Se realizó una curva de calibración a las condiciones anteriormente descritas, utilizando estándar de poliestireno.

El peso molecular número promedio teórico ( $M_{n(Teo)}$ ) para las polimerizaciones fue calculado con la siguiente ecuación:

$$M_{n(Teo)} = \frac{\alpha * W * [M]_0}{[Ini]}$$

Donde:

$\alpha$  = Conversión calculada por cromatografía de gases.

W = Peso molecular del monómero.

$[M]_0$  = Concentración molar del monómero.

$[Ini]$  = Concentración molar del iniciador.

#### **Ecuación 4.8** Cálculo del $M_{n(Teo)}$

El cálculo de  $M_{n(Teo)}$  se hace suponiendo que se forma una cadena de polímero por molécula del iniciador, es decir que existe una participación completa del iniciador en la formación de radicales para la polimerización radicalica viviente/controlada.

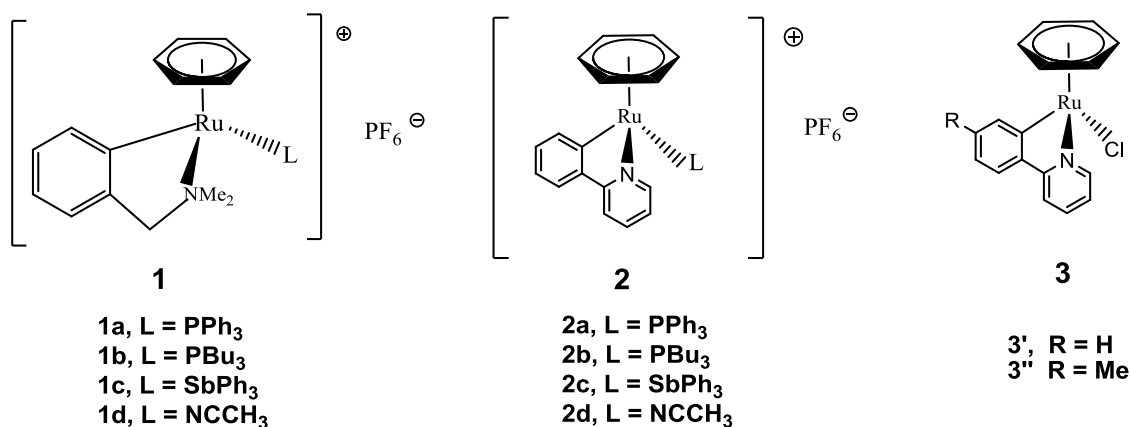
Para determinar las interacciones del catalizador con el iniciador se realizó un análisis de cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS). Se realizó en un equipo Shimadzu GC-2010/MS-QP2010a, equipado con auto-muestreador. AOC-20i. La temperatura del inyector es de 320°C, con una razón del Split de 1:5 y volumen de inyección de 1µL. La separación de los componentes en el analito de interés, se llevó a cabo con una columna capilar, con espesor de 0.25 µm [30 m X 0.32 mm ID Rtx®-5MS(RESTEK) con 5 m de guarda columna integrados], a una velocidad de flujo de 1.21 mL/min y 70 kPa de presión de helio. Para una mejor separación de analitos de interés, se utilizó una rampa de temperaturas en la columna, partiendo de una temperatura inicial de 50°C, manteniéndose isotérmica por 3 min, seguido de calentamiento a una velocidad de 10°C/min hasta 340°C. La temperatura de la interfase y la fuente de iones se ajustan a 340°C y 220°C, respectivamente.

Los cromatogramas y espectros de masa fueron adquiridos por impacto electrónico (EI) a 70 eV, con un intervalo de masa de 40-900 (m/z). Los datos son almacenados y procesados utilizando el software Shimadzu GC-MS Solution (versión 2.5, Shimadzu, Kyoto Japan). Los componentes son identificados por comparación del espectro de masas con la base de datos NIST05. Un análisis semi-cuantitativo es llevado a cabo de acuerdo a cada área de pico, para determinar la distribución del componente.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Síntesis de los complejos ciclometalados catiónicos

Para evaluar la influencia de diferentes parámetros como la labilidad de los ligantes y la densidad electrónica en el centro metálico, la estructura de los complejos fue gradualmente modificada: i) dos diferentes ligantes ciclometalados dmmba (grupo **1**) y phpy (grupo **2** y **3**) y ii) mediante la reacción de sustitución del ligante cloro por diferentes ligantes como fosfinas (**a** y **b**) y  $\text{SbPh}_3$  (**c**) y  $\text{NCMe}$  (**d**) (Figura 5.1).



**Ecuación 5.1** Complejos ciclometalados **1a-d**, **2a-d**, **3'** y **3''**.

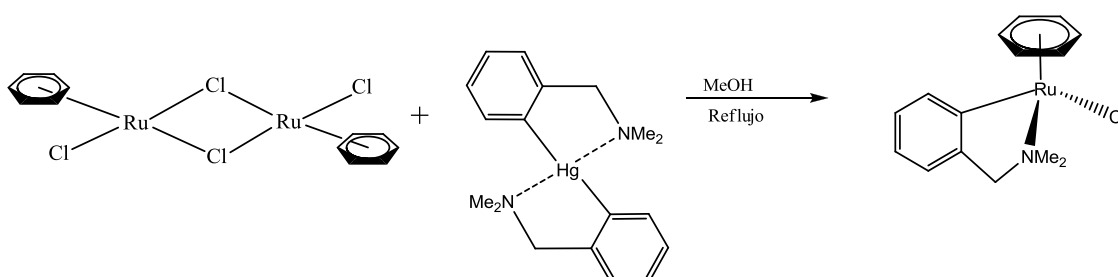
Para corroborar la síntesis exitosa de estos catalizadores y su estructura fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$ , IR, difracción de rayos X y análisis elemental, a continuación se hace una discusión de los resultados obtenidos.

### 5.1.1 Complejos ciclometalados tipo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{L})]\text{PF}_6$

Para la síntesis de los complejos ciclometalados  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{L})]\text{PF}_6$  se contemplaron dos rutas:

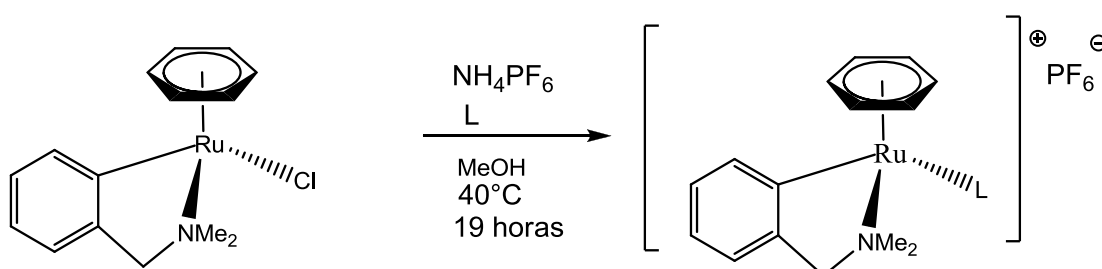
- Sintetizar los complejos partiendo del complejo neutro  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Cl})]$ .
- Empleando el complejo catiónico  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NMe})\text{PF}_6$ .

En la primera ruta de síntesis se sintetiza el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Cl})]$  (ecuación 5.1) empleando un organomercurado y el dímero de rutenio de acuerdo con lo reportado en la literatura.<sup>48</sup>



**Ecuación 5.1** Síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Cl})]$ <sup>48</sup>

Posteriormente este complejo se hace reaccionar con el ligante correspondiente y el hexafluorofosfato de amonio, en metanol a 40°C por 19 horas (ver ecuación 5.3).

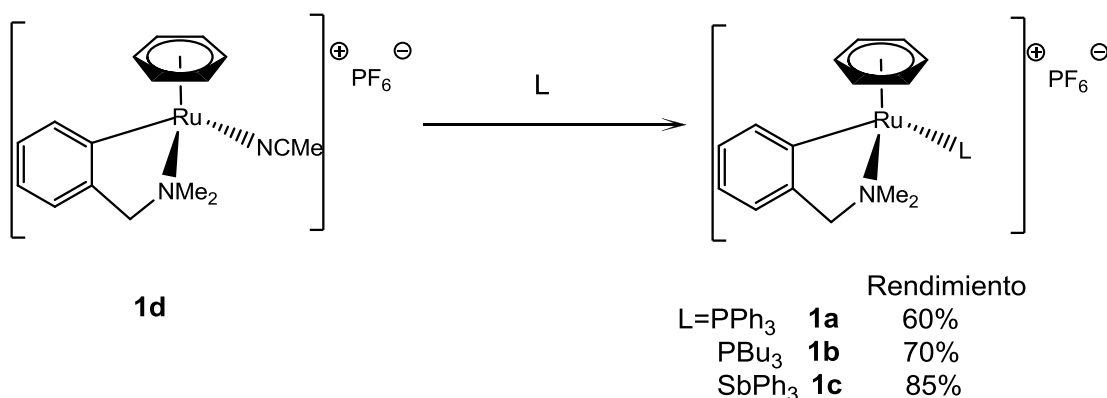


Rendimiento		
L=PPh <sub>3</sub>	<b>1a</b>	50%
PBu <sub>3</sub>	<b>1b</b>	55%
SbPh <sub>3</sub>	<b>1c</b>	40%

**Ecuación 5.2** Síntesis de los complejos catiónicos **1a-c** a partir del complejo neutro  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Cl})]$



El segundo método es empleando el complejo ciclometalado  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  (**1d**), para posteriormente hacerlo reaccionar con el ligante  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}n\text{Bu}_3$  ó  $\text{SbPh}_3$  (ecuación 5.3). Se eligió esta síntesis porque se obtiene un mejor rendimiento, además de que la síntesis es más sencilla comparada con el empleo del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})\text{Cl}]$  y los compuestos organomercurados son tóxicos.



**Ecuación 5.3** Síntesis de los complejos **1a-c** a partir del complejo **1d**.

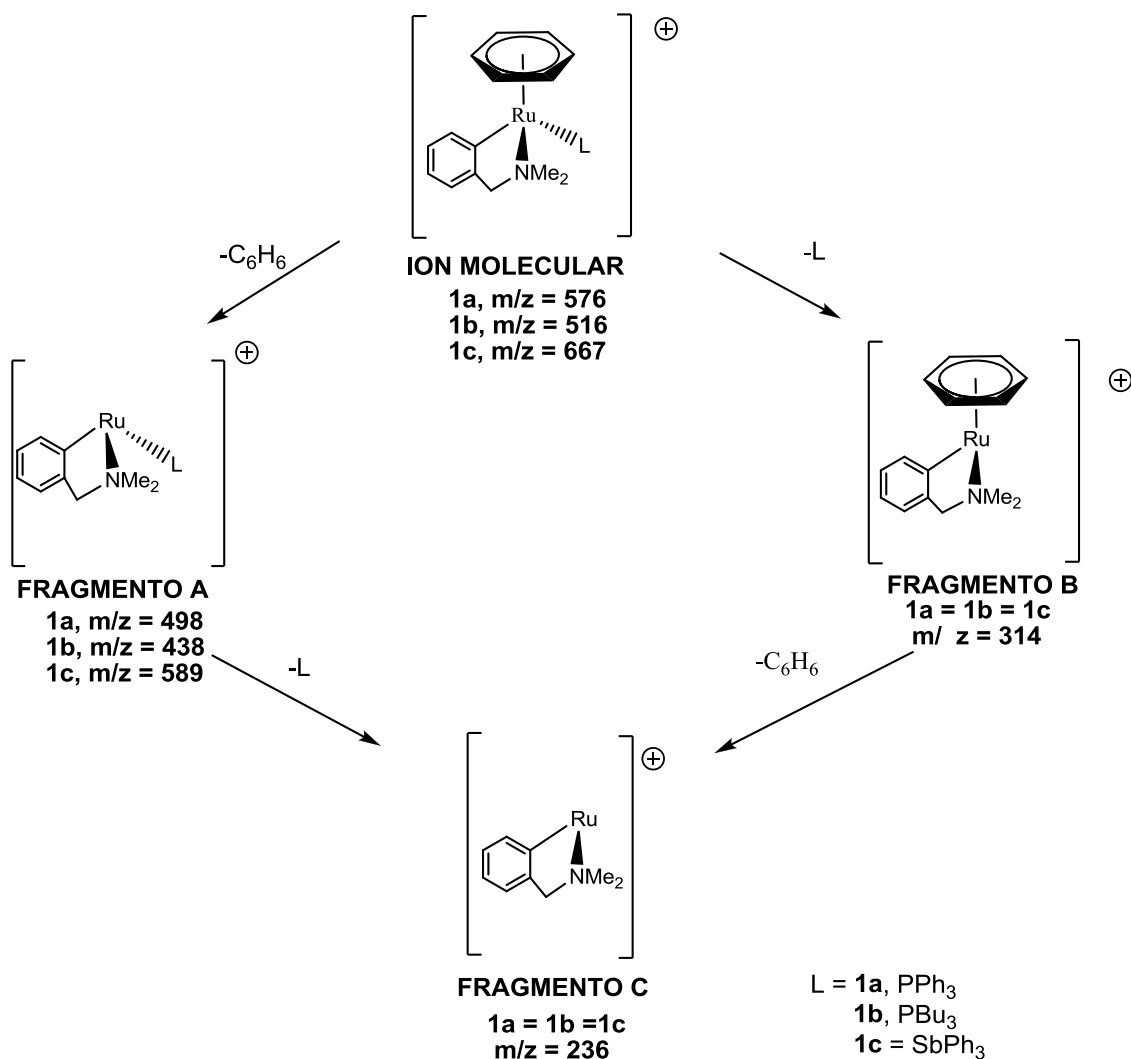
➤ **Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>**

Este tipo de espectroscopia muestra la parte catiónica del complejo. En la tabla 5.1 se observan los fragmentos ionizados para los complejos **1a**, **1b** y **1c**. El ion molecular corresponde con la parte catiónica de la fórmula molecular propuesta para estos complejos. Podemos notar que para el complejo **1b** el ión molecular corresponde al pico base, lo que indica que este complejo es el más difícil de fragmentar. En cambio para los complejos **1a** y **1c** se observa en menor abundancia del ion molecular. El fragmento A corresponde a la pérdida del benceno (-78 unidades) siendo este el que se encuentra en menor abundancia relativa para estos complejos, también se observa el fragmento B que corresponde a la pérdida de los ligantes  $\text{PPh}_3$  para **1a** (-262 unidades),  $\text{P}n\text{Bu}_3$  **1b** (-202 unidades) y  $\text{SbPh}_3$  **1c** (-274 unidades) a partir del ión molecular. Por último el fragmento C el cual está formado por el metal y el ligante ciclometalado. En cada fragmento se puede observar la isotopía característica del rutenio (Ver Anexo).

COMPLEJO	ION MOLECULAR		FRAGMENTO A		FRAGMENTO B		FRAGMENTO C	
	<i>m/z</i>	%( <i>a.r.</i> )	<i>m/z</i>	%( <i>a.r.</i> )	<i>m/z</i>	%( <i>a.r.</i> )	<i>m/z</i>	%( <i>a.r.</i> )
<b>1a</b>	576	18	498	12	314	15	236	6
<b>1b</b>	516	100	438	34	314	96	236	30
<b>1c</b>	667	12	589	2	314	45	236	10

**Tabla 5.1** Fragmentación en espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> para los complejos **1a-c**.

Con estos resultados se propone el siguiente patrón de fragmentación para los complejos **1a-c**.



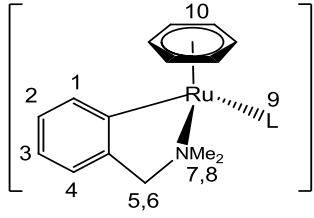
**Figura 5.1** Patrón de fragmentación propuesto para los complejos ciclotalados **1a-c**.

### ➤ Espectroscopia de Infrarrojo

Para los tres complejos **1a-c** existe una banda intensa que se encuentra entre  $836\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la presencia del contraión  $\text{PF}_6^-$ . También se puede observar una banda en  $1590\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a carbonos aromáticos.

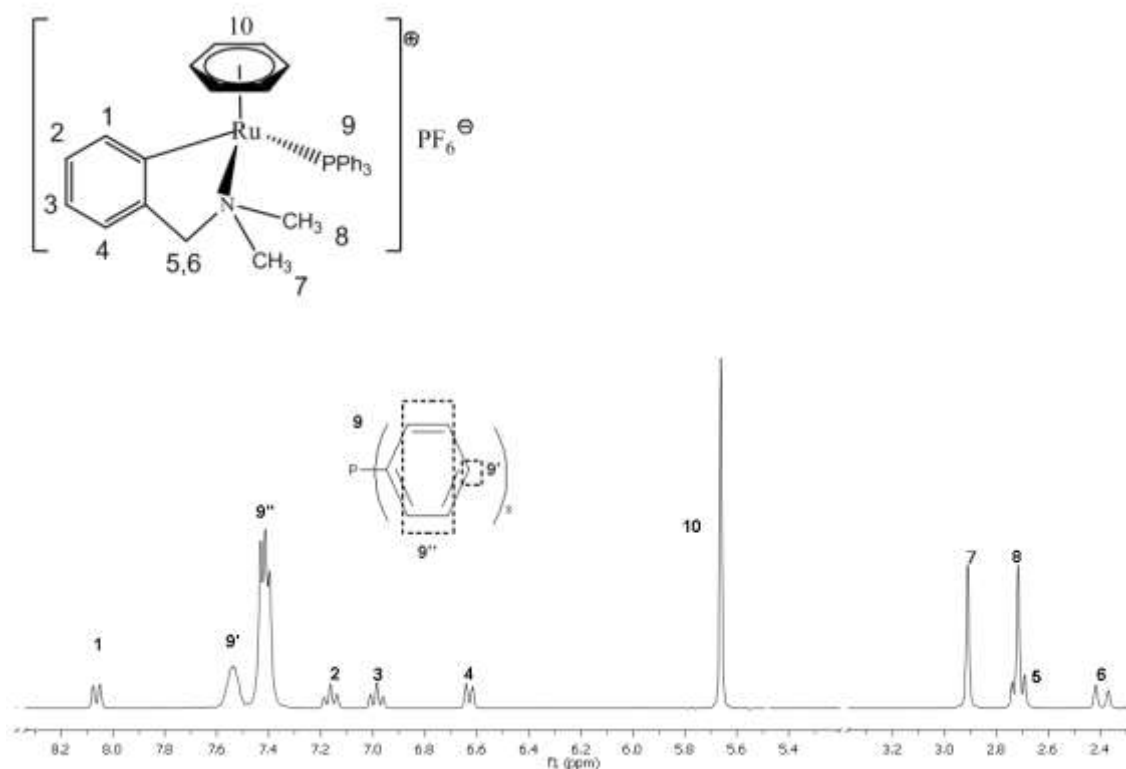
### ➤ Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En la tabla 5.2 se muestran algunos de los desplazamientos químicos obtenidos por resonancia magnética nuclear para los complejos **1a-d**. La asignación se realizó mediante apoyo del programa MestReNova® y lo reportado en la literatura para complejos similares. Encontramos a campo bajo el protón orto al enlace Ru-C a desplazamiento similar para los complejos **1a** ( $\text{PPh}_3$ ) y **1c** ( $\text{SbPh}_3$ ), que poseen dos ligantes con un comportamiento  $\pi$ -aceptor muy similar, lo que promueve que este protón se encuentre más desprotegido. En el caso del complejo **1b** en el que el ligante  $\text{PBU}_3$  tiene un carácter más  $\sigma$ -donador, el protón H1 (protón orto al enlace Ru-C) se encuentra más protegido por lo tanto lo encontramos desplazado hacia campo alto. Para los protones del  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ , los cuales son idénticos por simetría y libre rotación del ciclo, tienen similar desplazamiento para los tres complejos (5.60 a 5.79 ppm).

 <b>Complejo</b>	$\delta\text{H1}$	$\delta\text{H C}_6\text{H}_6$	$\delta\text{H9}$	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} \text{9P}$
<b>1a</b>	(d)8.04	(s) 5.60	(m)7.6-7.30	(s)33.5
<b>1b</b>	(d)7.79	(s)5.76	(m)1.84-0.8	(s)13.02
<b>1c</b>	(d)8.05	(s)5.79	(m)7.56-6.9	---

**Tabla 5.2** Algunos desplazamientos químicos en ppm observados en RMN para los complejos **1a-d**

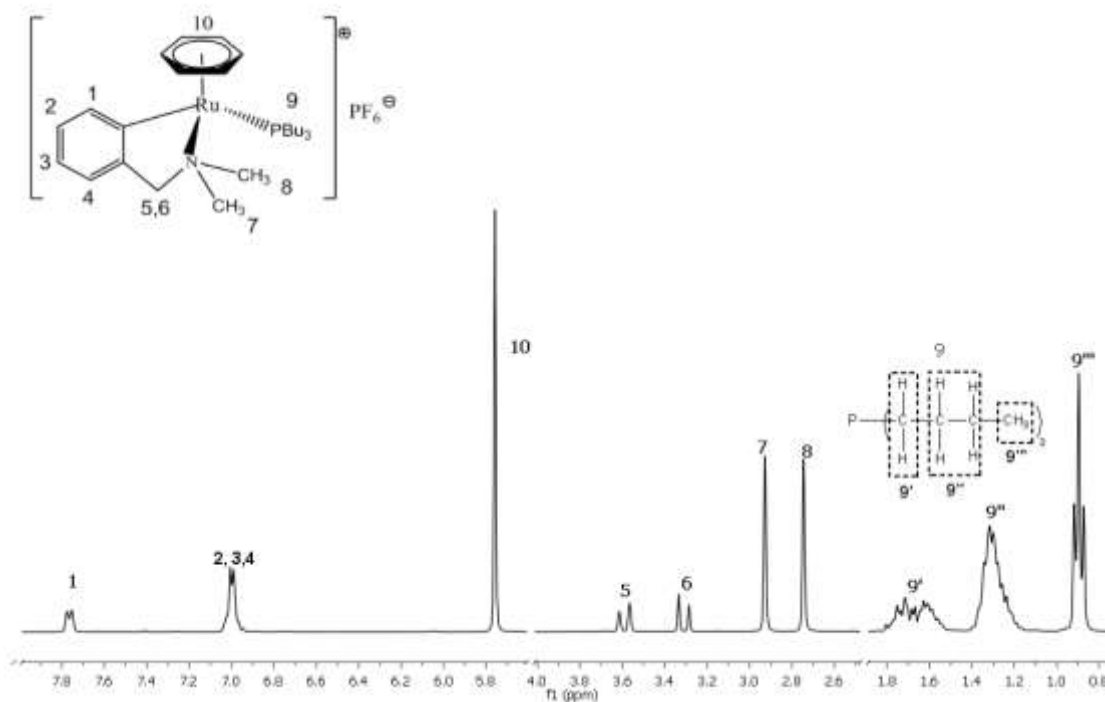
En la figura 5.2 tenemos la resonancia magnética nuclear de protón para el complejo **1a**, como vemos en la tabla anterior tenemos dos señales que corresponde a los protones de la trifenilfosfina, también se observan los protones correspondientes al anillo de la dmbs. A campo más alto encontramos dos singuletes que integran para tres protones y corresponden a los protones de los metilos unido al nitrógeno. Finalmente tenemos la presencia de dos señales dobles correspondientes a los dos átomos de hidrogeno del metileno.



**Figura 5.2** Espectro de <sup>1</sup>H de RMN para el complejo **1a** en acetonitrilo deuterado (300.5218 MHz).

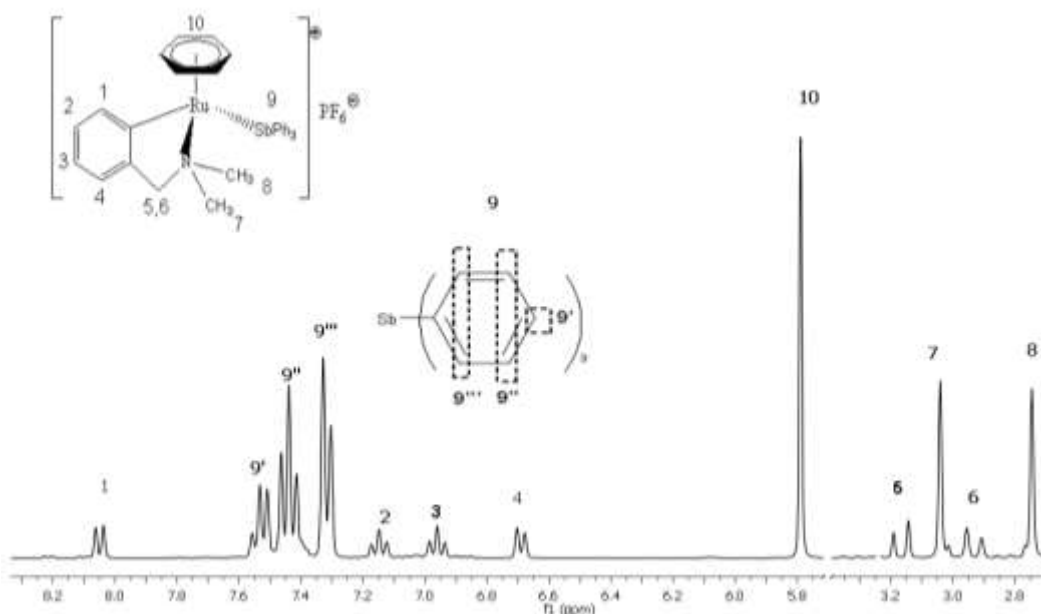
Para el complejo **1b** como comentamos arriba los protones de la dmbs se encuentran más protegidos, esto lo podemos notar en la RMN de protón (figura 5.3) se observa un multiplete en 7.11-6.85 ppm que integra para tres protones correspondientes a la dmbs, a diferencia del complejo **1a** en donde se observa una señal bien definida para cada protón. También esto se nota en los protones del metileno que se observan desplazados a campo más bajo. Los protones correspondientes a la P*n*Bu<sub>3</sub> se encuentran a campo más alto correspondiendo a tres multipletes en 0.84-1.53 ppm (integra para 6 protones),

1.43-1.20 ppm (integra para 12 protones), 0.90-0.84 ppm (integra para 9 protones).



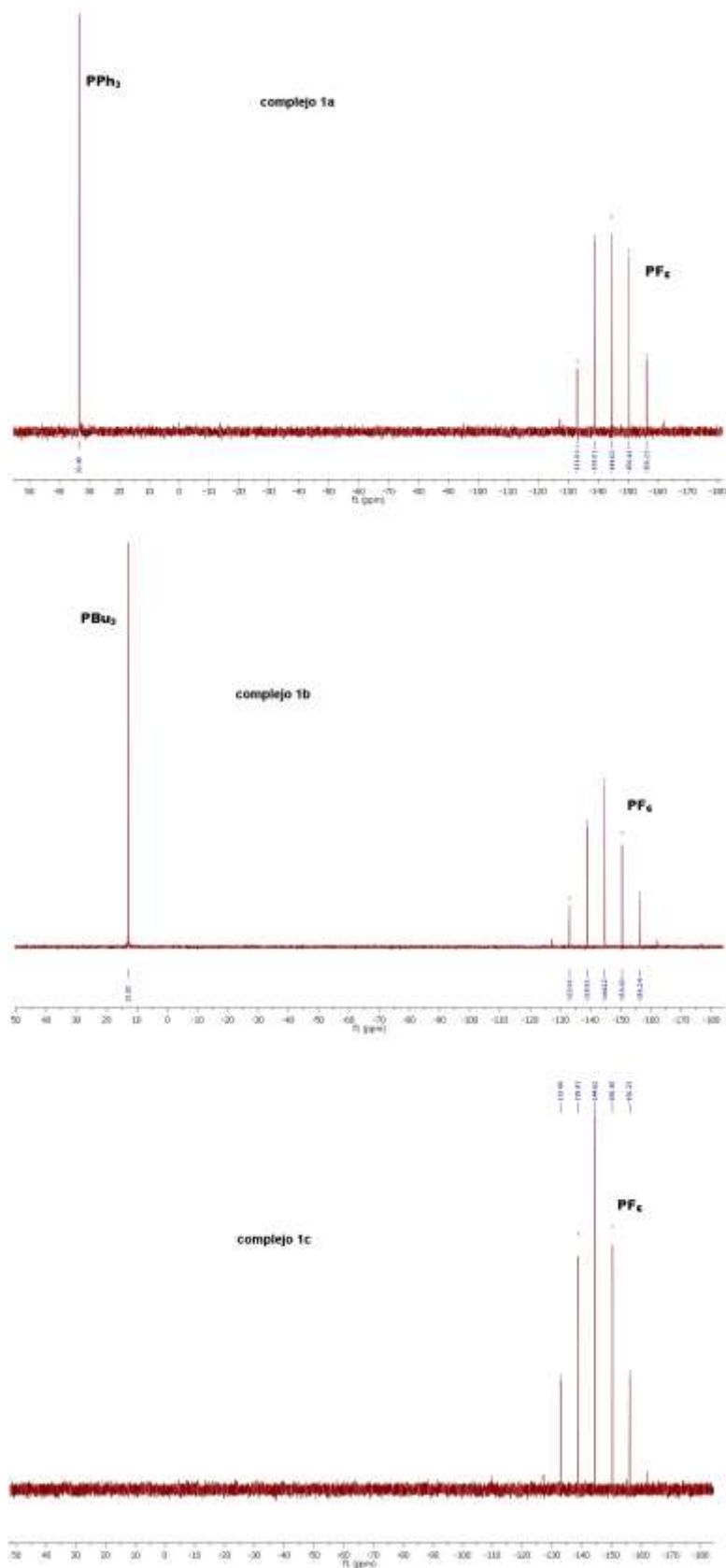
**Figura 5.3** Espectro de <sup>1</sup>H de RMN para el complejo **1b** en acetonitrilo deuterado 300.5218 MHz.

En las figuras 5.4 se muestra el espectro de RMN de protón para el complejo **1c**. Los protones correspondientes a la trifenilestibina se observan tres señales de 7.53-732 ppm,.



**Figura 5.4** Espectro de  $^1\text{H}$  de RMN para el complejo **1c** en acetonitrilo deuterado 300.5218 MHz.

Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN para los complejos **1a-c** se observan en la figura 5.5. Para el complejo **1a** se muestra un singulete en 33.5 ppm que corresponde a la fosfina coordinada presente en la estructura, así como el hepteto en -144 ppm correspondiente al anión hexafluorofosfato. En el caso del complejo **1b** un singulete en 13.02 ppm correspondiente al fósforo de la  $\text{P}n\text{Bu}_3$  coordinada y el hepteto en -144 ppm correspondiente al anión hexafluorofosfato. En el caso del complejo **1c**, en donde el ligante es el  $\text{SbPh}_3$  únicamente se ve en -144 ppm el hepteto correspondiente al  $\text{PF}_6^-$ .



**Figura 5.5** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de RMN para los complejos **1a-c** en acetonitrilo deuterado, 121.6565 MHz

➤ **Difracción de rayos X**

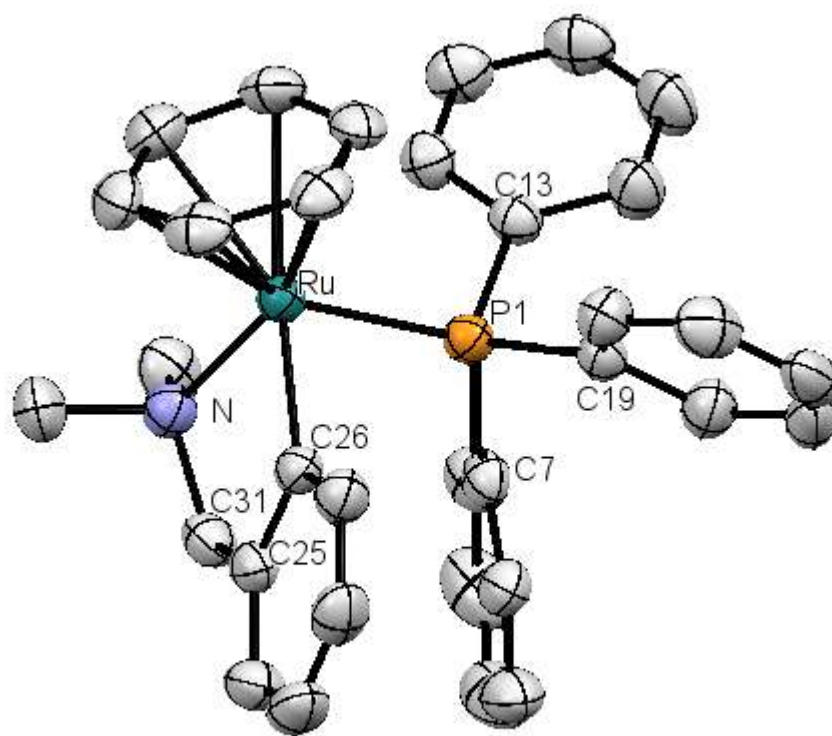
En la tabla 5.3 se muestran los datos cristalográficos para los complejos ciclometalados 1a, 1b y 1c. Los cristales para estos complejos fueron obtenidos por difusión lenta, empleando diclorometano y éter. El complejo 1a y el complejo 1c tienen el mismo sistema cristalino monoclinico, en cambio el complejo 1b cristaliza en un sistema triclinico con dos moléculas del complejo y una molécula de disolvente (diclorometano), esto es de acorde a los valores encontrados en análisis elemental.



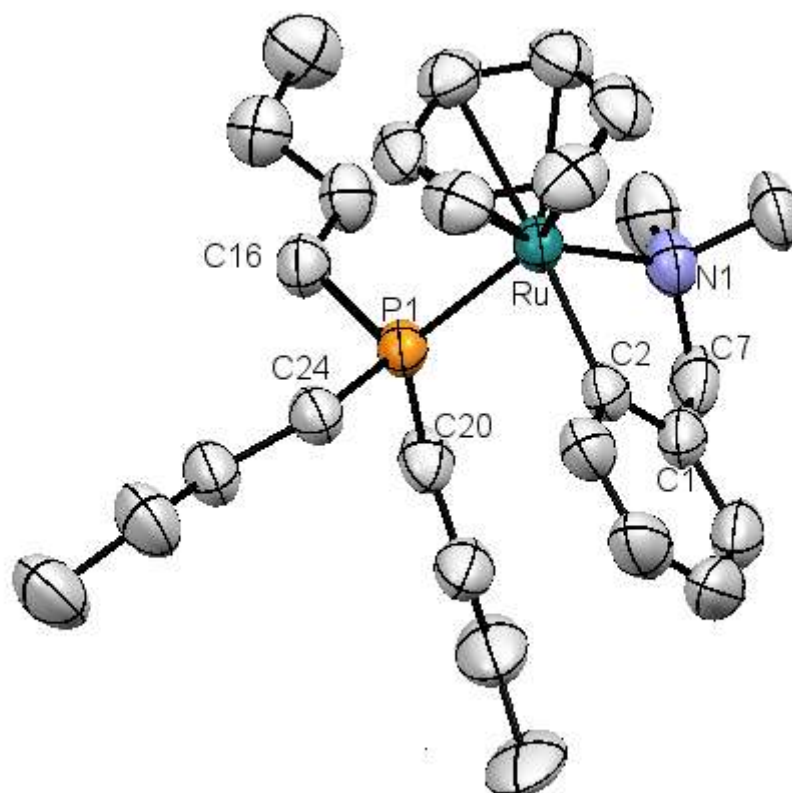
	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
Fórmula empírica	C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> F <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> Ru	C <sub>55</sub> H <sub>92</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> F <sub>6</sub> NPRuSb
Peso fórmula	720.61	1406.23	811.39
Temperatura (K)	298(2)	298(2)	298(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema Cristalino	monoclínico	triclínico	monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>
Celda unitaria (Å y °)	<i>a</i> = 11.5652(10) <i>b</i> = 17.5904(14) <i>c</i> = 15.4768(13) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 105.7810(10) $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 10.2217(9) <i>b</i> = 12.6684(11) <i>c</i> = 13.2789(12) $\alpha$ = 100.2230(10) $\beta$ = 100.5090(10) $\gamma$ = 97.099(2)	<i>a</i> = 17.650(5) <i>b</i> = 10.360(3) <i>c</i> = 18.661(5) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 112.841(4) $\gamma$ = 90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3029.9(4)	1642.1(3)	3144.8(15)
Z	4	1	4
Densidad (Calcd mg/m <sup>3</sup> )	1.580	1.422	1.714
Coef. Absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.685	0.708	1.450
<i>F</i> (000)	1464	726	1608
Tamaño del cristal (mm)	0.32 × 0.20 × 0.15	0.38 × 0.12 × 0.1	0.34 × 0.09 × 0.05
Intervalo $\theta$ (°)	1.79 a 25.35°	1.66 a 25.38	2.21 a 25.41
Rango de índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflexiones colectadas	24735	13685	25448
Reflexiones independientes	5529 [R(int) = 0.0576]	6006 [R(int) = 0.0324]	5785 [R(int) = 0.0797]
Corrección de Absorción	Ninguna	Analítica	Analítica
Método de refinamiento	Min. cuadrados <i>F</i> <sup>2</sup> - matrix completa	Min. cuadrados <i>F</i> <sup>2</sup> - matrix completa	Min. cuadrados <i>F</i> <sup>2</sup> - matrix completa
Dato/Restricción/Parámetro	5529/417/445	6006/530/460	5785/526 /471
Bondad de los datos en <i>F</i> <sup>2</sup>	0.910	0.955	0.915
Índices Finales R [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0384, <i>wR</i> 2 = 0.0721	<i>R</i> 1 = 0.0381, <i>wR</i> 2 = 0.0846	<i>R</i> 1 = 0.0516, <i>wR</i> 2 = 0.0991
Índices <i>R</i> (Todos los datos)	<i>R</i> 1 = 0.0574, <i>wR</i> 2 = 0.0775	<i>R</i> 1 = 0.0489, <i>wR</i> 2 = 0.0885	<i>R</i> 1 = 0.0849, <i>wR</i> 2 = 0.1090
Min. Máx. dens. elec. residual (e. Å <sup>3</sup> )	0.651 y -0.372	0.491 y -0.414	3.359 y -1.054

**Tabla 5.3** Datos cristalográficos para los complejos **1a-c**.

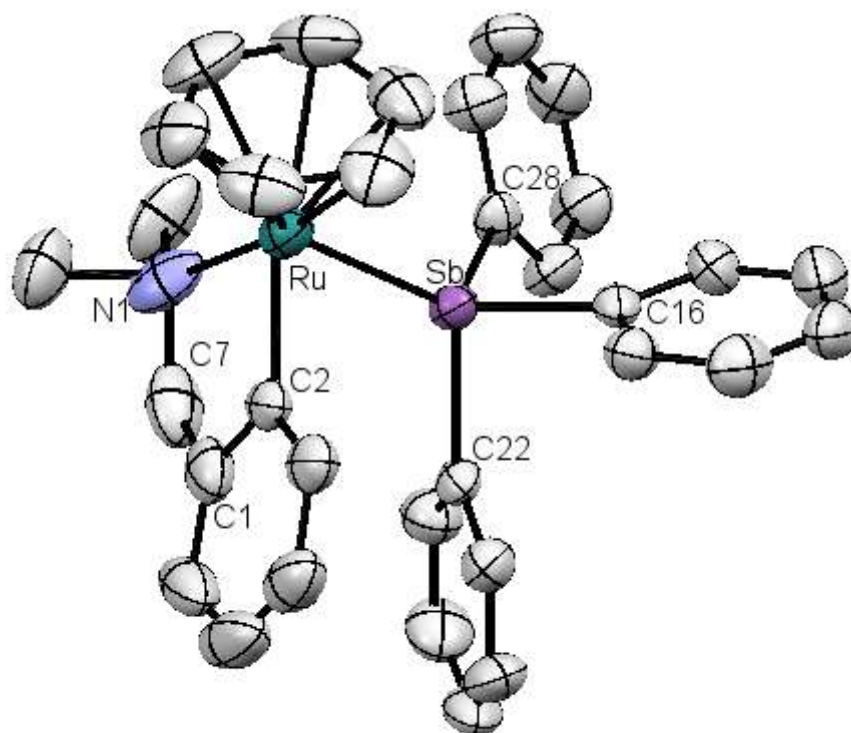
Como se puede observar en la figura 5.6 los tres complejos tienen una estructura medio sándwich “piano stool”.



**Complejo 1a**



**Complejo 1b**

**Complejo 1c**

**Figura 5.6** Estructura molecular obtenida de la difracción de Rayos X para los complejo **1a-c**. Se omite el anión hexafluorofato para mayor claridad y el disolvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) para el complejo **1b**.

En la tabla 5.4 se observan las distancias más representativas para los complejos ciclotmetalados **1a-d**. Los datos cristalográficos del complejo **1d** ya han sido reportados en la literatura,<sup>45</sup> únicamente se muestran con fines comparativos. La distancia de enlace entre el metal y el centroide es muy similar para todos los complejos, siendo más corta la del complejo **1d**. En el caso del enlace Ru-P no existe diferencia apreciable para los complejos **1a** con ligante  $\text{PPh}_3$  y **1b** ( $\text{PBU}_3$ ). En cambio, como era esperado la distancia entre el rutenio y el antimonio (complejo **1c**) es más grande que la distancia entre el rutenio y el fósforo en los complejos con fosfinas, reflejando el incremento del radio covalente del fósforo (1.10 Å) al antimonio (1.41 Å). En general estos datos son acordes a los que se encuentra en la literatura para este tipo de complejos.<sup>49, 50</sup>

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d [45]</b>
<b>Ru-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>*</b>	1.782	1.758	1.742	1.711
<b>Ru-C</b>	2.069(3)	2.067(3)	2.077(7)	2.069(2)
<b>Ru-N</b>	2.206(3)	2.200(3)	2.094(7)	2.170(2)
<b>Ru-E</b>	2.3603(9)	2.3534(9)	2.5986(9)	2.058(2)

E = P (a, b), Sb (c), N (d); \*centroide.

**Tabla 5.4** Longitud de enlaces (Å) más representativos de los complejos ciclometalados **1a-d**

En la tabla 5.5 se observan los ángulos más representativos para los complejos **1a-d**. No hay gran diferencia de valores entre los ángulos reportados para cada complejo, excepto para el ángulo formado entre el N-Ru-E, donde se observa que el ángulo más pequeño corresponde al complejo **1d** (con una diferencia de 1.6°) y el más alto es el del complejo **1b** (diferencia 10.5°). Esto probablemente se deba a las repulsiones entre los ligantes fosfinas o el ligante estibina y los grupos metilos del sustituyente dimetilamino.

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d [45]</b>
<b>N-Ru-C</b>	78.2(1)	78.30(12)	78.8(3)	78.10(10)
<b>N-Ru-E</b>	95.94(7)	98.85(7)	91.8(3)	86.65(9)
<b>C-Ru-E</b>	85.97(8)	86.35(8)	82.05(17)	85.98(9)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>*-Ru-E</b>	126.83	123.73	126.75	126.83

E = P (a, b), Sb (c), N (d); \*centroide.

**Tabla 5.5** Ángulos (°) más representativos de los complejos ciclometalados **1a-d**

El anillo ciclometalado conformado por el fragmento dmba y el metal para los complejos **1a-c** no es plano, porque los ángulos que conforman el ciclo son mayores a 108° (tabla 5.6), que es el valor aproximado que debería tener un ciclo de cinco lados para ser considerado plano.<sup>51</sup>

1a		1b		1c	
Ru-N-C31	110.1(2)	Ru-N-C7	108.2(2)	Ru-N-C7	111.8(6)
C31-C25-C26	117.1(3)	C2-C1-C7	116.5(2)	C2-C1-C7	114.2(7)
N-C31-C25	109.3(2)	N-C1-C7	109.4(3)	N-C1-C7	108.7(1)
Ru-C25-26	116.6(2)	Ru-C2-C1	116.0(2)	Ru-C2-C1	117.1(2)
Ru-P-C7	119.3(1)	Ru-P-C24	109.3(9)	Ru-Sb-C28	119.6(2)
Ru-P-C19	117.2(1)	Ru-P-C16	113.5(1)	Ru-Sb-C22	120.0(2)
Ru-P-C13	113.6(1)	Ru-P-C20	126.1(1)	Ru-Sb-C16	114.9(2)
C7-P-C19	98.7(1)	C16-P-C24	102.8(1)	C28-Sb-C16	98.7(3)
C19-P-C13	102.9(1)	C24-P-C20	102.3(1)	C28-Sb-C22	103.3(3)
C7-P-C13	102.6(1)	C16-P1-C20	100.1(1)	C22-Sb-C16	96.1(3)

**Tabla 5.6** Ángulos ( $^{\circ}$ ) correspondientes al ciclo conformado por el Ru-dmba y de el ligante E para los complejos **1a-d**

La geometría para el centro metálico de todos los complejos **1a-c** corresponde a una estructura de piano stool, con ángulos de  $120^{\circ}$  a  $130^{\circ}$ , esto es análogo a los valores reportados en la literatura para complejos con similar estructura.<sup>47</sup>

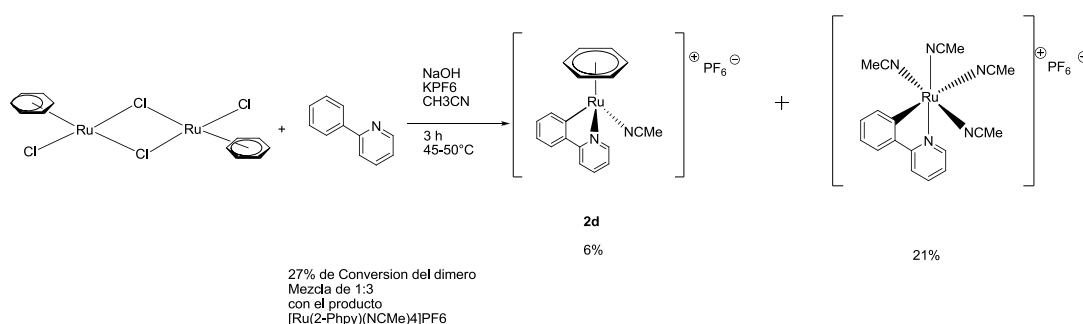
Los ligantes fosfinicos en los complejos **1a** ( $\text{PPh}_3$ ) y **1b** ( $\text{PBU}_3$ ) tienen una geometría tetraédrica distorsionada con ángulos desde  $100^{\circ}$  hasta  $103^{\circ}$ , estos son los valores similares a lo reportado para complejos similares.<sup>52</sup> Para el complejo **1c** con el ligante trifenilestibina también presenta una geometría tetraédrica, sin embargo los ángulos se reducen, debido a que el átomo de antimonio es de mayor tamaño y produce repulsiones de origen estérico.

### 5.1.2 Complejos ciclometalados tipo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{L})]\text{PF}_6$

La síntesis de los complejos ciclometalados catiónicos **2a-d** se hizo a partir del complejo ciclometalado neutro **3'**, intercambiando el ligante cloro por el respectivo ligante. Para la síntesis de los complejos se probaron varios disolventes entre ellos diclorometano y acetona, pero se obtenía una mezcla de productos. Sin embargo, con el empleo del metanol se logró el intercambio del cloro por el ligante correspondiente, obteniendo cristales de color amarillo que

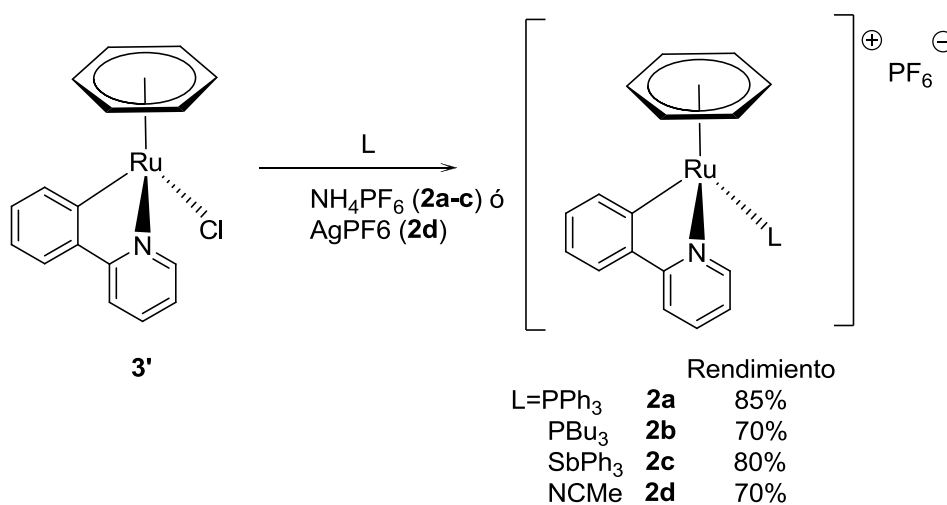
no son sensibles al oxígeno a temperatura ambiente y no es necesario almacenarlos bajo nitrógeno. (Ecuación 5.10)

Pfeffer y colaboradores<sup>44</sup> intentaron sintetizar el complejo ciclometalado **2d**, mediante la reacción del dímero  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Cl})_2]_2$  y la 2-fenilpiridina, pero después de 3 horas obtuvieron una mezcla de dos productos, el complejo **2d** (en menor porcentaje 6%) y el complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$  (en mayor porcentaje 21%) (ecuación 5.4). Después de 14 horas de reacción el producto obtenido corresponde únicamente al complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ .



#### Ecuación 5.4 Síntesis del complejo **2d** reportado por Pfeffer y colaboradores<sup>40</sup>

En este trabajo la estrategia que se utilizó fue sintetizar el complejo **2d** a partir del complejo **3'** empleando  $\text{AgPF}_6$  en acetonitrilo, con el fin de intercambiar el ligante cloro por un NCMe, logrando un rendimiento del 70%. Se obtuvieron cristales amarillos que son sensibles al aire y en disolución.



#### Ecuación 5.5. Ruta de síntesis para los complejos ciclometalados **2a-d**

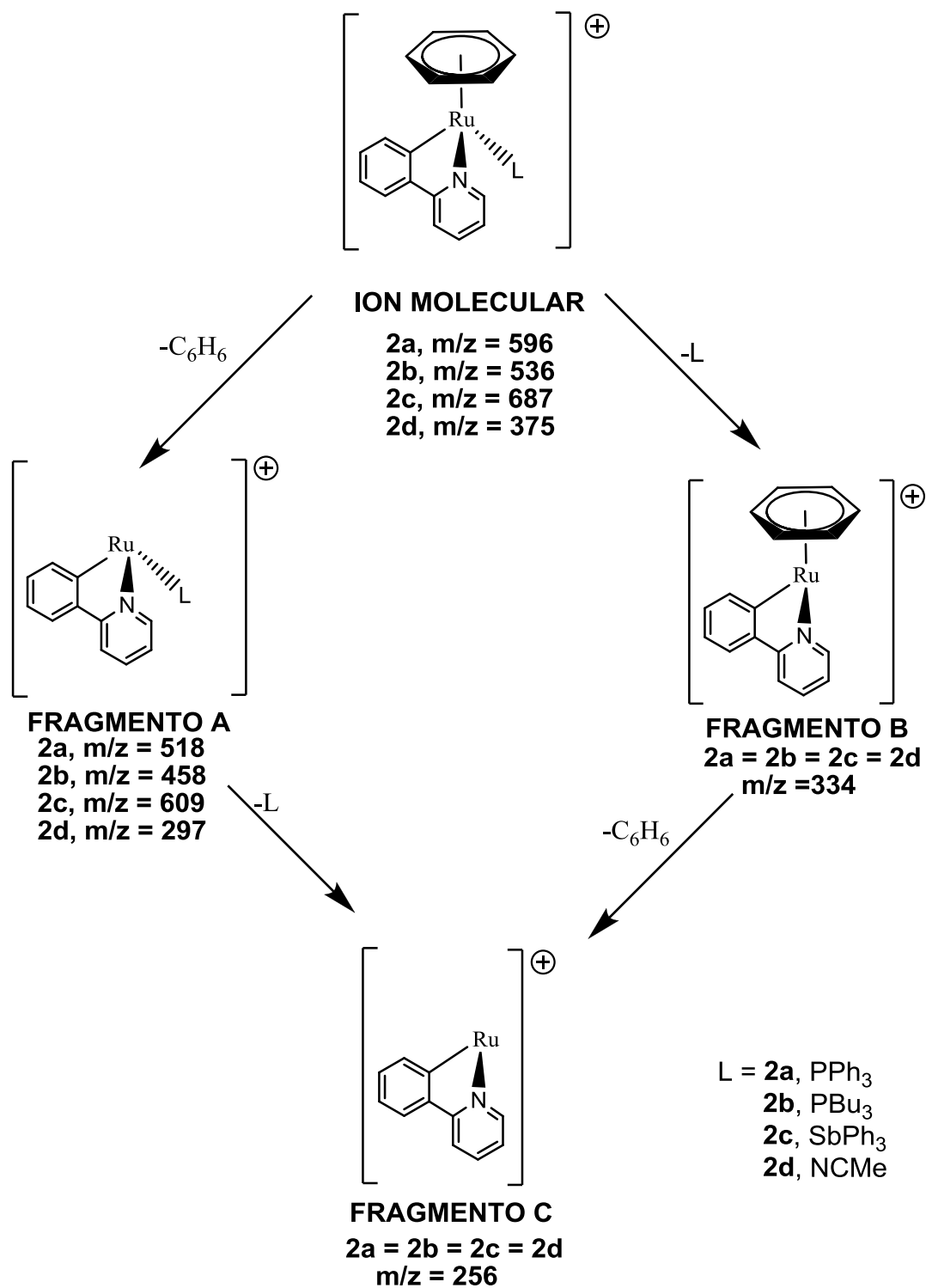
### ➤ Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

En la tabla 5.7 se ven los resultados obtenidos para la espectroscopia de masas (FAB<sup>+</sup>) para los complejos **2a-d**. Es importante notar que para el complejo **2b**, el pico base corresponde al ión molecular, mostrando que para este complejo es difícil la fragmentación, por lo que se presenta en un porcentaje menor la pérdida del areno (Fragmento A) y la de la PBU<sub>3</sub> (Fragmento B), además de la consecuente formación del fragmento C que corresponde únicamente al metal con la 2-fenilpiridina. Es un caso similar para el complejo **2a**, aunque el ión molecular está presente en menor abundancia relativa que el compuesto **2b** y el fragmento C se presenta en una abundancia relativa menor que el anterior complejo. Esto no sucede para los complejos **2c** y **2d**, donde el ión molecular no es el de mayor abundancia relativa para ambos complejos. Para el complejo **2c** se observa que el fragmento B es el que se encuentra en mayor abundancia que corresponde a la pérdida del ligante SbPh<sub>3</sub>. En cambio para el complejo ciclometalado **2d** aunque están presentes los mismos fragmentos que con los anteriores complejos, su abundancia relativa es menor, lo cual indica que este compuesto es más fácil de fragmentar. Al igual que con los complejos **1a-c**, en cada fragmento de los complejos **2a-d**, se observa la isotopía característica del rutenio.

COMPLEJO	ION MOLECULAR		FRAGMENTO A		FRAGMENTO B		FRAGMENTO C	
	<i>m/z</i>	%( <i>a.r</i> )	<i>m/z</i>	%( <i>a.r</i> )	<i>m/z</i>	%( <i>a.r</i> )	<i>m/z</i>	%( <i>a.r</i> )
<b>2a</b>	596	82	518	38	334	18	256	8
<b>2b</b>	536	100	458	28	334	18	256	19
<b>2c</b>	687	35	609	1	334	92	256	25
<b>2d</b>	375	10	297	2	334	2	256	8

**Tabla 5.7** Fragmentación en espectroscopia de masas FAB<sup>+</sup> de los complejos **2a-d**

Con estos resultados se propone el siguiente patrón de fragmentación para los complejos ciclometalados catiónicos **2a-d**.



**Figura 5.7** Patrón de fragmentación propuesta para los complejos **2a-d**.

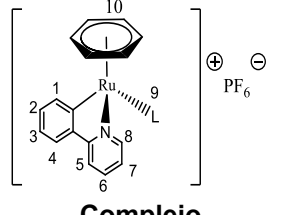


### ➤ Espectroscopia en el infrarrojo

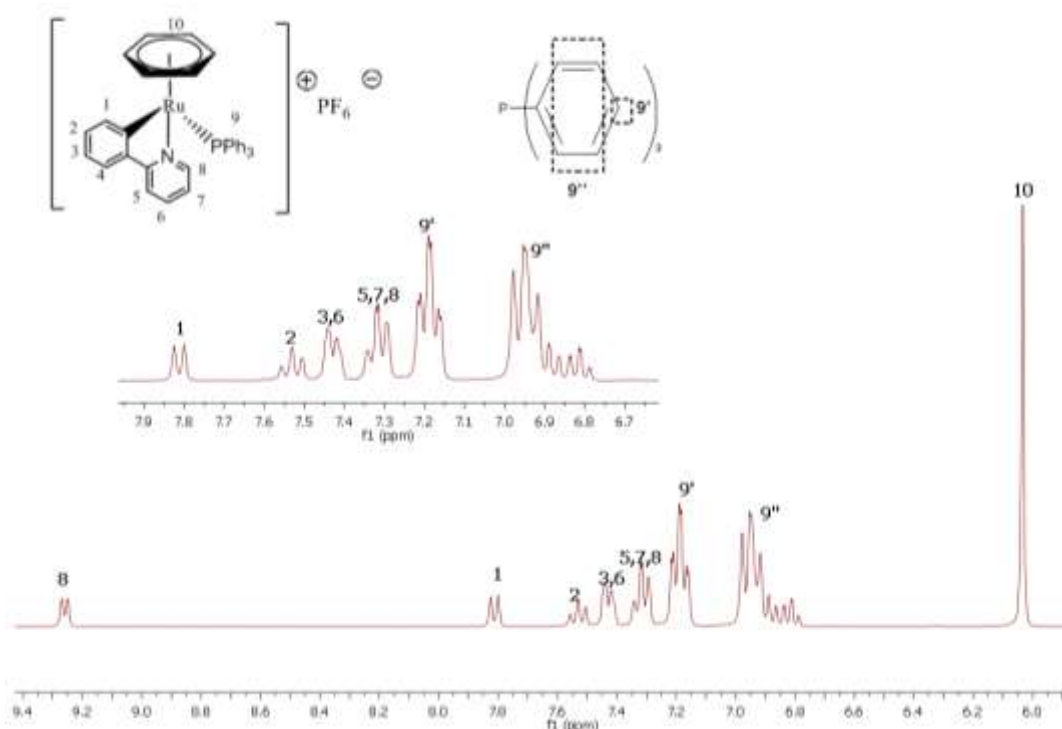
La espectroscopia de infrarrojo cobró importancia para verificar la síntesis exitosa de los complejos **2a-d**, porque nos permitió determinar la presencia del contraión  $\text{PF}_6$ . En estos complejos se observa una banda en 835-840  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace P-F. Para el complejo **2d** adicionalmente se observa una banda de mediana intensidad en 2261  $\text{cm}^{-1}$  la cual corresponde al estiramiento del triple enlace C-N.

### ➤ Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para estos complejos se muestran los espectros de RMN de protón y RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Como se puede observar en la tabla 5.8 el protón H8 para todos los complejos está desplazado a campo bajo, debido a que el enlace Ru-N desprotege al protón orto a este enlace, provocando que esta señal se desplace a campo bajo. El protón H1 que corresponde al protón orto al enlace Ru-C es la siguiente señal que se observa, para los complejos **2a** y **2c**, esta señal se encuentra a campo más bajo que los complejos **2b** y **2d** que tienen ligantes con un carácter  $\sigma$ -donador. Las señales que se encuentran en 7.25-6.77 ppm corresponden a los protones aromáticos para la trifenilfosfina (ver figura 5.8) y en 7.56-7.39 ppm para los protones aromáticos de la trifenilestibina (figura 5.10), para el complejo **2b** las señales a campo bajo de 1.53-0.8 ppm corresponden a los protones de la  $\text{P}n\text{Bu}_3$  (figura 5.9). En la figura 5.11 observamos un singulete a 2.16 ppm que integra para tres protones que corresponde al ligante NCMe. La presencia del ligante  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$  es confirmada para todos los complejos con un singulete que integra para seis protones entre 5.78 y 6.03 ppm.

 <b>Complejo</b>	$\delta_{H8}$	$\delta_{H1}$	$\delta_{H10}$	$\delta_{H9}$	$\delta^{31}P\{^1H\} \text{ 9P}$
<b>2a</b>	(d) 9.26	(d) 7.81	(s) 6.03	(m) 7.25-6.77	(s) 43.83
<b>2b</b>	(d) 9.23	(d) 8.18	(s) 6.02	(m) 1.53-0.8	(s) 22.08
<b>2c</b>	(d) 9.04	(dd) 7.86	(s) 6.06	(m) 7.56-7.39	---
<b>2d</b>	(dd) 9.24	(ddd) 8.17	(s) 5.78	(s) 2.16	---

**Tabla 5.8** Algunos desplazamientos químicos en ppm observados en RMN para los complejos **2a-d**, 300.5218 MHz



**Figura 5.8** Espectro de  $^1H$  de RMN para el complejo **2a** en acetona deuterada, 300.5218 MHz

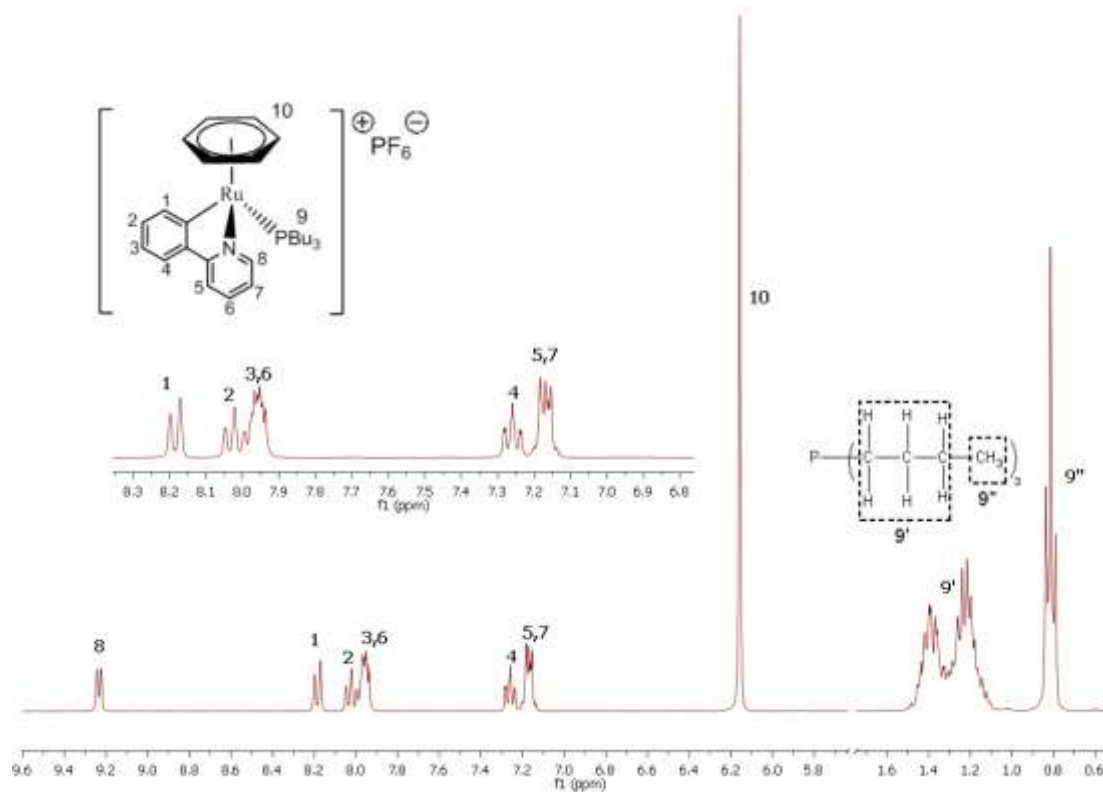


Figura 5.9 Espectro de  $^1\text{H}$  de RMN para el complejo **2b** en acetona deuterada, 300.5218 MHz.

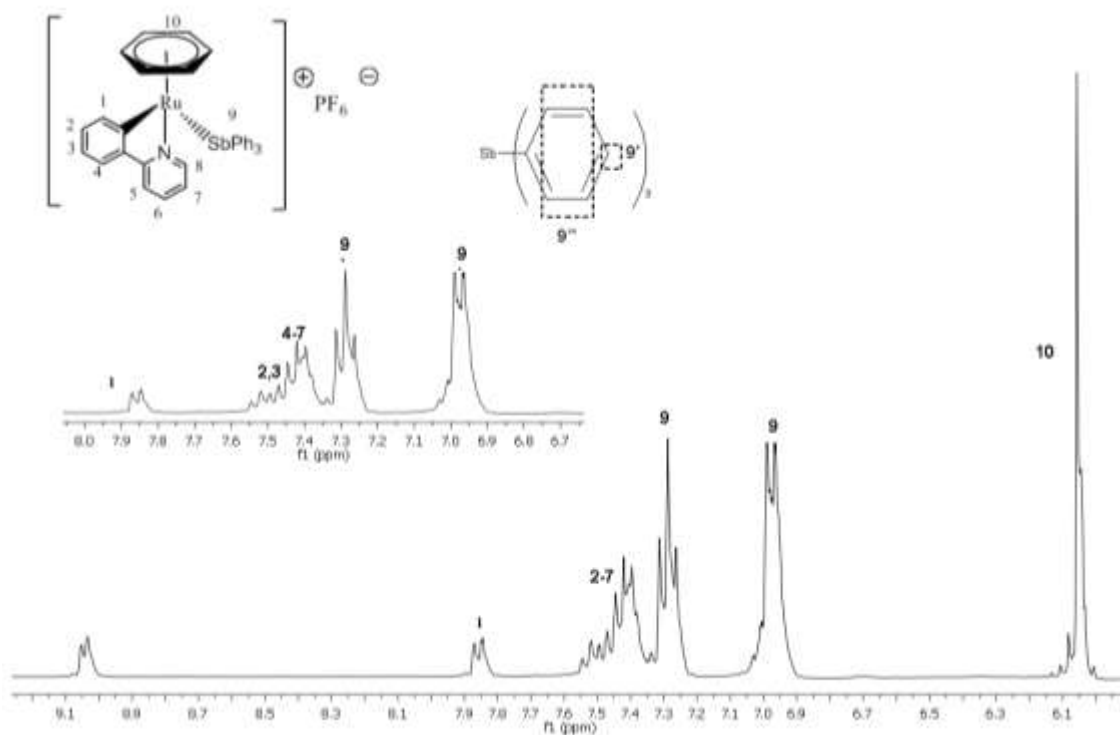
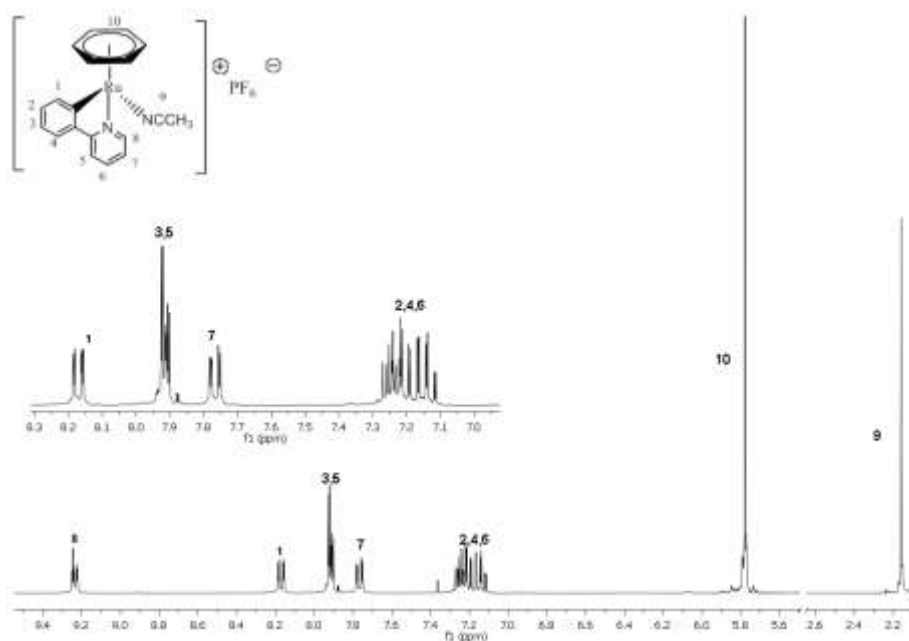


Figura 5.10 Espectro de  $^1\text{H}$  de RMN para el complejo **2c** en acetonitrilo, 300.5218 MHz.



**Figura 5.11** Espectro de  $^1\text{H}$  de RMN para el complejo **2d** en acetonitrilo deuterado, 300.5218 MHz.

En los espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para el complejo **2a** hay un singlete en 48.2 ppm correspondiente al fósforo de la  $\text{PPh}_3$  coordinada (figura 5.12) y para el caso del complejo **2b** encontramos el singlete a campo más bajo 22.08 ppm correspondiente a la  $\text{P}n\text{Bu}_3$  (figura 5.12). Para todos los complejos se confirma la presencia del anión hexafluorofosfato con un hepteto a -144 ppm.

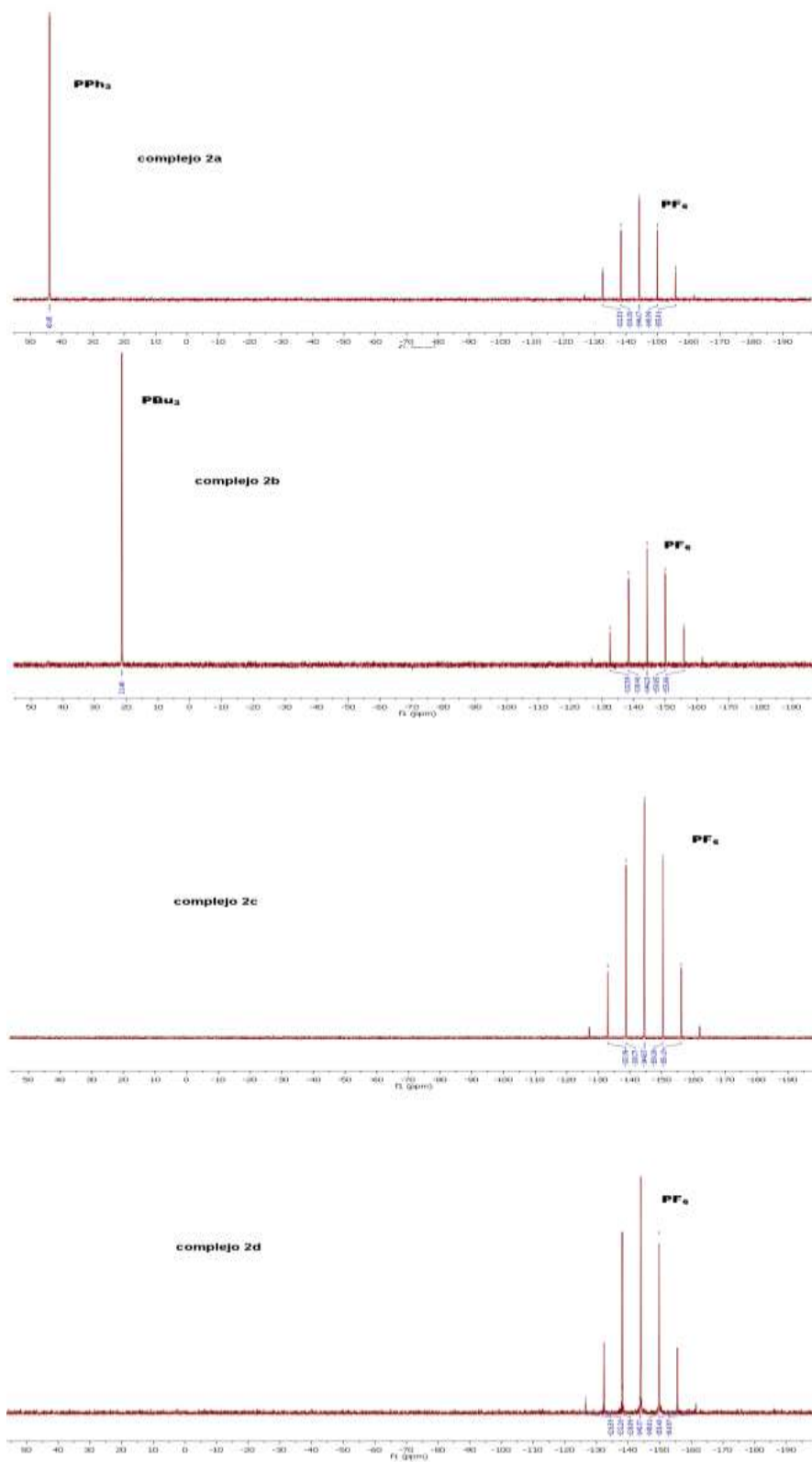


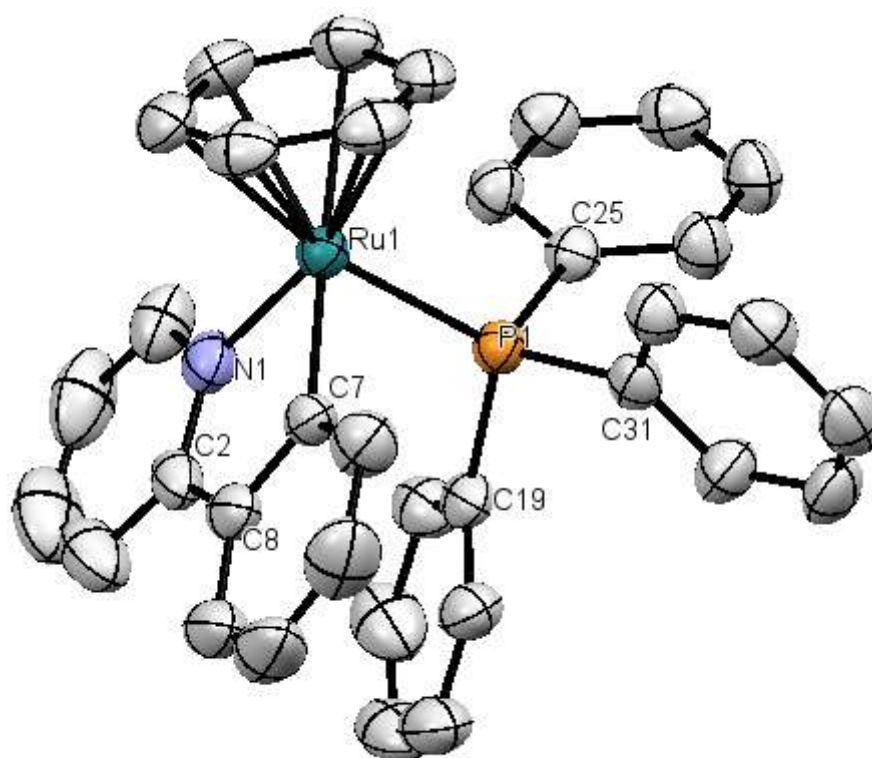
Figura 5.12 Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de RMN para los complejos **2a-d** en acetona deuterada, 121.6565 MHz.

➤ **Difracción de Rayos X**

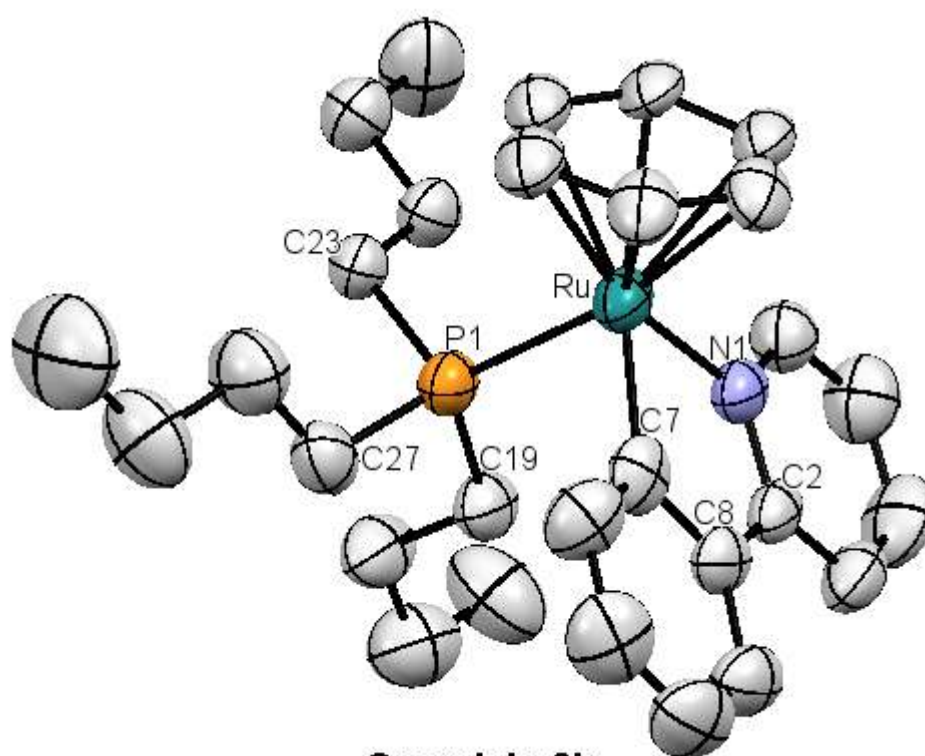
En la tabla 5.9 vemos los datos cristalográficos para los cristales obtenidos por difusión lenta de diclorometano en éter de los complejos ciclometalados **2a-d**. Los complejos **2a-c** cristalizan en un sistema cristalino monoclinico. En cambio, el complejo **2d** lo hace en un sistema cristalino ortorrómbico. Los complejos **2a-d** presentan una estructura similar de medio sándwich “piano stool” (figura 5.18).

	2a	2b	2c	2d
Fórmula empírica	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> F <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> Ru	C <sub>29</sub> H <sub>41</sub> F <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> F <sub>6</sub> NPRuSb	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PRu
Peso fórmula	740.60	680.64	831.38	519.39
Temperatura (K)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P b c n</i>
Celda unitaria (Å y °)	<i>a</i> = 11.4000(9) <i>b</i> = 17.2050(13) <i>c</i> = 15.9667(12) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 97.7140(10) $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 8.7804(13) <i>b</i> = 16.256(2) <i>c</i> = 21.947(3) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 94.240(2) $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 10.2781(12) <i>b</i> = 12.0941(14) <i>c</i> = 26.303(3) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 93.359(2) $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 15.9934(16) <i>b</i> = 16.3803(17) <i>c</i> = 15.8062(16) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 90 $\gamma$ = 90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3103.3(4)	3123.9(8)	3264.0(7)	4140.9(7)
Z	4	4	4	8
Densidad (Calcd mg/m <sup>3</sup> .)	1.585	1.447	1.692	1.666
Coef. Absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.671	0.659	1.399	0.894
<i>F</i> (000)	1496	1400	1640	2064
Tamaño del cristal (mm)	0.30 × 0.20 × 0.10	0.36 × 0.1 × 0.08	0.31 × 0.14 × 0.05	0.34 × 0.26 × 0.20
Intervalo $\theta$ (°)	1.75 a 25.35	1.86 a 25.35	1.85 a 25.35	1.78 a 25.40
Rango de índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflexiones colectadas	25420	25302	35321	32295
Reflexiones independientes	5678 [ <i>R</i> (int) = 0.0645]	5696 [ <i>R</i> (int) = 0.0898]	5973 [ <i>R</i> (int) = 0.0940]	3804 [ <i>R</i> (int) = 0.0583]
Corrección de Absorción	Ninguno	Ninguno	Análítico	Análítico
Método de refinamiento	Min. cuadrados <i>F</i> <sup>2</sup> -matrix completa	Min. cuadrados <i>F</i> <sup>2</sup> - matrix completa	Min. cuadrados <i>F</i> <sup>2</sup> - matrix completa	Min. cuadrados <i>F</i> <sup>2</sup> - matrix completa
Dato/Restricción/Parámetro	5678/399/461	5696/675/474	5973/423/461	3804/1226/ 483
Bondad de los datos en <i>F</i> <sup>2</sup>	0.882	0.870	0.817	1.046
Índices Finales <i>R</i> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0381, <i>wR</i> 2 = 0.0673	<i>R</i> 1 = 0.0483, <i>wR</i> 2 = 0.0752	<i>R</i> 1 = 0.0427, <i>wR</i> 2 = 0.0637	<i>R</i> 1 = 0.0314, <i>wR</i> 2 = 0.0773
Índices <i>R</i> (Todos los datos)	<i>R</i> 1 = 0.0617, <i>wR</i> 2 = 0.0730	<i>R</i> 1 = 0.0958, <i>wR</i> 2 = 0.0854	<i>R</i> 1 = 0.0882, <i>wR</i> 2 = 0.0723	<i>R</i> 1 = 0.0488, <i>wR</i> 2 = 0.0857
Min. Máx. dens. elec. residual (e. Å <sup>3</sup> )	0.573 y -0.330	0.662 y -0.474	0.727 y -0.371	0.231 y -0.433

Tabla 5.9 Datos cristalográficos para los complejos 2a-d.

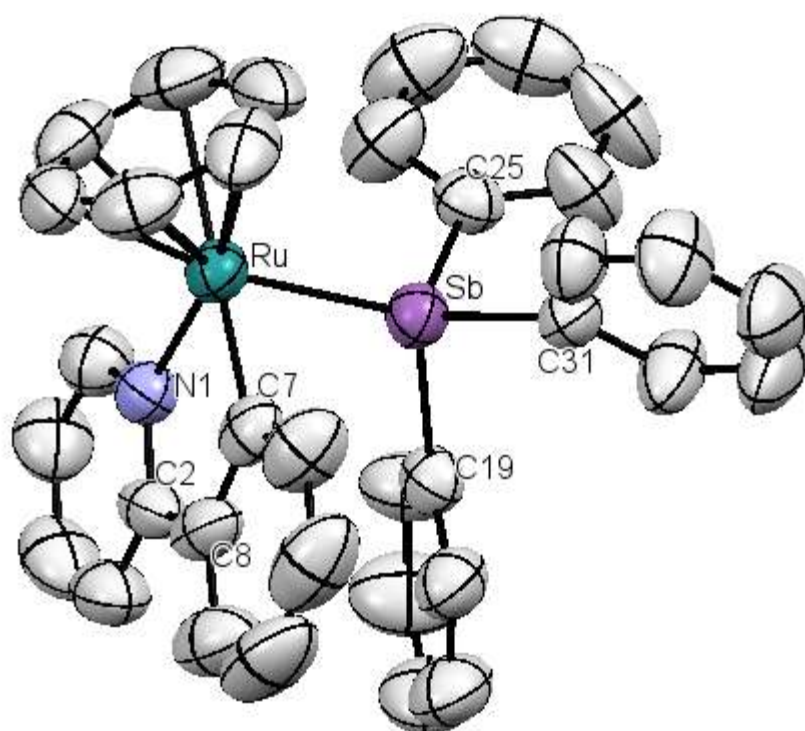
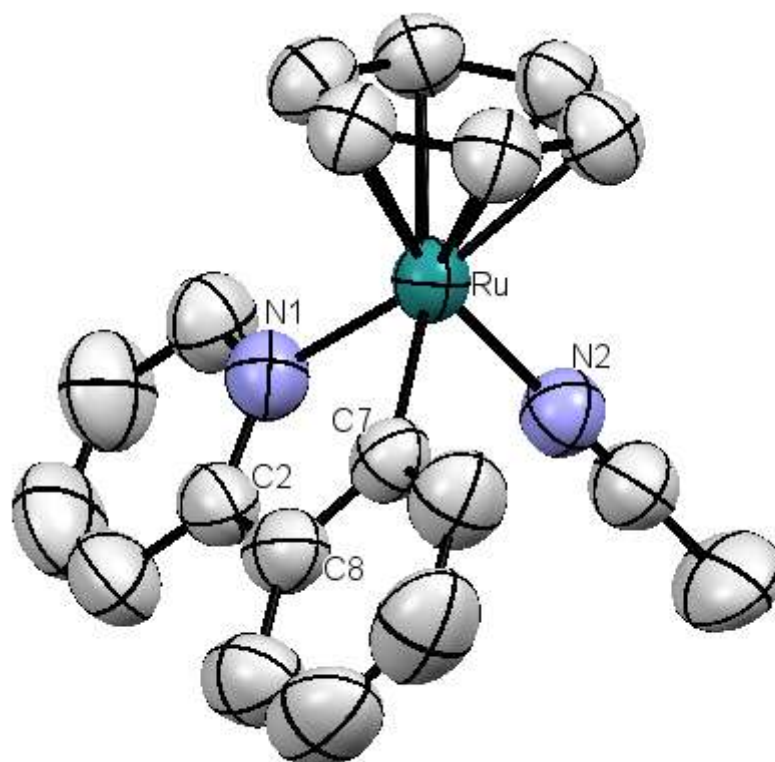


**Complejo 2a**



**Complejo 2b**



**Complejo 2c****Complejo 2d****Figura 5.13** Estructura molecular del compuesto **2a-d**, se omite el anión hexafluorofosfato

En la tabla 5.11 se muestran las distancias de enlaces más representativas para los complejos ciclometalados **2a-d**. Las distancias de enlace Ru-C y Ru-N tienen valores similares para estos complejos. La distancia de enlace Ru-P tiene valores similares para los complejos con ligantes PPh<sub>3</sub> (**2a**) y PBU<sub>3</sub> (**2b**). El enlace Ru-Sb es más grande que el enlace Ru-P en complejos con las fosfinas, debido a que el radio covalente del antimonio es mayor. En el caso de la longitud de enlace Ru-N para los complejos **2a** y **2b** el enlace es más pequeño comparado al que se obtiene con los complejos **1a-d** (ver tabla 5.4). Esto puede ser explicado por la naturaleza del enlace rutenio-nitrógeno, que por efectos de retrodonación, las piridinas están más fuertemente enlazadas al Ru<sup>II</sup> que las aminas terciarias. Las distancias de enlace del centroide al metal en los complejos **2a-d**, tiene un valor promedio de 1.72 Å y no existe gran diferencia con los valores obtenidos para los compuestos del grupo **1** (tabla 5.4). En general estas distancias son consistentes con los valores reportados para complejos similares de rutenio(II) y con ligante ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).<sup>47</sup>

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>
<b>Ru-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>*</b>	1.755	1.755	1.742	1.709
<b>Ru-C7</b>	2.058(3)	2.038(5)	2.063(6)	2.062(3)
<b>Ru-N</b>	2.076(3)	2.074(3)	2.087(5)	2.081(2)
<b>Ru-E</b>	2.3324(9)	2.339(1)	2.5815(7)	2.046(2)

E = P (**a**, **b**), Sb (**c**), N (**d**); \*centroide.

**Tabla 5.11** Longitudes de enlace (Å) más representativas para los compuestos ciclometalados catiónicos **2a-d**

En la tabla 5.12 podemos observar los ángulos más representativos para estos complejos ciclometalados. Los valores de los ángulos reportados para cada complejo (**2a-d**) no difieren mucho entre sí y tampoco con los valores reportados en la literatura para complejos con estructura similar.<sup>47</sup>

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>
<b>N-Ru-C<sub>met</sub></b>	77.85(13)	78.28(18)	77.6(2)	78.27(10)
<b>N-Ru-E</b>	88.57(7)	88.8(1)	85.96(1)	85.05(9)
<b>C7-Ru-E</b>	84.41(9)	85.6(1)	82.26(13)	84.54(10)
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>*-Ru-E</b>	132.05	130.66	131.82	129.60

**Tabla 5.12** Ángulos (°) representativos para los complejos ciclometalados **2a-d**

El ciclo de cinco lados compuesto por el metal y la 2-fenilpiridina para los complejos **2a-d**, no es plano porque los ángulos que forma N-Ru-C<sub>met</sub> son de un valor promedio de 78° y los demás ángulos que forman este ciclo para los cuatro complejos, tienen valores de 112° a 116° (tabla 5.13). Por lo tanto, no cumplen con el valor esperado de 108° que es característico para un ciclo plano de cinco lados.<sup>51</sup>

La geometría de las fosfinas es similar para los ligantes PPh<sub>3</sub> y PBu<sub>3</sub> con ángulos C-P-C promedio 103°, estos valores son similares a los reportados en la literatura<sup>52</sup> y no difieren a los valores observados para los complejos del grupo **1**. Los ángulos C-Sb-C del ligante SbPh<sub>3</sub> son menores en 2° a los ligantes fosfinas, esto se debe a las repulsiones de origen estérico que provoca el átomo de antimonio.

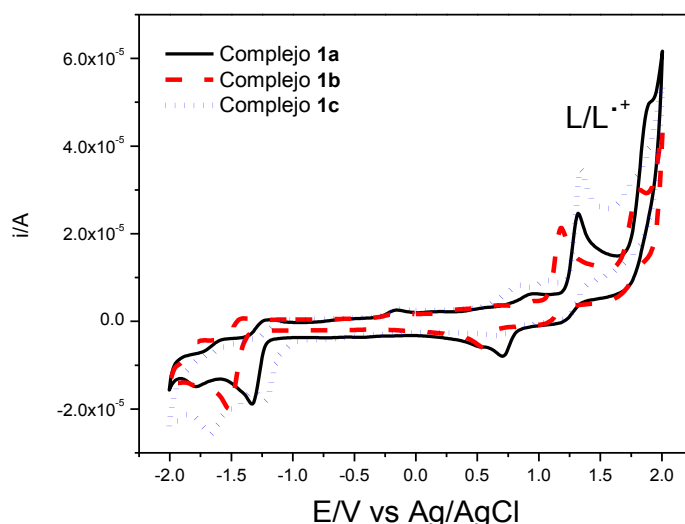
<b>2a</b>		<b>2b</b>		<b>2c</b>		<b>2d</b>	
<b>Ru-N-C2</b>	116.8(2)	<b>Ru-N-C2</b>	116.7(3)	<b>Ru-N-C2</b>	117.9(3)	<b>Ru-N-C2</b>	116.2(2)
<b>C2-C8-C7</b>	115.7(3)	<b>C7-C8-C2</b>	114.5(2)	<b>C2-C8-C7</b>	117.0(5)	<b>C2-C8-C7</b>	115.8(3)
<b>N-C2-C8</b>	113.9(3)	<b>N-C2-C8</b>	114.4(4)	<b>N-C2-C8</b>	112.7(5)	<b>N-C2-C8</b>	114.0(3)
<b>Ru-C7-C8</b>	115.6(2)	<b>Ru-C7-C8</b>	115.8(3)	<b>Ru-C7-C8</b>	114.7(4)	<b>Ru-C7-C8</b>	115.2(2)
<b>Ru-P-C25</b>	114.4(1)	<b>Ru-P-C19</b>	114.6(1)	<b>Ru-Sb-C31</b>	118.4(1)		
<b>Ru-P-C19</b>	114.0(1)	<b>Ru-P-C23</b>	114.4(1)	<b>Ru-Sb-C19</b>	116.2(1)		
<b>Ru-P-C31</b>	117.4(1)	<b>Ru-P-C27</b>	117.5(1)	<b>Ru-Sb-C25</b>	116.5(1)		
<b>C25-P-C19</b>	103.7(2)	<b>C23-P-C27</b>	102.3(2)	<b>C25-Sb-C19</b>	100.1(2)		
<b>C19-P-C31</b>	103.3(3)	<b>C27-P-C19</b>	102.7(2)	<b>C31-Sb-C19</b>	100.9(2)		
<b>C25-P-31</b>	102.2(1)	<b>C23-P-C19</b>	103.5(2)	<b>C31-Sb-C25</b>	101.7(2)		

**Tabla 5.13** Ángulos (°) del fragmento ciclometalado y del ligante para los complejos ciclometalados **2a-d**

## 5.2 Voltamperometría cíclica

Matyjaszewski y su grupo han propuesto un mecanismo para la polimerización por transferencia del átomo en el cual la actividad del catalizador incrementa cuando decrece su potencial redox.<sup>53</sup>

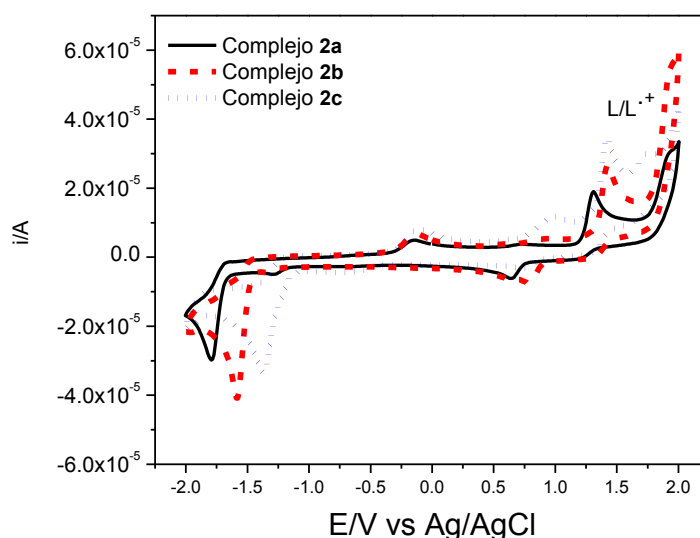
En este trabajo y con la finalidad de estudiar la influencia de los ligantes sobre la densidad electrónica del complejo y su posible impacto en el control y actividad en la polimerización, se realizó la voltamperometría cíclica de los complejos **1a-c** y **2a-d**. Sin embargo, como se puede observar en las gráficas 5.1 y 5.2 la voltamperometría para los complejos **1a-c** y **2a-c** fue irreversible y su completa interpretación está fuera de los objetivos de este trabajo. Todos los valores de potencial están referidos al electrodo Ag/AgCl saturado. Para los complejos **1a** y **1c** se observa un pico catódico en 0.705 V que corresponde a la reducción del centro metálico, para el complejo **1b** se observa un pico catódico en 0.543 V que de igual forma corresponde a la reducción del rutenio. También se observa para los tres complejos una onda alrededor de 1.4-1.5 V, que se debe posiblemente a la oxidación de los ligantes.



**Grafica 5.1** Voltamperometría cíclica de los complejos **1a-c**, en NCMe, [complejo] = 0.1 mM,  $(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$  0.1 M, velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>.

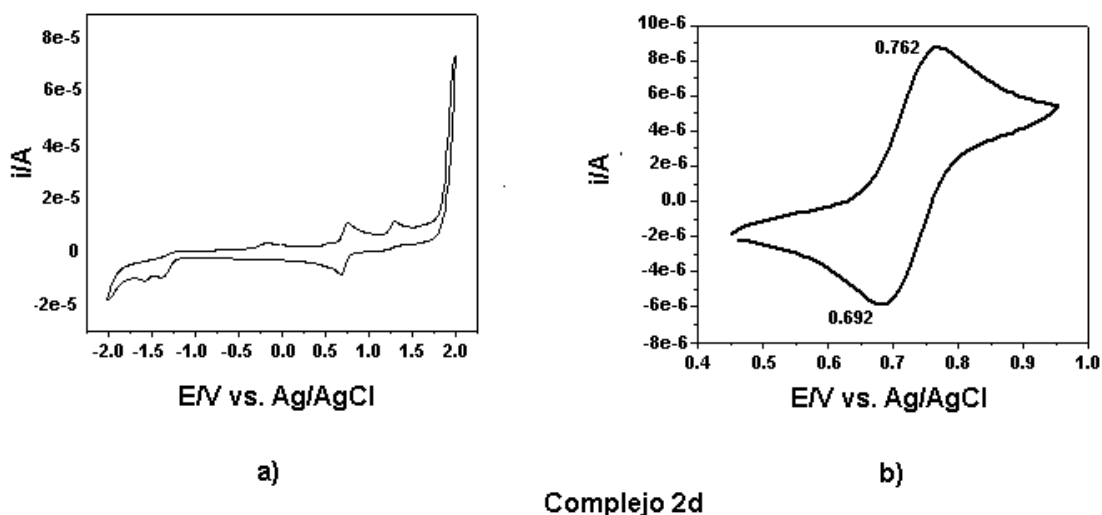
Para el complejo **2a** se observa un pico catódico en 0.644 V, para los complejos **2b** y **2c** hay un pico catódico en 0.775 V y 0.755 V respectivamente,

que corresponde probablemente a la reducción del centro metálico. También para los tres complejos hay un pico anódico en -0.110 a -0.151 V, que probablemente se deba a la reducción del rutenio. Para los tres complejos existe una onda alrededor de 1.4-1.5 V que se debe a los ligantes  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PBU}_3$  y  $\text{SbPh}_3$ .



**Grafica 5.2** Voltamperometría cíclica de los complejos **2a-c**, en NMe<sub>4</sub>, [complejo] = 0.1 mM, (*n*-Bu)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 0.1 M, velocidad de barrido 0.1 Vs<sup>-1</sup>.

El único complejo que presenta reversibilidad es el complejo **2d**, de acuerdo con la grafica 5.3 en el inciso a) vemos una onda entre 0.6-0.7 V correspondiente al sistema Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>. En el inciso b), el potencial redox del complejo **2d** es de 0.727 V y el cociente entre intensidades de pico anódico y pico catódico es de 1.07, el  $\Delta E_p = 0.7$  V. Sin embargo, este valor de potencial es más alto comparado a los complejos ciclometalados que han sido efectivos como catalizadores en la polimerización por ATRP, los cuales tienen valores de 0.498-0.555 V.<sup>37</sup>



**Grafica 5.3** Voltamperometria cíclica de los complejo **1a-c**, en NCMe, [complejo] = 0.1 mM,  $(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$  0.1 M, velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ .

### 5.3 Polimerización de monómeros vinílicos

El mecanismo para los complejos de rutenio(II) aun no ha sido comprendido del todo y las consideraciones hechas se basan en el mecanismo con complejos de cobre descrito por Matyjaszewski (Esquema 5.1). En esta ecuación la constante  $K_{\text{ATRP}}$  está definida por la ruptura homolítica del enlace C-X y la alta afinidad del catalizador por el halógeno. La actividad del catalizador esta correlacionada con el potencial redox, de acuerdo con esquema 5.1 a más bajo potencial del complejo corresponde más alta actividad catalítica en la polimerización.<sup>44,54,55</sup> Para los complejos cobre se ha encontrado una correlación directa entre el potencial redox y la actividad en ATRP (figura 5.14). Pero esto no sucede para los complejos de rutenio donde complejos electrónicamente similares no tienen la misma correlación, por lo que se continúa investigando el mecanismo (figura 5.15).<sup>30</sup>



$$K_{ATRP} = K_{BH} K_{HALO}$$



HOMOLISIS DE ENLACE



ALTA AFINIDAD AL  
ÁTOMO DE HALOGENO

Esquema 5.1 Mecanismo para ATRP.

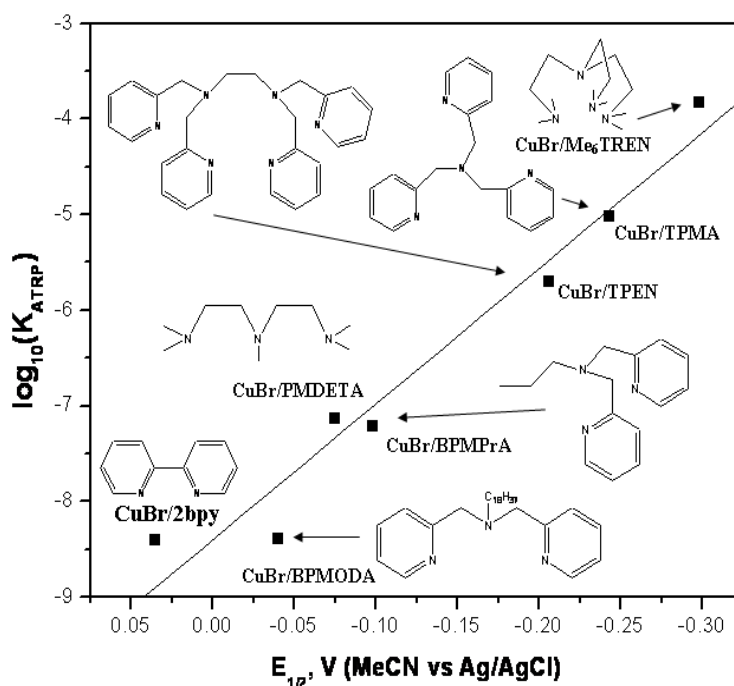
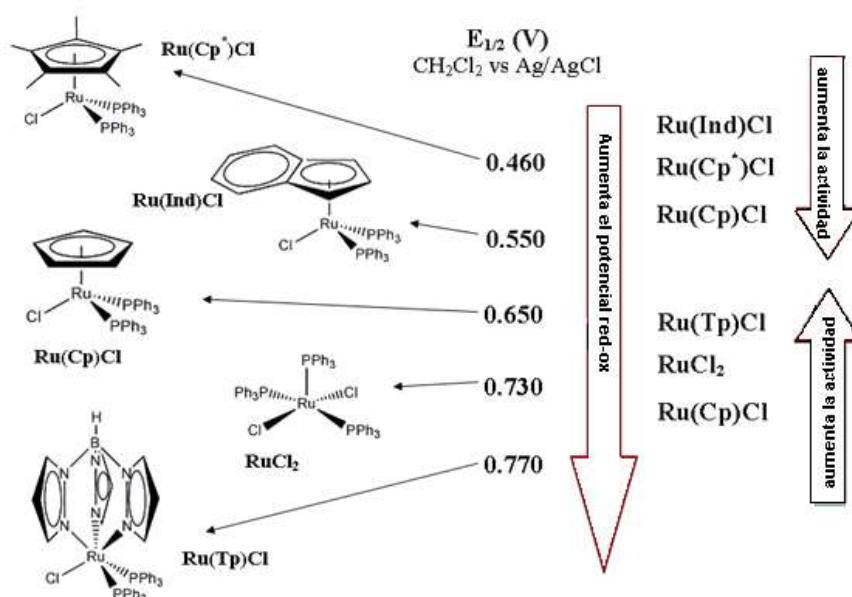


Figura 5.14 Correlación entre el potencial redox de los complejos de Cu y la actividad en ATRP.<sup>55</sup>



**Figura 5.15** Correlación entre el potencial redox de los complejos de Ru y la actividad en ATRP.

Con el fin de lograr obtener relación entre la estructura y la actividad de los complejos en este trabajo se compararon la actividad de tres grupos de complejos ciclometalados: dos grupos de complejos ciclometalados catiónicos **1a-d** y **2a-d** y un tercer grupo con dos complejos neutros **3'**, **3''**. Todos los complejos tienen un ligante  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$  y cuatro diferentes ligantes que fueron introducidos en la serie **1** y **2**, desde las más fuertemente coordinadas fosfinas ( $\text{PPh}_3$  (**a**) y  $\text{P}n\text{Bu}_3$  (**b**)) y estibina  $\text{SbPh}_3$  (**c**) hasta el relativamente lábil NCMe (**d**). La presencia del ligante  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$  fue muy importante para la actividad catalítica de complejos de rutenio(II) en la polimerización de VAc.<sup>56</sup> Una vez sintetizados y caracterizados los complejos ciclometalados neutros y catiónicos se emplearon en la polimerización de St, MMA y VAc, porque estos son los monómeros más comúnmente empleados, además la polimerización del VAc por el método ATRP representa un reto.



### 5.3.1 Polimerización de estireno

Los complejos ciclometalados, particularmente los catiónicos, no son solubles en disolventes orgánicos no polares, por lo que se eligió el MEK como disolvente a usar en las reacciones de polimerización con una relación St/MEK 50/50 (v/v).

Para verificar que el catalizador no promovía por si mismo la polimerización del estireno, se hicieron reacciones con las mismas condiciones (temperatura 80°C) sin agregar el iniciador, con los catalizadores **1a-d**, **2a-d**, **3'** y **3''**. En la tabla 5.14 vemos los resultados de estos experimentos, observando que los catalizadores no promueven la formación de polímero.

Complejo	Tiempo (horas)	Conversión %
<b>1a</b>	6	----
	24	----
<b>1b</b>	6	----
	24	----
<b>1c</b>	6	----
	24	----
<b>1d</b>	6	----
	24	----
<b>2a</b>	6	-----
	24	-----
<b>2b</b>	6	----
	24	----
<b>2c</b>	6	----
	24	----
<b>2d</b>	6	----
	24	----
<b>3'</b>	6	----
	24	----
<b>3''</b>	6	-----
	24	-----

**Tabla 5.14** Resultados de la reacción de estireno con los complejos **1a-d**, **2a-d**, **3'** y **3''** en MEK 50/50 v/v. en una relación molar  $[St]_0/[complejo]_0$  200/1 a 80°C.

Para verificar que el iniciador no promoviera la polimerización del monómero en ausencia de los complejos, se hicieron mezclas de reacción del

estireno con el BEB, en una relación 200/1. Vemos en la tabla 5.15 que el iniciador no promueve la polimerización de estireno por si mismo.

Iniciador	Tiempo (horas)	Conversión %
BEB	6	----
	24	----

**Tabla 5.15** Resultados de la reacción de estireno con el iniciador en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0$  200/1 a 80°C, en MEK.

### 5.3.1.1 Polimerización de estireno empleando los complejos $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(dmba)(L)]PF_6$ (1a-d)

Los resultados para la polimerización de estireno con estos catalizadores a 6 y 24 horas se muestran en la tabla 5.16. Los complejos **1a-d** tienen una actividad muy similar alcanzando una conversión máxima del 50% después de 24 horas de reacción. El  $M_{n(GPC)}$  del poliSt varía desde 15,000 g/mol hasta 30,000 g/mol y son más altos que los calculados ( $M_{n(Teo)}$ ). Las dispersidades altas con valores alrededor de 2.

Complejo	Tiempo (horas)	Conversión (%)	$M_{n(GPC)} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(Teo)} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1a	6	43.5	15.6	9.1	1.70
	24	52.0	16.6	11.5	1.97
1b	6	37.0	19.0	7.7	1.90
	24	50.0	28.3	10.4	2.36
1c	6	35.0	16.5	7.2	1.74
	24	50.5	17.4	10.5	1.90
1d	6	40.4	14.6	8.4	1.80
	24	52.5	18.4	10.9	1.62

**Tabla 5.16** Polimerización de estireno mediada por los complejos **1a-d** en MEK (St/MEK, 50% v/v) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[complejo]_0 = 200/1/1$ .

En la tabla 5.17 se observan los resultados de la investigación cinética detallada para la polimerización empleando el complejo **1a**. El iniciador desaparece principalmente en la primera hora (70% de pérdida), pero sorprendentemente este consumo no viene acompañado de la formación de polímero. Es hasta la desaparición completa del iniciador, en la tercera hora, que hay formación de polímero. Después la conversión no aumenta mucho

llegando su máximo a las 24 horas con 52% de conversión (tabla 5.17), sin embargo la polimerización prácticamente ha terminado a las 12 horas. Los  $M_{n(\text{GPC})}$  casi no aumentan con la conversión, y las dispersidades no disminuyen con la conversión se mantienen valores de alrededor de 2.

Tiempo (horas)	Perdida de Iniciador %	Conversión %	$M_{n(\text{GPC})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(\text{Teórico})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	70	4.1	---	---	---
2	74	12.2	---	---	---
3	98	40.6	12.6	8.5	1.88
6	100	42.0	15.6	8.7	1.83
12	100	49.5	15.8	10.3	1.90
24	100	52.0	16.6	11.5	1.97

**Tabla 5.17** Polimerización de estireno mediada por el complejo **1a** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v), en una relación molar  $[\text{St}]_0/[\text{BEB}]_0/[\mathbf{1a}]_0 = 200/1/1$  a 80°C.

La cinética detallada nos permite ver la diferencia del comportamiento de cada catalizador, mientras si nos basamos solamente en las conversiones obtenidas dentro del estudio preliminar (tabla 5.16) parece que su comportamiento es similar. En caso del complejo **1b**, pérdida de iniciador en las 2 primeras horas de reacción es insignificante, y solamente hasta la tercera hora el iniciador se ha consumido por completo (ver tabla 5.18). El consumo del iniciador en este caso coincide con inicio de la polimerización. Al igual que con el complejo **1a** la conversiones máxima es del 50 % en 24 horas, en realidad no aumenta más después de las 12 horas de reacción. Lo más importante es que el peso molecular ( $M_{n(\text{GPC})}$ ) aumenta con la conversión, aunque es tres veces más alto que el  $M_{n(\text{Teo})}$  y las dispersidades tienen valores alrededor de 2 y no disminuyen con la conversión.

Tiempo (horas)	Pérdida del iniciador (%)	Conversión (%)	$M_{n(\text{GPC})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(\text{Teo})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	6	---	---	---	---
2	18	2.9	---	---	---
3	98	24.0	15.3	5.0	1.79
6	100	37.0	19.0	7.7	2.08
12	100	48.8	27.0	10.2	2.09
24	100	50.0	28.3	10.4	2.36

**Tabla 5.18** Polimerización de estireno mediada por el complejo **1b** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[\text{St}]_0/[\text{BEB}]_0/[\mathbf{1b}]_0 = 200/1/1$ .

Los resultados de la polimerización de estireno con el complejo **1c**, se muestran en la tabla 5.19. La pérdida del iniciador sigue el mismo comportamiento que el complejo **1b**, casi no hay consumo en las 2 primeras horas y hasta a las 3 horas que se ha consumido totalmente, coincidiendo con la aparición del polímero. El peso molecular aumenta con la conversión, pero es dos veces más alto que el peso molecular calculado y la dispersidad la dispersidad es ligeramente menor a 2, pero no disminuye con la conversión.

Tiempo (horas)	Pérdida del iniciador (%)	Conversión (%)	$M_{n(\text{GPC})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(\text{Teo})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	10	---	---	---	---
2	20	5.2	---	---	---
3	98	28.2	14.4	5.8	1.64
6	100	35.0	16.5	7.2	1.74
12	100	45.2	17.0	9.4	1.88
24	100	50.5	17.4	10.9	1.90

**Tabla 5.19** Polimerización de estireno mediada por el complejo **1c** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[\text{St}]_0/[\text{BEB}]_0/[\mathbf{1c}]_0 = 200/1/1$ .

El complejo **1d** fue previamente probado por nuestro grupo de trabajo en la polimerización de VAc y MMA. En la polimerización de VAc empleando  $\text{CCl}_4$  como iniciador se obtienen conversiones máximas de 40% al 45% utilizando DMSO como disolvente. Bajo de estos condiciones, el peso molecular crece con la conversión demostrando cierto grado de control en la polimerización. Cuando el BEB fue usado en la polimerización VAc las conversiones fueron muy bajas ( $\leq 7$ ).<sup>56</sup> Para la polimerización de MMA se logró una mayor actividad (80% de conversión en 4 horas), sin embargo la reacción de polimerización procede sin control.<sup>36</sup> También este catalizador ha sido usado en la reacción ATRA de estireno con  $\text{CBrCl}_3$  como iniciador, obteniendo una conversión del 67% en 6 horas de reacción a 80°C.<sup>57</sup>

En este trabajo, para la polimerización de estireno con el complejo **1d** (tabla 5.20), la conversión máxima que se alcanza es un poco más del 50% después de 12 h, pero el  $M_{n(\text{GPC})}$  creció durante la polimerización desde 8,000 hasta 18,000 g/mol y las dispersidades disminuyen con la conversión dando valores más bajos entre este grupo de complejos. La pérdida del iniciador empleando este complejo sigue la misma tendencia que con los anteriores

complejos **1b** y **1c**, con el gasto principal del iniciador hasta la tercera hora que coincide con inicio de la polimerización.

Tiempo (horas)	Pérdida del iniciador (%)	Conversión (%)	$M_{n(GPC)} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(Teo)} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	2	---	---	---	---
2	16	---	---	---	---
3	95	31.8	8.0	6.6	1.91
6	100	40.4	14.6	8.4	1.80
12	100	51.2	17.8	10.6	1.64
24	100	52.5	18.4	10.9	1.62

Tabla 5.20 Polimerización de estireno mediada por el complejo **1d** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[1d]_0 = 200/1/1$ .

En la figura 5.16 inciso a) se muestra la evolución del  $M_{n(GPC)}$  y  $M_w/M_n$  con la conversión. El peso molecular aumenta proporcionalmente con la conversión y la dispersidad disminuye, estos son factores importantes que indican que se logra control en la polimerización de estireno con el complejo **1d**. En el inciso b) se muestran las curvas de GPC para el poliestireno obtenido en esta reacción. Las curvas de GPC son monomodales indicando que solo existe un mecanismo de polimerización de estireno.

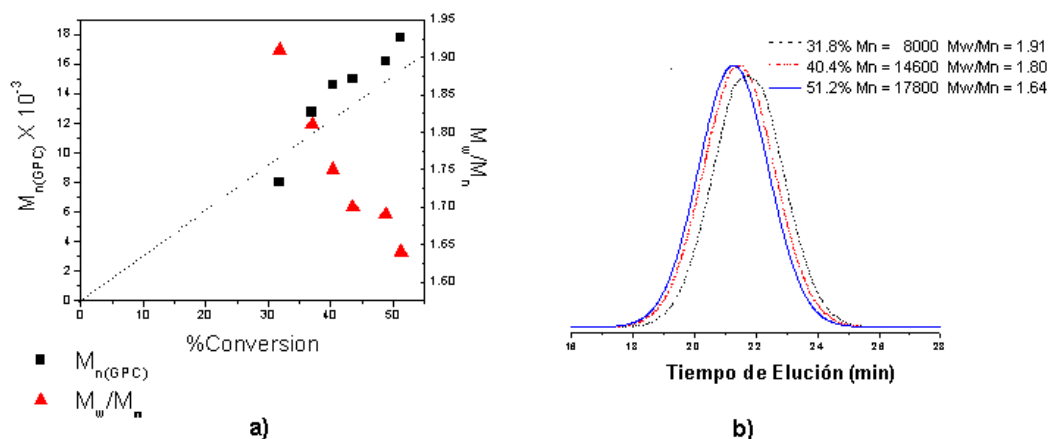
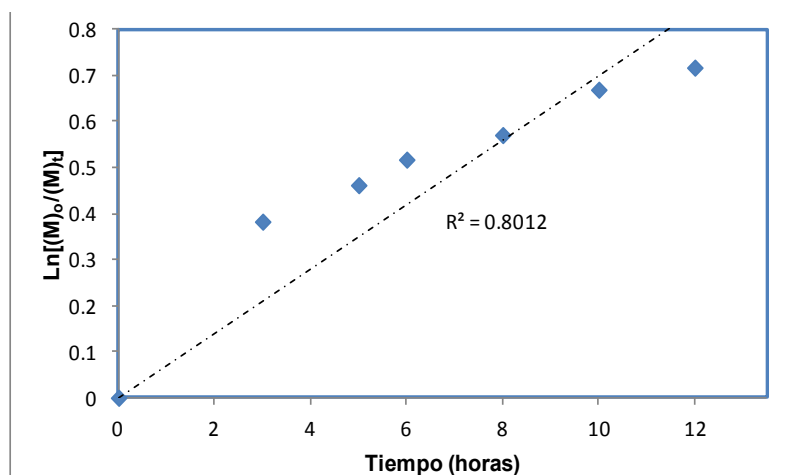


Figura 5.16 a) Evolución del  $M_{n(GPC)}$  y  $M_w/M_n$  con la conversión de la polimerización del St con el complejo **1d** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[1d]_0 = 200/1/1$  (la curva punteada representa el  $M_{n(Teo)}$ ). b) Curvas de GPC del poliestireno obtenidas empleando el complejo **1d**.

En la gráfica 5.4 observamos que no existe un buen ajuste en la lineal ( $R = 0.80$ ) esto indica una iniciación lenta en las primeras horas de la reacción, pero con el progreso de la reacción se obtiene una concentración constante de radicales.



**Gráfica 5.4** Gráfica semilogarítmica para la polimerización de estireno empleando el complejo **1d** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[1d]_0 = 200/1/1$ .

En conclusión para los complejos **1b**, **1c** y **1d** se observa un periodo de inducción de 3 h en la polimerización que coincide con el gasto de iniciador en sistemas de reacción.

La polimerización de St mediada por estos complejos ya tiene un cierto nivel de control, sin embargo el control en general es relativamente pobre porque los  $M_n(\text{GPC})$  son mucho más altos que los  $M_n(\text{TEO})$ . El mejor control es promovido por el complejo **1d**.

Para el complejo **1a** vemos que ya en la primera hora se ha consumido la mayor parte del iniciador sin haber presencia de polímero, este comportamiento inusual se puede deber a reacciones laterales entre el iniciador y el complejo **1a**. Esto se analizará a más detalle más adelante. Tampoco se encontró una correlación directa entre la actividad y el potencial redox para estos complejos, porque los complejos **1a** y **1c** que presentan similares curvas en voltamperometría cíclica no presenta un consumo similar del iniciador.

### 5.3.1.2 Polimerización de estireno usando los complejos neutros $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{Cl})]$ (**3'**) y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{tolpy})(\text{Cl})]$ (**3''**)

En literatura existen varios ejemplos de catalizadores de Ru(II) iónicos y neutros con estructura similar usados en ATRP. En general los complejos iónicos muestran actividad más alta que los neutros.<sup>41</sup> Con el fin de entender como impacta el carácter iónico de los complejos ciclotmetalados en la polimerización, se emplearon dos complejos neutros **3'** y **3''**, los cuales estructuralmente son muy parecidos y se distinguen solamente en que el complejo **3''** posee un grupo metilo orto al enlace metal-carbono.

El complejo **3'** fue reportado en la polimerización de acetato de vinilo usando  $\text{CCl}_4$  como iniciador, donde se obtuvieron conversiones del 40%, pero sin control en la polimerización. Sin embargo, cuando se empleó BEB como iniciador se encontró que no promovía la polimerización de este monómero.<sup>56</sup>

En la tabla 5.21 se observa que el complejo **3''** es más activo en las primeras 6 horas, sin embargo, a las 24 horas se obtienen valores similares de conversión a los del complejo **3'**. Las conversiones son más altas que las obtenidas para los complejos del grupo **1** con valores de más 60% en 24 horas. Los valores experimentales de  $M_{n(\text{GPC})}$  son muy similares para ambos complejos, pero son más altos que  $M_{n(\text{Teo})}$  y lo más importante no crecen con las conversiones.

Complejo	Tiempo (horas)	Conversión (%)	$M_{n(\text{GPC})} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n(\text{Teo})} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_w/M_n$
<b>3'</b>	6	28.7	23.4	5.9	1.89
	24	62.9	25.9	13.2	1.99
<b>3''</b>	6	48.6	24.5	10.2	2.22
	24	68.2	26.1	14.2	2.31

**Tabla 5.21** Polimerización de estireno mediada por los complejos neutros **3'** y **3''**, en solución St/MEK (50/50 v/v) a 80°C, usando 1-bromoetilbenceno como iniciador, en una relación molar  $[\text{St}]_0/[\text{BEB}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0 = 200/1/1$ .

El estudio más detallado permitió revelar que a diferencia de los complejos **1a-d**, la conversión y la pérdida del iniciador aumenta de forma gradual para ambos complejos (tablas 5.22 y 5.23).

Tiempo (horas)	Pérdida del iniciador(%)	Conversión (%)	$M_{n(GPC)} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n(Teo)} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_w/M_n$
1	15	4.5	---	---	---
2	27	8.0	---	---	---
3	50	15.2	22.8	3.2	1.96
6	60	28.5	23.4	5.9	1.89
12	75	46.5	23.7	9.6	1.99
24	100	62.5	25.9	13.2	1.99

**Tabla 5.22** Polimerización de estireno mediada por el complejo neutro **3'** en solución St/MEK (50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[3']_0 = 200/1/1$ .

En conclusión no hay control en la polimerización de St empleando estos complejos neutros. El complejo **3''** fue más activo principalmente en las primeras etapas de la polimerización, esto se puede explicar por la presencia del metilo, que es un sustituyente electrodonador que hace que el centro metálico tenga mayor densidad electrónica y por lo tanto más fácil de oxidar, aumentando su actividad.

Tiempo (horas)	Pérdida del iniciador(%)	Conversión (%)	$M_{n(GPC)} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n(Teo)} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_w/M_n$
1	15	7.0	---	---	---
2	30	15.5	---	---	---
3	54	25.5	22.3	5.3	1.95
6	62	46.0	24.5	9.5	2.39
12	80	57.9	24.2	12.0	2.37
24	100	68.2	26.1	14.2	2.31

**Tabla 5.23** Polimerización de estireno mediada por el complejo neutro **3''** en solución St/MEK (50% v/v) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[3'']_0 = 200/1/1$ .

En general estos dos complejos muestran un comportamiento similar en la polimerización de estireno. La pérdida del iniciador y las conversiones aumentan gradualmente con el tiempo para estos dos complejos. El peso molecular es alto desde un principio y no aumenta durante el transcurso de la polimerización y las dispersidades no disminuyen con la conversión. Por lo



tanto estos dos complejos no promueven la polimerización controlada del estireno.

### 5.3.1.3 Polimerización de estireno empleando los complejos tipo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phpy})(\text{L})]\text{PF}_6$ (2a-d)

Se sintetizó una serie de complejos ciclometalados catiónicos a partir del complejo **3'** con diferentes ligantes (**2a**, **2b**, **2c** y **2d**) con el fin de comparar la influencia que tiene el fragmento ciclometalado y el ligante sobre la actividad en la polimerización del St.

En la tabla 5.24 podemos observar los resultados obtenidos en la polimerización de estireno para los catalizadores catiónicos del grupo **2**. Los complejos **2a** y **2c** no son activos en la polimerización de estireno, no hay polímero a 6 horas y después de 24 horas las conversiones son muy bajas. Estos resultados son muy similares a los obtenidos con el complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ <sup>37</sup>, el cual no fue activo en la polimerización de estireno en un plazo similar de tiempo.

Complejo	Tiempo (horas)	Conversión (%)	$M_{n(\text{GPC})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(\text{Teo})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
<b>2a</b>	6	5.0	---	---	---
	24	20.5	2.2	4.3	2.74
<b>2b</b>	6	32.0	8.4	6.7	1.40
	24	46.0	10.5	9.5	1.38
<b>2c</b>	6	2.0	---	---	---
	24	16.4	43.5	3.3	2.38
<b>2d</b>	6	12.0	33.0	2.5	1.84
	24	16.5	50.8	3.4	2.47

**Tabla 5.24** Polimerización de estireno mediada por los complejos **2a-d** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[\text{St}]_0/[\text{BEB}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0 = 200/1/1$ .

En la polimerización de estireno empleando el complejo **2d** hay polímero después de 6 h, aunque la conversión aumenta muy poco con el tiempo y no resultan en conversiones altas. Los pesos moleculares obtenidos son mucho

mayores que los calculados, pero crecen con el tiempo, y las dispersidades son altas con valores de 1.8 y 2.3.

El catalizador **2b** es el que muestra mejor comportamiento en este grupo de complejos; resultando en conversiones mucho más altas de St, los pesos moleculares  $M_{n(\text{GPC})}$  aumentan con conversión y son muy similares a los calculados  $M_{n(\text{Teo})}$ , además de que las dispersidades disminuyen con la conversión.

Con estos resultados se decidió realizar un estudio a mayor profundidad del comportamiento de las reacciones de polimerización de estireno con el tiempo, usando los complejos ciclometalados catiónicos **2b** y **2d**.

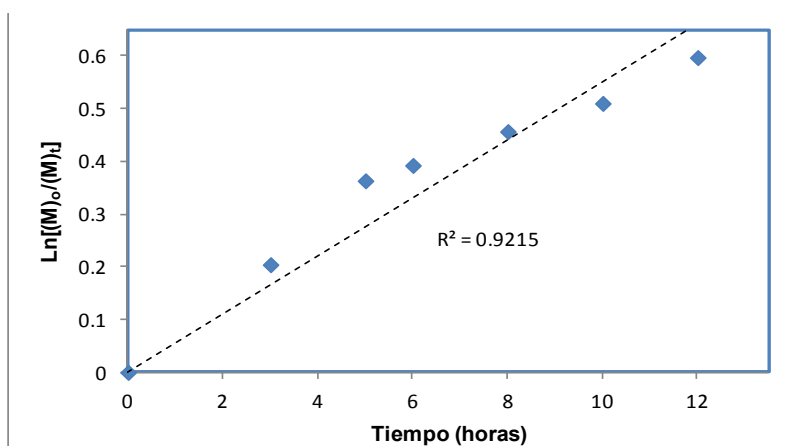
Debido a la baja actividad de los catalizadores **2a** y **2c**, no se realizó un estudio detallado de la polimerización de St con estos complejos. Una posible explicación para el comportamiento de estos complejos es que los ligantes  $\text{PPh}_3$  (**2a**) y  $\text{SbPh}_3$  (**2c**) tienen un menor carácter  $\sigma$  donador comparando con los ligantes  $\text{PBU}_3$  (**2b**) y  $\text{NCMe}$  (**2d**), lo que provoca que estén más fuertemente coordinados haciéndolos suficientemente estables para impedir el enlace temporal del Br y de esta manera evitar la formación de radicales para el iniciación de la polimerización. Esto se pudo verificar mediante GC, con la determinación de la pérdida de iniciador durante el transcurso de la reacción con los complejos **2a** y **2c**. No hubo consumo del iniciador durante toda la reacción sino hasta después de 24 horas, confirmando que estos complejos no son activos en la polimerización de estireno.

Tiempo (horas)	Pérdida del iniciador (%)	Conversión (%)	$M_{n(\text{GPC})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(\text{Teo})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	4	---	---	---	---
2	14	2.0	---	---	---
3	99	18.5	5.3	3.8	2.00
6	100	32.5	8.4	6.7	1.42
12	100	45.0	10.5	9.4	1.39
24	100	46.0	10.5	9.6	1.38

**Tabla 5.26** Polimerización de estireno mediada por el complejo **2b** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[\text{St}]_0/[\text{BEB}]_0/[\mathbf{2b}]_0 = 200/1/1$ .

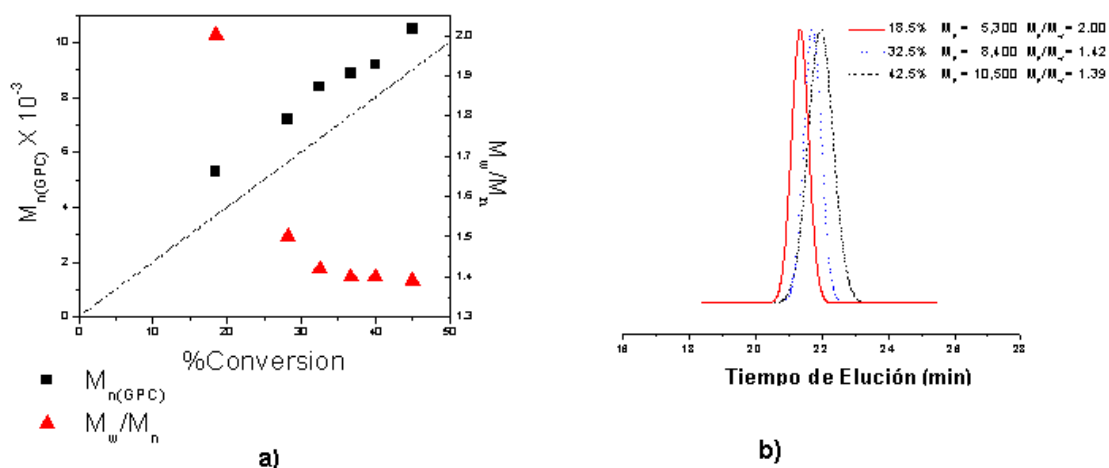
En la polimerización empleando el complejo **2b** la pérdida del iniciador tiene la misma tendencia que con los complejos **1b-d**, es muy lenta en las dos primeras horas y es hasta la tercera hora que el consumo del iniciador es completo, coincidiendo con el inicio de la polimerización. Los pesos moleculares obtenidos, aumentan progresivamente con la conversión y son muy cercanos a los  $M_{n(Teo)}$  y las  $M_w/M_n$  son altas al inicio de la polimerización (2.00), pero después de una hora la dispersidad baja, manteniéndose con valores  $M_w/M_n < 1.5$ . Por lo tanto, con este complejo se logra el mejor control sobre la polimerización de estireno.

La gráfica 5.5 del  $\ln[(M)_0/(M)_t]$  en función del tiempo, tiene un buen ajuste lineal ( $R^2 = 0.92$ ), lo cual nos indica una concentración constante de radicales.



**Gráfica 5.4** Gráfica semilogarítmica para la polimerización de estireno empleando el complejo **2b** en MEK (St/MEK, 50/50 % v/v) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[2b]_0 = 200/1/1$ .

En la figura 5.17 inciso a), vemos que el peso molecular aumenta linealmente con la conversión y la dispersidad  $M_w/M_n$  disminuye con la conversión. Estas son dos condiciones importantes para determinar la existencia de control en la polimerización de estireno empleando el complejo **2b**. Las curvas de GPC del inciso b) son monomodales para el estireno. Esto indica que solo existe un mecanismo de polimerización de estireno.



**Figura 5.17** a) Evolución del  $\blacksquare M_{n(GPC)}$  y  $\blacktriangle M_w/M_n$  con la conversión de la polimerización del estireno con el complejo **1d** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v %) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[2b]_0 = 200/1/1$  (la curva punteada representa el  $M_{n(Teo)}$ ).  
 b) Curvas de GPC del poliestireno obtenido empleando el complejo **2b**.

Los resultados obtenidos en la polimerización de estireno promovida por el complejo **2d** se muestran en la tabla 5.27. El consumo de iniciador sigue la misma tendencia que el complejo **2b**, casi sin pérdida en las 2 primeras horas de reacción y es hasta la tercera hora que se ha consumido en su totalidad, A pesar de que fue el único complejo que mostró ser reversible en voltamperometría cíclica, no fue el más activo en la polimerización de estireno. Las conversiones fueron bajas con valores de hasta del 16% en 24 horas y no aumentan con el tiempo. El  $M_{n(GPC)}$  aumenta con la conversión pero los valores son mucho más altos que los calculados, lo que demuestra baja concentración de centros activos. Las dispersidades son altas a bajas conversiones. Entonces el complejo es poco activo en ATRP de St y muestra muy pobre control en polimerización.

Tiempo (horas)	Perdida del iniciador (%)	Conversión (%)	$M_{n(GPC)} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(Teo)} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	7	---	---	---	---
2	19	---	---	---	---
3	94	9.3	27.7	1.9	2.14
6	100	12.0	33.0	2.5	2.32
12	100	16.0	50.6	3.3	2.43
24	100	16.5	50.8	3.4	2.47

**Tabla 5.27** Polimerización de estireno mediada por el complejo **2d** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[2d]_0 = 200/1/1$ .

Sawamoto *et. al.*<sup>58</sup>, empleando el catalizador  $\text{Ru}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{PR}_3)_2$  compararon el efecto de varios ligantes entre ellos  $\text{PPh}_3$  y  $\text{PBU}_3$  en la polimerización de MMA, MA y St. Ellos obtuvieron un mejor control en la polimerización de estos monómeros con el catalizador  $\text{Ru}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ , concluyendo que las fosfinas con moderado impedimento estérico son catalizadores más efectivos, mientras que la electrodonación de los ligantes, parecía no tener ninguna influencia. Por otro lado, Demonceau y colaboradores<sup>59,60</sup> usando complejos basados en  $[\text{Ru}(\text{Cl}_2)(\text{p-cimeno})(\text{PR}_3)]$ , compararon el efecto de diferentes ligantes entre ellos  $\text{PPh}_3$  y  $\text{PBU}_3$  en la polimerización de diferentes monómeros vínicos. Encontraron que la actividad depende del ligante y se incrementaba de la siguiente manera:  $\text{PPh}_3 < \text{PBU}_3 << \text{PPhCy}_2^1 < \text{P}^i\text{Pr}_3 < \text{PCy}_3$ . Analizando los resultados de polimerización de los monómeros vínicos, concluyeron que solo los complejos con ligantes fosfinas que son fuertemente básicas y poseen un impedimento estérico bien definido ( $160^\circ < \theta < 170^\circ$ , donde  $\theta$  es el ángulo de cono de la fosfina) producen la más alta actividad catalítica y el mejor control de peso molecular. En la tabla 5.28 se muestran los ángulos y pKa de los ligantes usados por Demonceau:

Ligante	pKa	$\theta^\circ$
<b>PPh<sub>3</sub></b>	2.73	145
<b>PBU<sub>3</sub></b>	8.43	132
<b>PPhCy<sub>2</sub></b>	7.38	170
<b>P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub></b>	9	160
<b>PCy<sub>3</sub></b>	9.7	170
<b>SbPh<sub>3</sub></b>	2.4	138

**Tabla 5.28** pKa y ángulos de cono para las fosfinas empleadas por Demonceau y colaboradores<sup>8</sup>

Como vemos en la tabla 5.28 el ligante  $\text{PBU}_3$  es más básico que el ligante  $\text{PPh}_3$ . De acuerdo a Tolman el ligante  $\text{PBU}_3$  es más electrodonador y

<sup>1</sup> Cy = Ciclohexano

menos voluminoso que el ligante PPh<sub>3</sub>.<sup>52</sup> Al ser un ligante PBU<sub>3</sub> más electrodonador el potencial redox baja un poco facilitando la transferencia del átomo de halógeno. Esto puede explicar porque el catalizador **2b** es más activo que con el complejo **2a**, en la polimerización de estireno.

Con el objetivo de determinar si la polimerización de estireno, empleando estos complejos se llevaba a cabo vía radicalica, se realizaron reacciones de polimerización agregando TEMPO (N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina), el cual es un radical estable que funciona como una trampa para radicales.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.29. Como se puede observar usando TEMPO no se promovió la polimerización de estireno, en ninguna de las reacciones con los complejos **1a-d**, **2a-d**, **3'** y **3''**. Esto indica que el TEMPO atrapó los radicales formados durante la polimerización, por lo tanto las polimerizaciones con estos complejos proceden vía radicales.

Complejo	Tiempo (horas)	Conversión %
<b>1a</b>	6	----
	24	----
<b>1b</b>	6	----
	24	----
<b>1c</b>	6	----
	24	----
<b>1d</b>	6	----
	24	----
<b>2a</b>	6	----
	24	----
<b>2b</b>	6	----
	24	----
<b>2c</b>	6	----
	24	----
<b>2d</b>	6	----
	24	----
<b>3'</b>	6	----
	24	----
<b>3''</b>	6	----
	24	----

**Tabla 5.29** Resultados de la polimerización de estireno empleando TEMPO con los complejos **1a-d**, **2a-d**, **3'** y **3''** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar [St]<sub>0</sub>/[BEB]<sub>0</sub>/[complejo]<sub>0</sub>/[TEMPO]<sub>0</sub> = 200/1/1/5.

### 5.3.2 Polimerización de acetato de vinilo (VAc)

Obtener una polimerización controlada de VAc no es una tarea fácil, debido a que el grupo acetoxi es un donador de electrones y un sustituyente pobremente conjugado, así que el radical derivado de este monómero es altamente reactivo y puede formar enlaces fuertes en los grupos terminales haciendo difícil el equilibrio entre las especies durmientes y activas. Además tiene alta tendencia a participar en reacciones laterales, como lo son las reacciones de terminación y transferencia de cadena. Por lo tanto, se han reportado pocos sistemas que sean eficientes para la polimerización de VAc por ATRP. Sin embargo, recientemente se ha reportado la polimerización del VAc empleando el complejo **1d**, en DMSO y usando  $\text{CCl}_4$ <sup>56</sup> como iniciador. Este sistema presentó un control moderado en la polimerización de VAc pero se demostró que la polimerización procedía por un mecanismo ATRP.

Por lo tanto, con el fin de encontrar complejos que sean posibles candidatos para ser empleados en la polimerización controlada de VAc, decidimos emplear los complejos **1b** y **2b** en la polimerización de VAc. El complejo **2b** es el que muestra mejor control en la polimerización de St, el complejo **1b** tiene mismo ligante ( $\text{PBU}_3$ ), pero diferente fragmento ciclotmetalado. El complejo **1b** mostró menor control en la polimerización de St, sin embargo tiene similar actividad que el complejo **2b**. Las reacciones se hicieron empleando las mismas condiciones usadas en la polimerización de estireno.

Para evaluar la actividad de estos complejos en la polimerización de VAc, se probaron dos iniciadores BEB y  $\text{CCl}_4$ . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.30, Cuando se emplea el iniciador BEB no se obtiene polímero con ninguno de los complejos. En cambio con el uso del  $\text{CCl}_4$ , se obtienen conversiones del 25 % a las seis horas y del 40 % a las 24 horas para el complejo **1b**. Se obtuvo una pérdida de monómero del 9.4 % a las 24 horas con el iniciador  $\text{CCl}_4$ , pero no hay formación de polímero.

Complejo	Iniciador	Tiempo	Conversión (%)
<b>1b</b>	BEB	6	---
		24	2
<b>2b</b>	BEB	6	---
		24	5.5
<b>1b</b>	CCl <sub>4</sub>	6	25.2
		24	38.5
<b>2b</b>	CCl <sub>4</sub>	6	---
		24	9.4

**Tabla 5.30** Polimerización de VAc empleando los complejos **1b** y **2b** en solución VAc/MEK (50/50 v/v) a 80°C. En una relación molar inicial de  $[VAc]_0/[iniciador]_0/[complejo]_0 = 200/1/1$ .

Por lo tanto, únicamente el complejo **1b** empleando CCl<sub>4</sub> como iniciador promueve la formación de polímero, por eso realizamos un estudio más detallado de la actividad del complejo **1b** en la polimerización del VAc. En la tabla 5.31 vemos que la pérdida de iniciador, la conversión y el peso molecular aumenta progresivamente con el tiempo. Tenemos polímero desde la primera hora de polimerización, los pesos moleculares van desde 3,300 hasta 9,000 g/mol. Además la dispersidad ( $M_w/M_n$ ) es de 1.62 a 1.46 y disminuye con la conversión, lo que indica que se logra control en la polimerización empleando el complejo **1b**.

Tiempo (horas)	Pérdida del iniciador (%)	Conversión (%)	$M_{n(GPC)} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(Teo)} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	12	7.0	3.3	1.4	1.62
2	18	8.5	5.7	1.8	1.60
3	51	14.0	6.1	3.2	1.56
6	80	17.8	6.7	4.0	1.52
12	100	29.6	8.0	4.6	1.48
24	100	38.5	9.1	5.1	1.46

**Tabla 5.31** Polimerización de VAc mediada por el complejo **1b** en MEK (St/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[St]_0/[BEB]_0/[1b]_0 = 200/1/1$ .

El consumo del iniciador es muy lento esto por eso hay alta probabilidad de que la reacción proceda por mecanismo radicalario iniciado por una reacción óxido-reducción donde el CCl<sub>4</sub> actúa como iniciador y agente de transferencia que podría explicar bajos pesos moleculares del polímero.<sup>54</sup>

Sin embargo, la reacción después de 12 horas procede en ausencia del CCl<sub>4</sub> y además los pesos moleculares aumentan con la conversión, por lo tanto



podemos suponer que también está presente el mecanismo de ATRP (activación reversible de grupos terminales C-X).

Aun así un mecanismo por ATRP no puede ser completamente descartado. En la literatura empleando el complejo **1d** bajo las mismas condiciones, se obtiene únicamente un 15% de conversión y pesos moleculares de poliacetato de vinilo de 5,000 g/mol.<sup>56</sup> En cambio en este trabajo, usando el complejo **1b**, obtenemos conversiones de hasta el 38% y pesos moleculares de 9,110 g/mol. Así el complejo **1b** es prometedor para promover una polimerización controlada/viviente del acetato de vinilo, pero necesita más investigación y optimización de las condiciones de polimerización.

### 5.3.3 Polimerización de metacrilato de metilo (MMA)

Como el catalizador **2b** es el que presenta mejor control en la polimerización de St, decidimos emplearlo en la polimerización de MMA y compararlo con el complejo **1b** que tiene similar estructura, pero diferente fragmento ciclometalado.

En la tabla 5.32 se muestran los resultados obtenidos en la polimerización de MMA usando el complejo **2b**. El 70% del iniciador se ha consumido a las dos horas y ya hay presencia de polímero. La conversión y el  $M_{n(\text{GPC})}$  aumenta gradualmente durante todo el transcurso de la polimerización, pero el  $M_{n(\text{GPC})}$  es más alto que el  $M_{n(\text{Teo})}$  y las  $M_w/M_n$  disminuyen con la conversión, pero tienen valores de alrededor de 2. Por lo tanto hay un pobre control en la polimerización.

Tiempo (horas)	Perdida de Iniciador %	Conversión %	$M_{n(\text{GPC})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(\text{Teo})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	40	---	---	---	---
3	70	8	37.1	1.6	2.82
4	80	14	38.8	2.8	2.52
5	92	48	51.9	9.6	2.21
6	100	52	56.0	10.4	1.92
24	100	86	66.0	17.2	1.90

**Tabla 5.32** Polimerización de MMA mediada por el complejo **2b** en MEK (MMA/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[\text{MMA}]_0/[\text{BEB}]_0/[\text{2b}]_0 = 200/1/1$

En la polimerización de MMA con el complejo **1b**, la pérdida del iniciador es gradual. El complejo **1b** es más activo en la polimerización de MMA que el complejo **2b**, porque ya en la cuarta hora se obtiene una conversión del 40%. Sin embargo el  $M_{n(\text{GPC})}$  no crece durante el transcurso de la reacción, con un peso molecular máximo de 40, 000 g/mol. Las dispersidades son menores que en el complejo **2b** pero siguen siendo altas.

Tiempo (horas)	Perdida de Iniciador %	Conversión %	$M_{n(\text{GPC})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_{n(\text{Teo})} \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	6	---	---	---	---
3	20	20.2	33.2	4.0	1.78
4	45	40.5	35.2	8.0	1.94
5	90	80.1	37.0	16.0	1.85
6	90	85.2	38.7	17.0	1.80
24	100	90.0	38.5	18.0	1.78

**Tabla 5.33** Polimerización de metacrilato de metilo mediada por el complejo **1b** en MEK (MMA/MEK, 50/50 v/v) a 80°C, en una relación molar  $[\text{MMA}]_0/[\text{BEB}]_0/[\text{1b}]_0 = 200/1/1$

Se ha reportado que empleando como disolvente DMSO<sup>56</sup> y el complejo **1d** en la polimerización de acetato de vinilo, se obtuvo un mejor control y mayor actividad en la polimerización. Por lo tanto se decidió emplearlo en diferentes porcentajes en la polimerización de metacrilato de metilo.

En la tabla 5.34 vemos que con el empleo del DMSO en la polimerización del MMA y usando el complejo **2b**, la pérdida del iniciador es más lenta y las conversiones son más altas. El  $M_{n(\text{GPC})}$  disminuye pero no aumenta mucho con la conversión y siguen siendo más alto que el  $M_{n(\text{Teo})}$ . Las dispersidades también disminuyeron pero siguen siendo alrededor de 2.

Tiempo (horas)	Perdida de Iniciador %	Conversión %	$M_n(\text{GPC}) \times 10^{-3}$ g/mol	$M_n(\text{Teórico}) \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	46	---	---	---	---
3	58	29.0	22.1	5.8	1.92
4	70	30.6	22.2	6.1	1.94
5	70	37.0	22.7	7.4	1.89
6	90	51.2	22.8	10.3	1.89
24	100	85.3	23.1	17.1	2.01

**Tabla 5.34** Polimerización de metacrilato de metilo mediada por el complejo **2b** en disolución (MMA/MEK/DMSO, 50/40/10 v/v%) a 80°C, en una relación molar  $[\text{MMA}]_0/[\text{BEB}]_0/[\mathbf{2b}]_0 = 200/1/1$

En la tabla 5.35 se ven los resultados para la polimerización de MMA con el complejo **1b** y usando el DMSO, la pérdida de iniciador fue más rápida y la actividad disminuye se llega a un valor máximo de 40%. También los pesos moleculares disminuyen pero siguen siendo más altos que los calculados y las dispersidades fueron más altas.

Estos cambios pueden estar asociados a que se ha visto que el DMSO es un disolvente que puede coordinar con el rutenio, desplazando al benceno y produciendo especies catalíticas más activas.<sup>56</sup> Sin embargo para estos complejos es necesario realizar más estudios.

Tiempo (horas)	Perdida de Iniciador %	Conversión %	$M_n(\text{GPC}) \times 10^{-3}$ g/mol	$M_n(\text{Teo}) \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w/M_n$
1	34	---	---	---	---
3	54	26	28.1	5.2	2.4
4	70	28	28.5	5.6	2.4
5	90	30	29.1	6.0	2.3
6	100	31	29.8	6.2	2.2
24	100	37	40.7	7.4	1.8

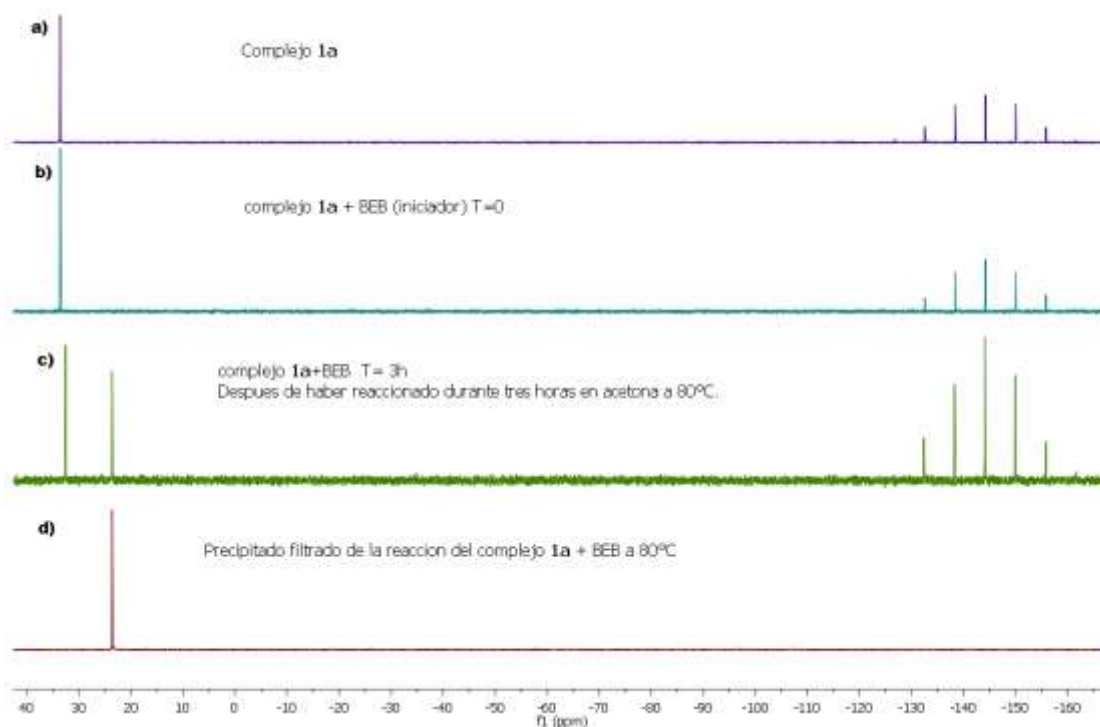
**Tabla 5.35** Polimerización de metacrilato de metilo mediada por el complejo **1b** en DMSO (MMA/DMSO, 80/20 v/v%) a 80°C, en una relación molar  $[\text{MMA}]_0/[\text{BEB}]_0/[\mathbf{2b}]_0 = 200/1/1$

La polimerización de MMA con el complejo **1b** procede con poco control y para la polimerización con el complejo **2b** procede sin control. Esto se debe probablemente a que con este monómero es más difícil de obtener una polimerización controlada que con el estireno, porque su constante de propagación es más alta ( $k_p = 0.515$  para la polimerización del MMA<sup>8</sup> y  $k_p = 0.165$  para la polimerización de St<sup>8</sup>) y es más susceptible a reacciones de transferencia de cadena.

## 5.4 Estudio de la interacción entre catalizador e iniciador

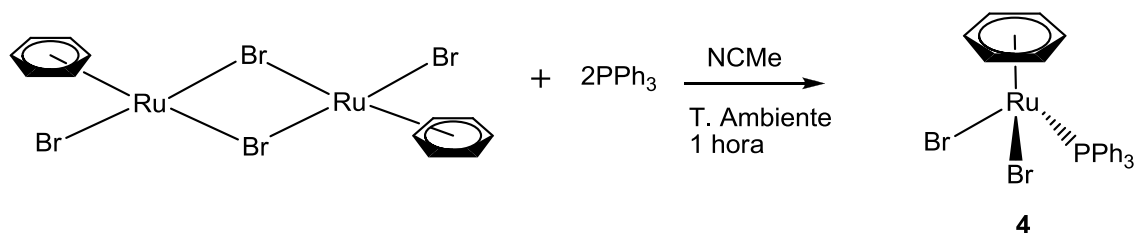
Cuando determinamos el consumo de iniciador por cromatografía de gases del complejo **1a**, vimos que se perdía la mayor parte en la primera hora, pero este proceso no fue acompañado por la presencia de polímero. Este es un resultado no esperado que puede ser promovido por una reacción lateral entre el iniciador y el complejo **1a**. Para aclararlo realizamos un estudio de la reacción entre el complejo **1a** y el BEB sin el monómero por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN.

En la figura 5.18 podemos ver la comparación de los espectros de RMN. El inciso a) corresponde al complejo **1a** solamente en acetona deuterada, donde se observa la señal en 32.52 ppm, que corresponde a la  $\text{PPh}_3$  coordinada, el siguiente inciso b) al complejo **1a** + BEB antes de reaccionar. Después de 3 horas de reacción del complejo **1a** + BEB, se observó la formación de un precipitado color rojo, se tomó una alícuota de la mezcla de reacción y se analizó por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. El espectro del inciso c) corresponde a esta mezcla de reacción donde se puede observar la señal correspondiente a la  $\text{PPh}_3$  y también una nueva señal 23.61 ppm. El precipitado rojo fue separado por filtración y analizado también por RMN en acetona deuterada. El espectro se muestra en el inciso d), donde vemos una señal en 23.61 ppm, coincidiendo con la nueva señal vista en el espectro del inciso c).



**Figura 5.18** a)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (121.6565 MHz) complejo **1a**  
 b)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN complejo **1a** + BEB T= 0,  
 c)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN complejo **1a** + BEB T= 3 horas a 80°C.  
 d)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del precipitado obtenido de la reacción del complejo **1a** + BEB después de tres horas de reacción.

Se determinó por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  que el precipitado obtenido de la reacción del catalizador **1a** y el iniciador correspondía al compuesto  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Br})_2(\text{PPh}_3)]$  (complejo **4** rendimiento 45%). Para comprobar esto, se sintetizó el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Br})_2(\text{PPh}_3)]$  de acuerdo a la síntesis reportada por Zelonka y Baird<sup>43, 61</sup> (ecuación 5.4). Se compararon los espectros de RMN obtenidos del complejo **4** sintetizado según la literatura y los espectros de RMN de la reacción del complejo **1a** y el BEB. Se confirmó que el complejo obtenido de la reacción del complejo **1a** y BEB es el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Br})_2(\text{PPh}_3)]$  (**4**).

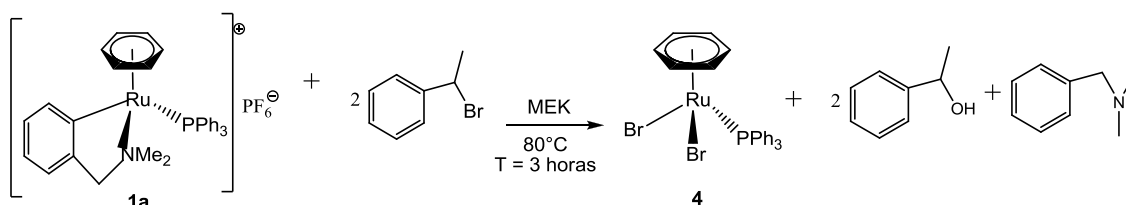


**Ecuación 5.4** Síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Br})_2(\text{PPh}_3)]$  según lo reportado por Zelonka y Baird<sup>43, 61</sup>

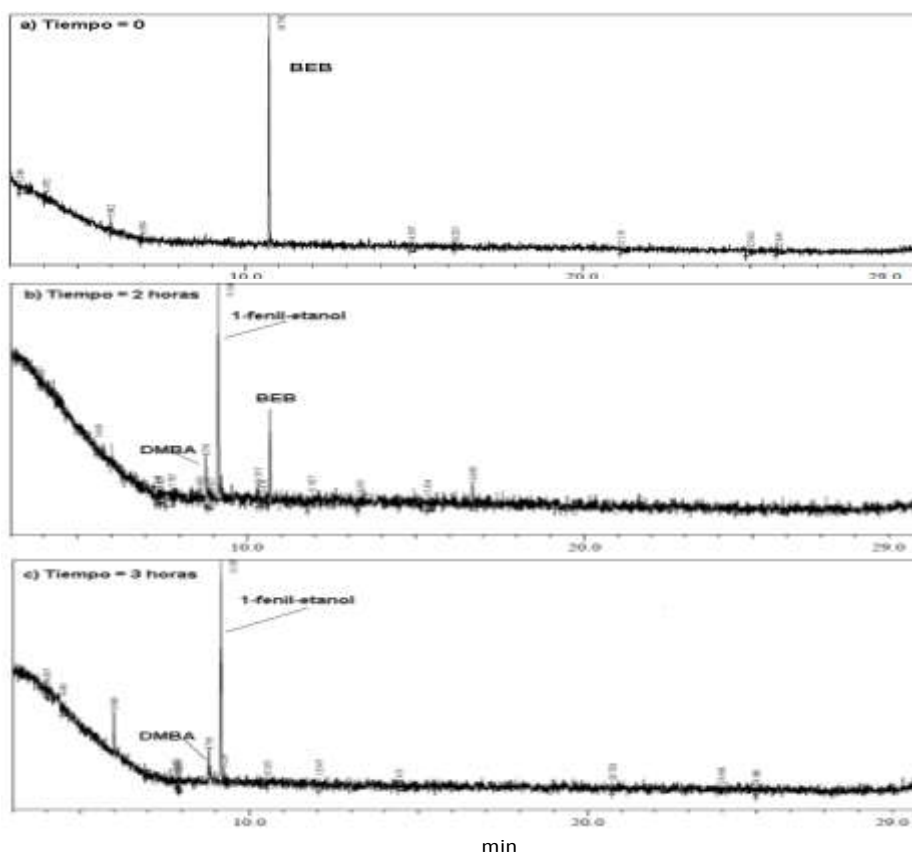
Para determinar cómo se da esta reacción se realizó un análisis por cromatografía de gases acoplada a masas (GC/MS). Se hizo reaccionar el complejo **1a** + BEB y se tomaron alícuotas al tiempo 0, 2 y 3 horas de reacción, las cuales fueron analizadas por GC/MS.

La técnica de cromatografía de gases acoplada a masas nos permite identificar fragmentos orgánicos formados durante la reacción. En la figura 5.19 se muestran los cromatogramas de la mezcla de reacción del complejo **1a** + BEB, en el inciso a) se observa principalmente el pico correspondiente al iniciador BEB, en el inciso b) se observa que disminuye este pico y aparece un pico que corresponde al 1-fenil etanol y la aparición de un pico correspondiente a la N,N-dimetilbencilamina libre. La identificación de cada pico fue hecha a través de su espectro característico de masas (figura 5.20).

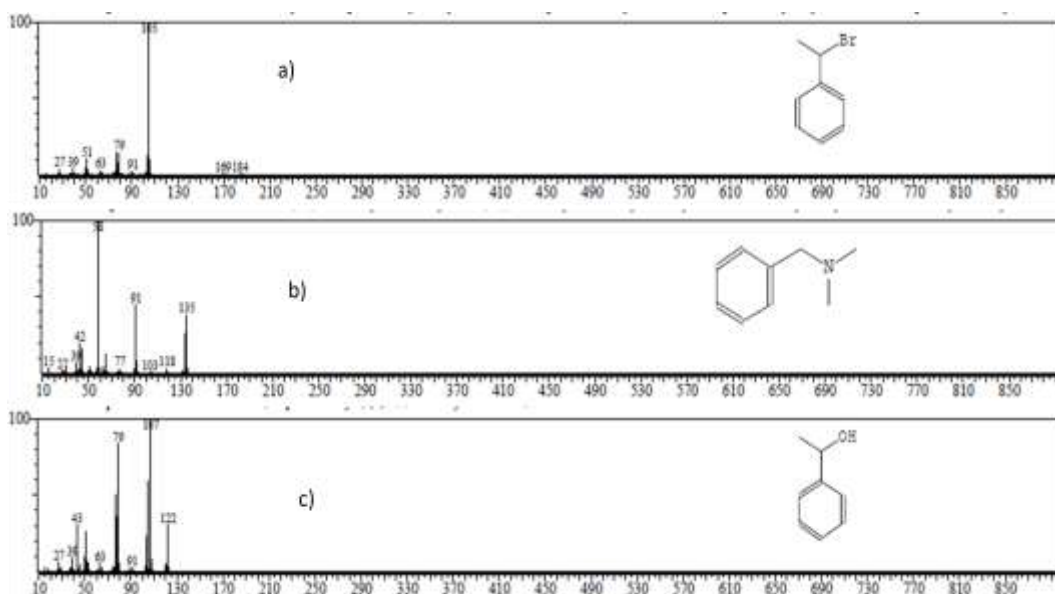
La presencia de 1-feniletanol probablemente se debe a la hidrólisis del BEB, pero aun falta más investigación para comprobar este hecho. No se observa la presencia de productos acoplamiento entre el BEB y la dmmba. En la ecuación 5.5 se observa la reacción propuesta para el complejo **1a** y el BEB.



**Ecuación 5.5** Reacción del complejo **1a** + BEB



**Figura 5.19** Cromatogramas de GC/MS de la reacción del complejo **1a** + BEB en una relación molar inicial  $[BEB]_0/[1a]_0 = 1/1$  a  $80^\circ\text{C}$ , a) Tiempo 0. b) Dos horas después de iniciada la reacción; c) Tres horas después de iniciada la reacción.



**Figura 5.20** Espectros de masas obtenidos por GC/MS a) BEB; b) DMBA, c) 1-phenil etanol.

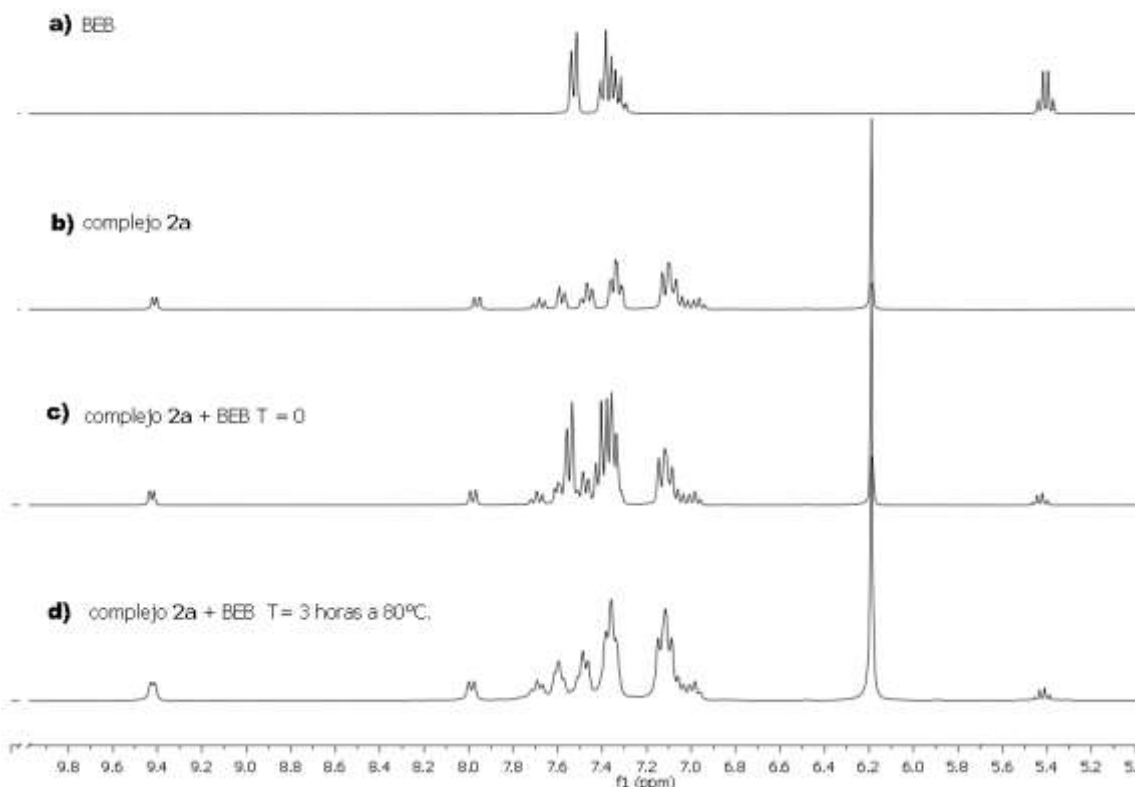
También se determinó si el complejo **4** promovía la polimerización del estireno sin agregar el iniciador. Se realizó una reacción por triplicado en una relación molar de  $[St]_0/[4] = 200/1$ , usando como disolvente en MEK (St/MEK 50/50 v/v) a 80°C. Se monitoreó la reacción por GC por 2, 4, 6 y 24 horas, sin encontrarse formación de polímero.

Se realizó otra reacción de polimerización con el complejo **4** ahora agregando el iniciador BEB,  $[St]_0/[4] = 200/1/1$ , usando como disolvente en MEK (St/MEK 50/50 v/v) a 80°C. Se monitoreó la reacción por GC por 2, 4, 6 y 24 horas, sin encontrarse formación de polímero.

Estas reacciones de polimerización de estireno se hicieron para el complejo **4** obtenido por la reacción del complejo **1a** y BEB, como para el sintetizado según la literatura y se obtuvieron resultados idénticos. Esto nos permite descartar al complejo **4** como posible catalizador activo durante el periodo de inducción.

De esta manera también estudiamos la interacción del BEB con el complejo **2a** con el fin de compararlo con el complejo **1a**. En la figura 5.21 se muestran los espectros de RMN para la reacción del complejo **2a** con el iniciador. Al comparar los espectros podemos notar que no hay señales nuevas en el inciso d) que correspondan a la reacción del catalizador con el iniciador. También se verificó por  $^{31}P \{^1H\}$  RMN para el sistema catalizador **2a** + BEB, no hay ningún cambio en el desplazamiento del singulete correspondiente a la señal del ligante coordinado ( $PPh_3$ ), ni cuando se agrega el iniciador ni después de tres horas de reacción. Esto indica que el complejo **2a** no reacciona con el iniciador.



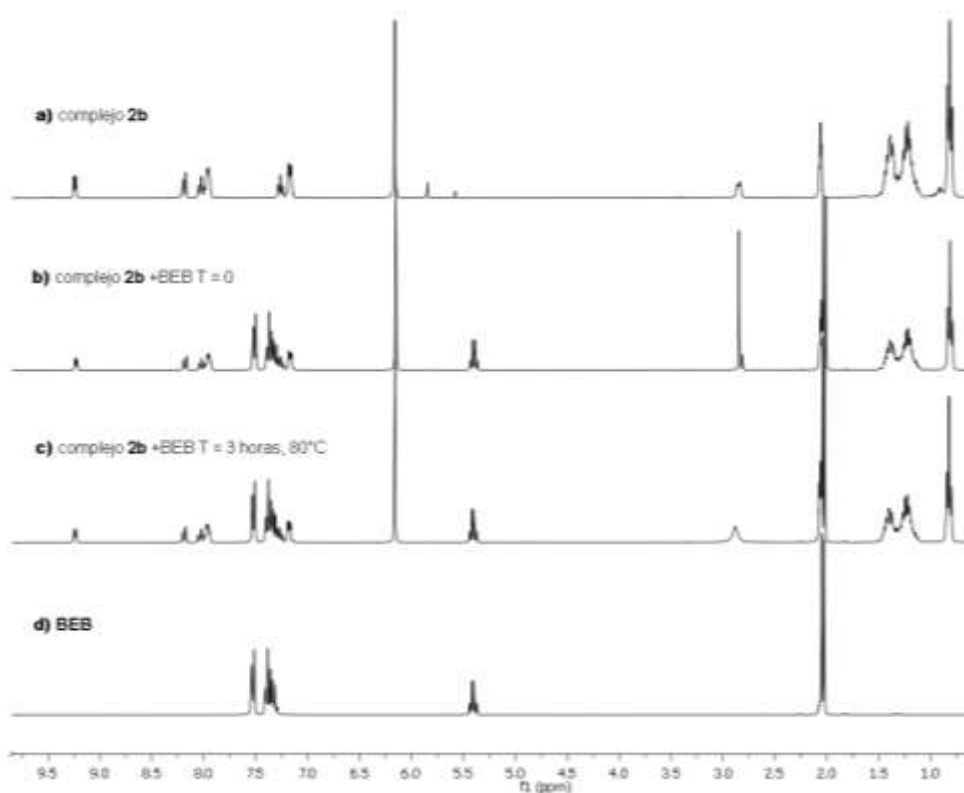


**Figura 5.21** Espectros comparativos de RMN (<sup>1</sup>H, 300.5218 MHz) en acetona deuterada para la reacción del complejo **2a** con el iniciador BEB en una relación molar inicial  $[\text{BEB}]_0/[\mathbf{2a}]_0 = 1/1$ .

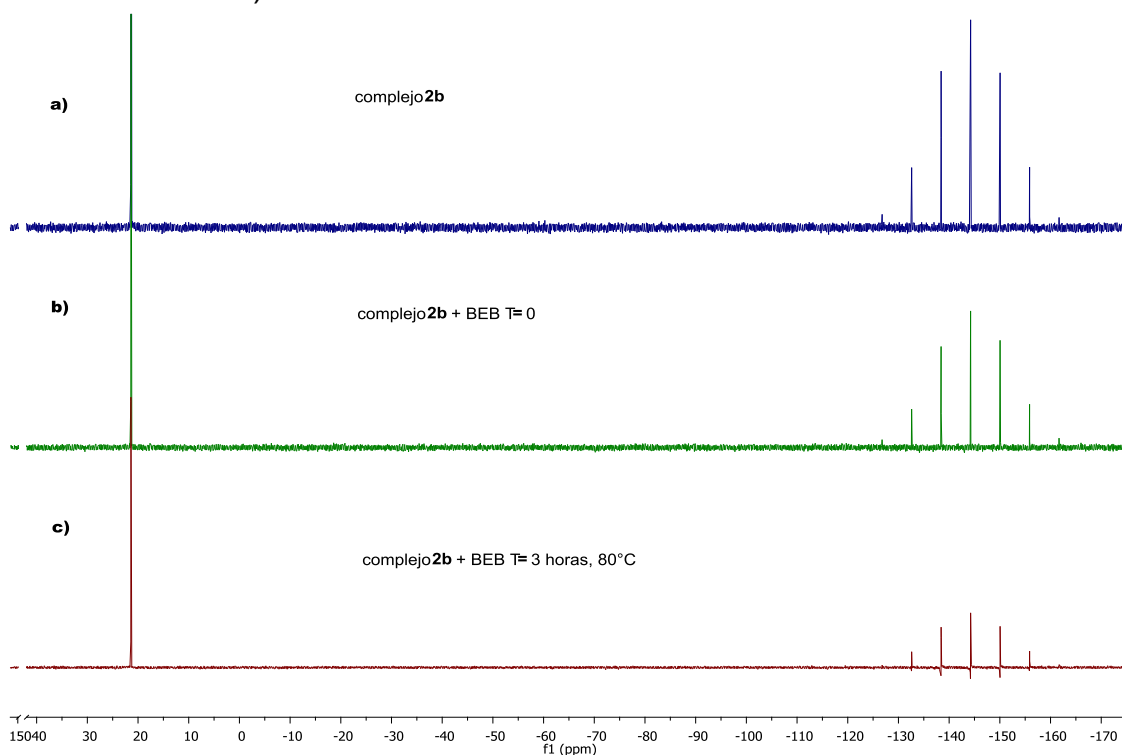
a) <sup>1</sup>H RMN de BEB, b) <sup>1</sup>H RMN del complejo **2a**, c) <sup>1</sup>H RMN del complejo **2a** + BEB T = 0, d) <sup>1</sup>H RMN del complejo **2a** + BEB T = 3 a 80°C.

En la figura 5.22 se observa la comparación para los espectros de RMN <sup>1</sup>H del catalizador **2b** sin iniciador y con iniciador y después de haber reaccionado tres horas a 80°C. Al agregarse el iniciador no hay desplazamiento de la señal del areno, no obstante después de tres horas de reacción no se observa ningún cambio que se pueda atribuir a la presencia de algún ligante sin coordinar o la presencia de algún otro compuesto.

También se siguió la reacción por RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (figura 5.23), no se observa ninguna señal nueva o desplazamiento en la señal de PBu<sub>3</sub>.



**Figura 5.22** a)  $^1\text{H}$  RMN catalizador **1b**,  
 b)  $^1\text{H}$  RMN del catalizador **1b** + BEB T= 0 horas,  
 c)  $^1\text{H}$  RMN del catalizador **1b** + BEB T= 3 a  $80^\circ\text{C}$ .  
 d)  $^1\text{H}$  RMN de BEB. Frecuencia 300.5218 MHz



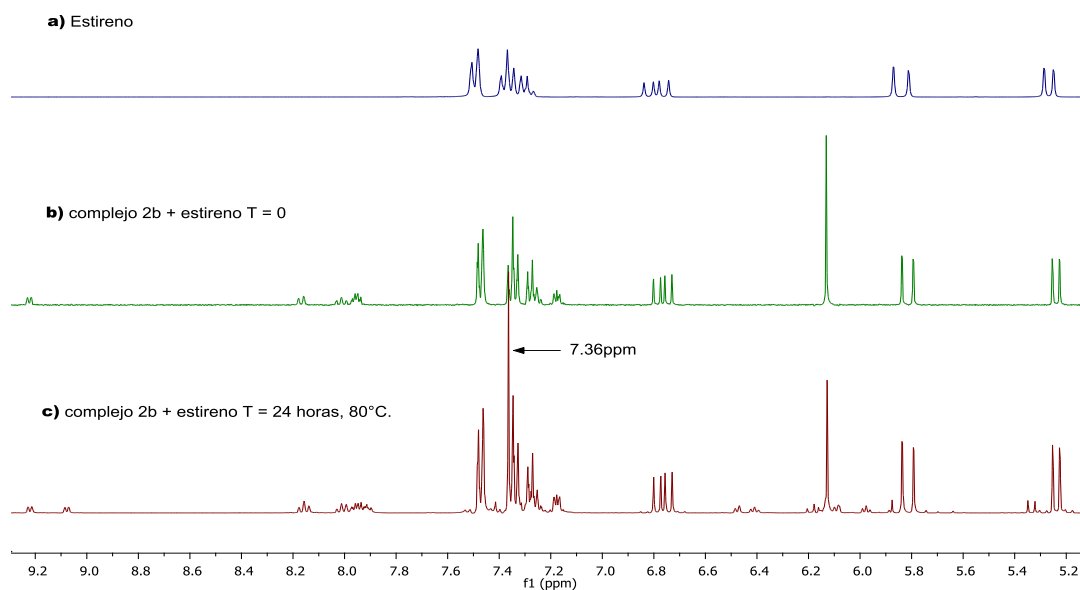
**Figura 5.23** a)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN catalizador **1b**,  
 b)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del catalizador **1b** + BEB T=0,  
 c)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del catalizador **1b** + BEB T= 3 horas a  $80^\circ\text{C}$ . Frecuencia 121.6565 MHz

Estos estudios se hicieron también para los complejos **1b-c**, **2c-d**, **3'** y **3''** pero no se observó ningún tipo de reacción entre estos complejos y el iniciador BEB.

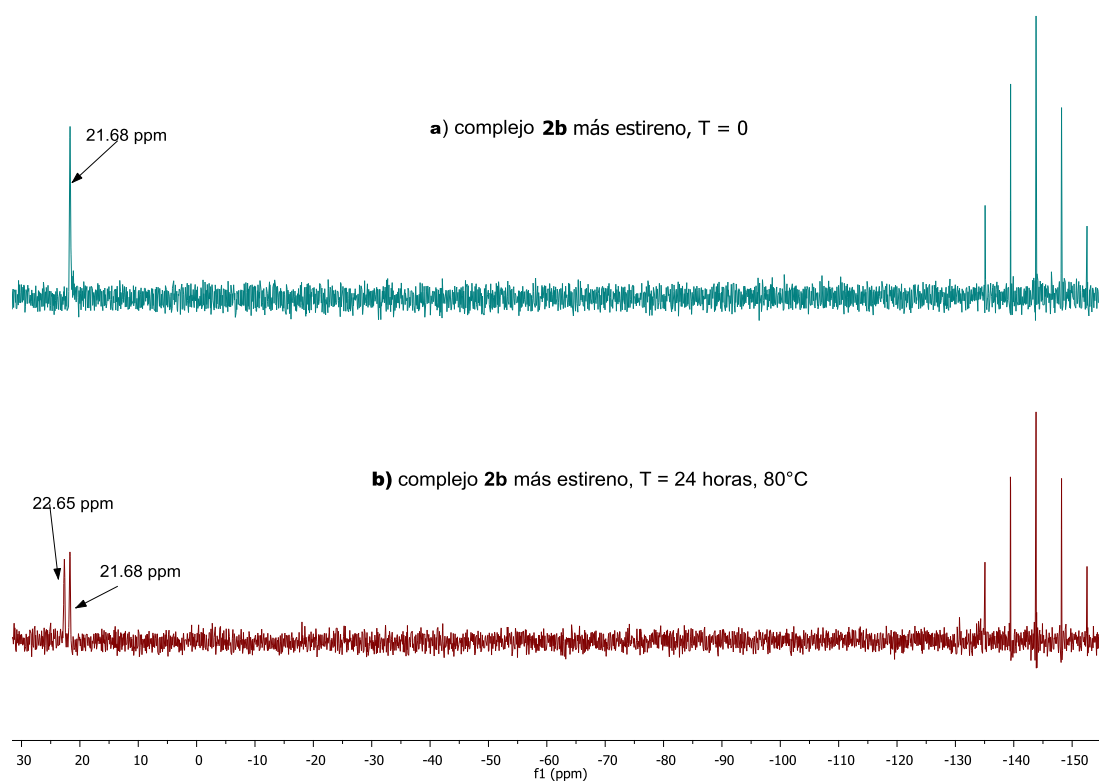
Únicamente para el complejo **1a** se observa la sustitución del ligante dmmba por dos bromos, esta reacción secundaria explicaría porque en la primera hora de reacción se observa que se ha consumido el 70% de iniciador, pero no se observa aumento en la conversión ni presencia de polímero.

En la literatura se ha reportado la relativa fragilidad del complejo **1d** versus el complejo  $[\text{Ru}(\text{phypy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ , en donde a temperatura de 80°C en metanol, se observa la escisión del enlace  $\sigma$  Ru-C de complejo **1d** con la sustitución también del areno por 2,2-bipiridina.<sup>33</sup> Esto puede explicar por qué la sustitución del ligante dmmba por dos bromos se da en la reacción del complejo **1a** con el BEB, y no se observa en el caso de los complejos **2**.

Adicionalmente se estudió la interacción del complejo **2b** con el estireno. Se eligió este complejo por ser el que presentó un mayor control en la polimerización de estireno. La reacción se realizó en un tubo de RMN sellado en acetona deuterada, con 5 equivalentes de estireno y fue colocado en un baño de aceite previamente calentado a 80°C. La reacción fue monitoreada por  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ , después de 24 horas casi el 80% de complejo está intacto, pero se observa la aparición de nuevos picos en el espectro de  $^1\text{H}$  de RMN (figura 5.24). Hay un pico en 7.36 ppm que puede ser atribuido a la presencia de benceno libre<sup>62</sup>, además de nuevas señales en 6.48 (dd), 6.42 (dd) y 5.23 (d) ppm y un nuevo pico en la resonancia magnética nuclear  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  en 22.65 ppm (figura 5.25). Otros picos son enmascarados por los picos del complejo y el estireno. Estos picos pueden sugerir que el estireno se coordina al rutenio, porque las nuevas señales encontradas coinciden con las reportadas en la literatura para la coordinación  $\eta^6$  del estireno al rutenio.<sup>63, 64</sup>



**Figura 5.24** a)  $^1\text{H}$  RMN del estireno,  
 b)  $^1\text{H}$  RMN complejo **2b** + estireno T= 0 horas,  
 c)  $^1\text{H}$  RMN del catalizador **2b** + estireno T= 24 horas a 80°C. Frecuencia 300.5218 MHz



**Figura 5.25** a)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN catalizador **2b** + estireno T= 0,  
 b)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del catalizador **2b** + estireno T= 24 horas a 80°C. Frecuencia 121.6565 MHz

## 6. CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar dos series de complejos ciclometalados catiónicos “medio sándwich” de rutenio con diferentes ligantes, obteniéndose buenos rendimientos:



Donde **a** = PPh<sub>3</sub> **b** = PBU<sub>3</sub> **c** = SbPh<sub>3</sub> y **d** = NCMe

- Prácticamente todos los complejos fueron activos en la polimerización de estireno y se confirmó empleando TEMPO que el mecanismo es radicalario.
- Los complejos ciclometalados neutros **3'** y **3''** fueron más activos en la polimerización de estireno, pero la reacción procede de manera no controlada como el mecanismo de radicales libres. Asimismo el consumo gradual del iniciador con estos complejos confirma que se trata de un mecanismo por radicales libres y no por activación reversible de los grupos terminales C-Halógeno (ATRP)
- El complejo neutro [Ru(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(tolphpy)Cl] (**3''**) fue más activo que el complejo [Ru(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(phypy)Cl] (**3''**) particularmente en el inicio de la reacción por efecto electrodonador del grupo metilo en tolpy.
- Los complejos iónicos del grupo **1** (dmba) mostraron buena actividad en la polimerización de estireno y con tres de ellos **1b**, **1c** y **1d** el peso molecular aumentó con la conversión lo que indica un cierto grado de control. El complejo **1d** mostro mejor control porque la diferencia entre los pesos moleculares calculados y experimentales fue menor.
- Los complejos del grupo **2** (phypy) tuvieron menor actividad, excepto el complejo **2b** (P*n*Bu<sub>3</sub>) donde el peso molecular experimental coincidió con el peso molecular calculado, demostrando que se obtiene un mejor control en la polimerización de St entre todos los complejos probados.
- En la polimerización de estireno empleando los complejos **1b-d**, **2b** y **2d** se observó un periodo de inducción que coincide con el consumo del iniciador, sugiriendo un reacomodo en la esfera de coordinación con la

posible salida del benceno y la coordinación de estireno convirtiéndose en catalizadores activos.

- Los complejos **2a** y **2c** no promueven la polimerización y tampoco hay consumo del iniciador.
- En la polimerización de acetato de vinilo solo el complejo **1b** junto con el  $\text{CCl}_4$ , fue activo presentando conversiones moderadas. La reacción probablemente procede con el  $\text{CCl}_4$  actuando como iniciador y agente de transferencia, pero la participación del mecanismo ATRP no puede ser descartada.
- Los complejos **2b** y **1b** con la mejor actividad y control en la polimerización de estireno y el acetato de vinilo respectivamente, no promueven la polimerización controlada del metacrilato de metilo. El consumo de iniciador fue gradual durante toda la reacción confirmando que se trata de un mecanismo vía radicales libres.
- El complejo **1a** reacciona con el iniciador (BEB) desplazando el fragmento ciclometalado dmba por dos bromos y obteniéndose el complejo **4**. Esta reacción secundaria puede explicar el bajo control obtenido en la polimerización de estireno con el complejo **1a**.
- Se comprobó que el complejo **4** no promovía la polimerización de estireno, mostrando que esta especie no participa en la reacción.
- No se encontró una relación directa entre el potencial redox de los complejos ciclometalados y la actividad de los complejos ciclometalados en la polimerización de los monómeros St, VAc y MMA.

---

## 7. REFERENCIAS

1. Matyjaszewski K., *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience.Publication, New York, USA, **2002**.
2. Moad G., Solomon D. H., *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Oxford Elsevier, **1995**.
3. Matyjaszewski K., *Cationic Polymerizations, Mechanisms, Synthesis and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, **1996**.
4. Lena D. F., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35, 959.
5. Olvera J., Tesis de Doctorado, UNAM, **2014**.
6. Braunecker W. A., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 93.
7. Smedian J., Van Beylen M., Hogen-Esch T. E., *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31, 41.
8. Odian G., *Principles of Polymerization*, 2a. ed, Wiley-Interscience Publication, New York, USA, **1991**
9. Scheren P., Russell D., Sangaster R., Gilbert, R., German R., *Macromolecules*, **1995**, 28, 3637.
10. Coca S, Jasieczek C.B., Beer KL, Matyjaszewski K., *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, **1998**, 36, 1417.
11. Curran D. P., *Synthesis*, **1988**, 7, 489.
12. Matyjaszewski K., Xia J, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2921.
13. Nishimura M., Kamigaito M., Sawamoto M., *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **1999**, 40, 470.
14. Matyjaszewski K., Shipp D. A., Wang J. L, Grimaud T. A., Patten T. A., *Macromolecules*, **1998**, 31, 6836.
15. Kamigaito M., Sawamoto M., Ando T., *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3689
16. Brandts J. A. M., Van de Geijn P., Van Faassen E., Boersma J., Van Koten G., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 584, 246.
17. Patten T. E., Matyjaszewski K., *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 901.
18. Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott N. E., *Macromolecules*, **1997**, 30, 8161.
19. Granel C., Dubois P., Jérôme R., Teyssiè P., *Macromolecules*, **1996**, 29, 8576.

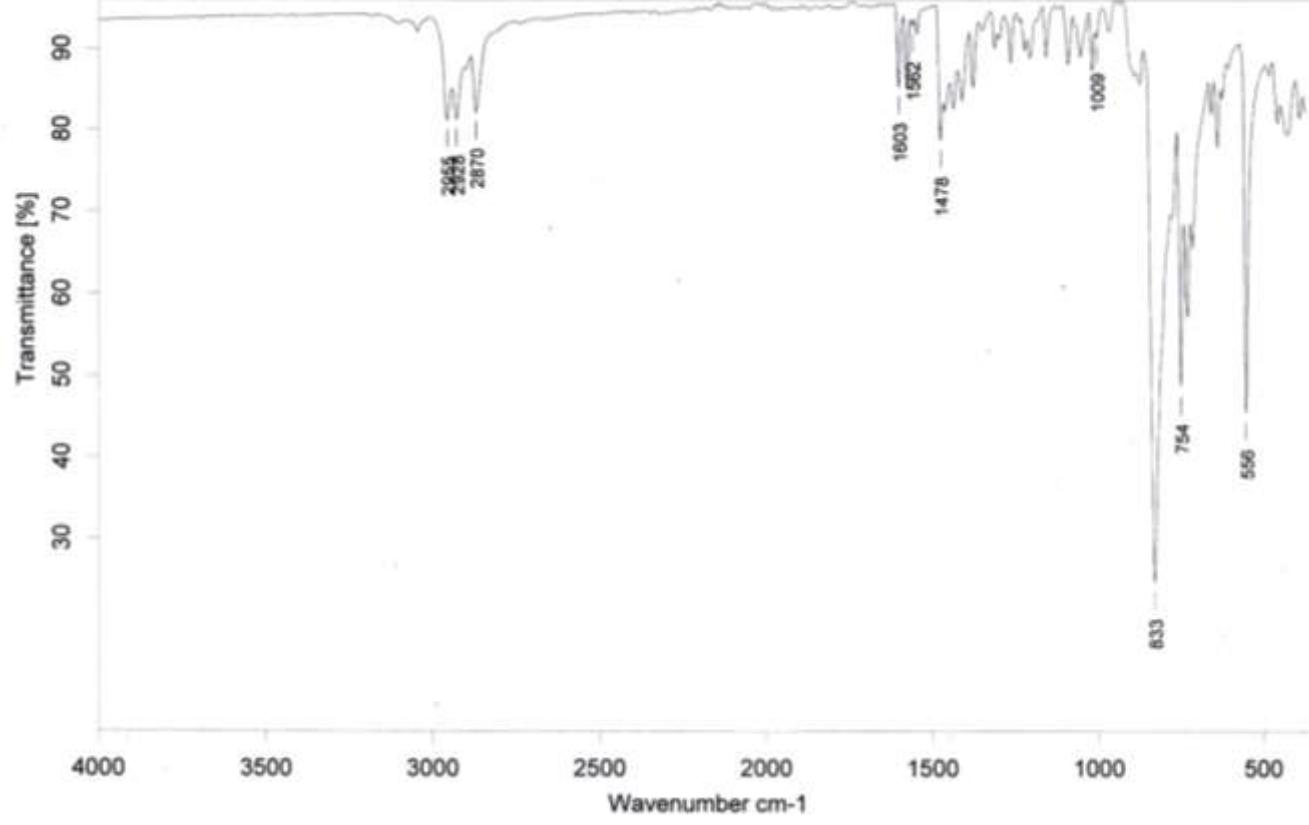
20. Matyjaszewski K., *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3095.
21. Patten T. E., Matyjaszewski K., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 895.
22. Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., *Macromolecules*, **1995**, 28, 1721.
23. Takahashi H., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, **1996**, 29, 1070.
24. Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M., *In Controlled Living Radical Polymerization*, ACS Symposium Series 768, American Chemical Society, Washington, DC, **2000**, 168.
25. Takahashi H., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, **1999**, 32, 6461.
26. Simal F., Demonceau A., Noels A. F., *Angew. Chem. Int. Engl.* **1999**, 38, 538.
27. Bielawski C. W., Louie J., Grubbs H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 122, 12872.
28. Takahashi H., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, **1999**, 32, 3820.
29. Watanabe Y., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, **2001**, 34, 4730.
30. Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, **2000**, 33, 5825.
31. Ryabov A. D., *Synthesis*, **1985**, 3, 233.
32. Kunding E. P., Bourdin B., Bernardinelli G., *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1994**, 33, 1856.
33. Ryabov A. D., Sukharev V. S., Alexandrova L., Le Lagadec R., Pfeffer M., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6529.
34. Díaz Camacho F., Le Lagadec R., Ryabov A. D., Alexandrova L., *J. Polym. Sci. Part A*, **2008**, 46, 4193.
35. Díaz Camacho F., Tesis de doctorado, IIM-UNAM, **2006**.
36. Vázquez López G., Tesis de maestría, IIM-UNAM, **2006**
37. Martínez Cornejo V., Tesis de Maestría, IIM-UNAM, **2006**
38. González Díaz M. O., Tesis de Maestría, IIM-UNAM, **2006**.
39. Olvera Mancilla J., Tesis de Maestría, IIM, UNAM, **2007**.
40. Quebatte L., Scopelliti R., Severin K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 16, 3353.
41. Verpoort F., De Clercq B., *Macromolecules*, **2002**, 35, 8943.



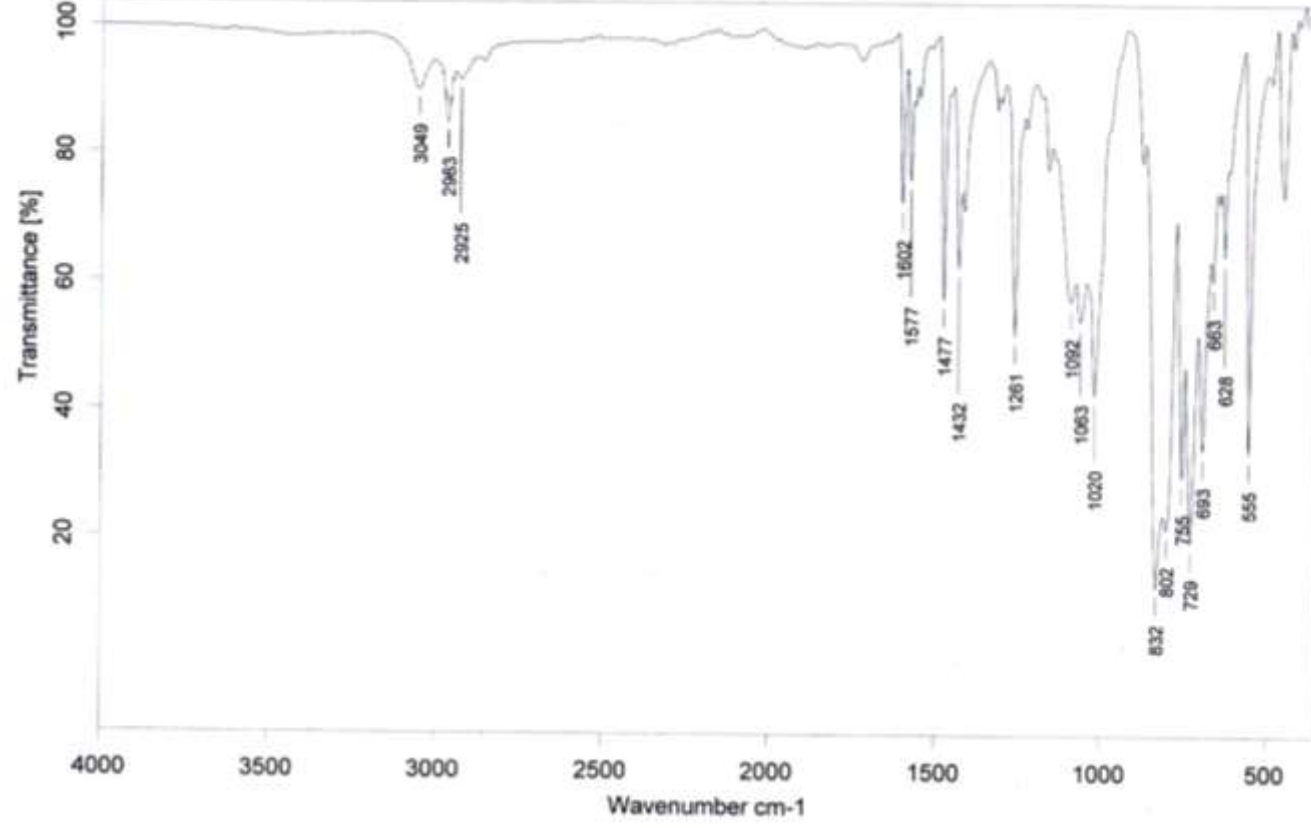
- 
42. Perrin D., Amarego W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, third edition, Pergamon Press, Londres, Gran Bretaña, **1988**.
43. Zelonka R. A., Baird M. C., *Can. J. Chem.*, **1972**, *50*, 3063.
44. Fernandez S., Pfeffer M., Rietling V., Sirlin C., *Organometallics*, **1999**, *18*, 2390.
45. Le Lagadec R., Rubio L., Alexandrova L., Toscano R.A., Ivanova E.V, Meškys R., Laurinavičius V., Pfeffer M., Ryabov A. D., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4820.
46. Saavedra-Díaz O., Cerón-Camacho R., Hernández S., Ryabov A., Le Lagadec R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4866.
47. Malecki, J.G.; Jaworska, M.; Kruzynski, R.; Klalk, J., *Polyhedron*, **2005**, *24*, 3012.
48. Abbenhuis H., Pfeffer M., Sutter J., Cian A., Fischer J., Li Ji H., Nelson J. H., *Organometallics*, **1993**, *12*, 4464.
49. Attar S., Catalano V. J., Nelson J. H., *Oganometallics*, **1996**, *15*, 2932.
50. Brunner H.; Oeschey R.; Nuber B., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 866.
51. Solomons T. W. G, *Química Orgánica 2a. ed.*, Limusa Willey, **2010**, 1470
52. Tolman C. A., *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
53. Matyjaszewski K., Göbelt B., Paik H., Horwitz C., *Macromolecules*, **2001**, *34*,430.
54. Matyjaszewski K., Wang J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *11*, 5614.
55. Qiu J., Matyjaszewski K., Thouin L., Amatore C., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 1625.
56. Olvera-Mancilla J., López-Morales S., Palacios-Alquisira J., Morales-Morales D., Le Lagadec R., Alexandrova L., *Polymer*, **2014**, *55*, 1656.
57. Parkhomenko K., Sortais J.B., Djukic J.P, Pfeffer M., *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 822.
58. Ouchi M., Ito M., Kamemoto S., Sawamoto M., *Chem. Asian J.*, **2008**, *3*, 1358.
59. Simal F., Hallet L., Sebille S., Demonceau A., Noels A. F., *Macromol. Symp.*, **2000**, *161*, 73.
60. Simal F., Demonceau A., Noels A.F., *ACS Symposium Series*, 768. Washington, DC, American Chemical Society; **2000**, 223.
-

61. Zelonka R. A., Baird M. C., *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *44*, 383.
62. Fulmer G. R., Miller J. M. A., Sherden N. H., Gottlieb H. E., Nudelman A., Stoltz B. M., Bercaw J. E., Goldberg K. I., *Organometallics*, **2010**, *29*, 2176.
63. Bennett M.A., Neumann H., Thomas M., Wang X., *Organometallics*, **1991**, *10*, 3237.
64. Lee D.W., Yi C.S., *Organometallics*, **2010**, *29*, 3413.

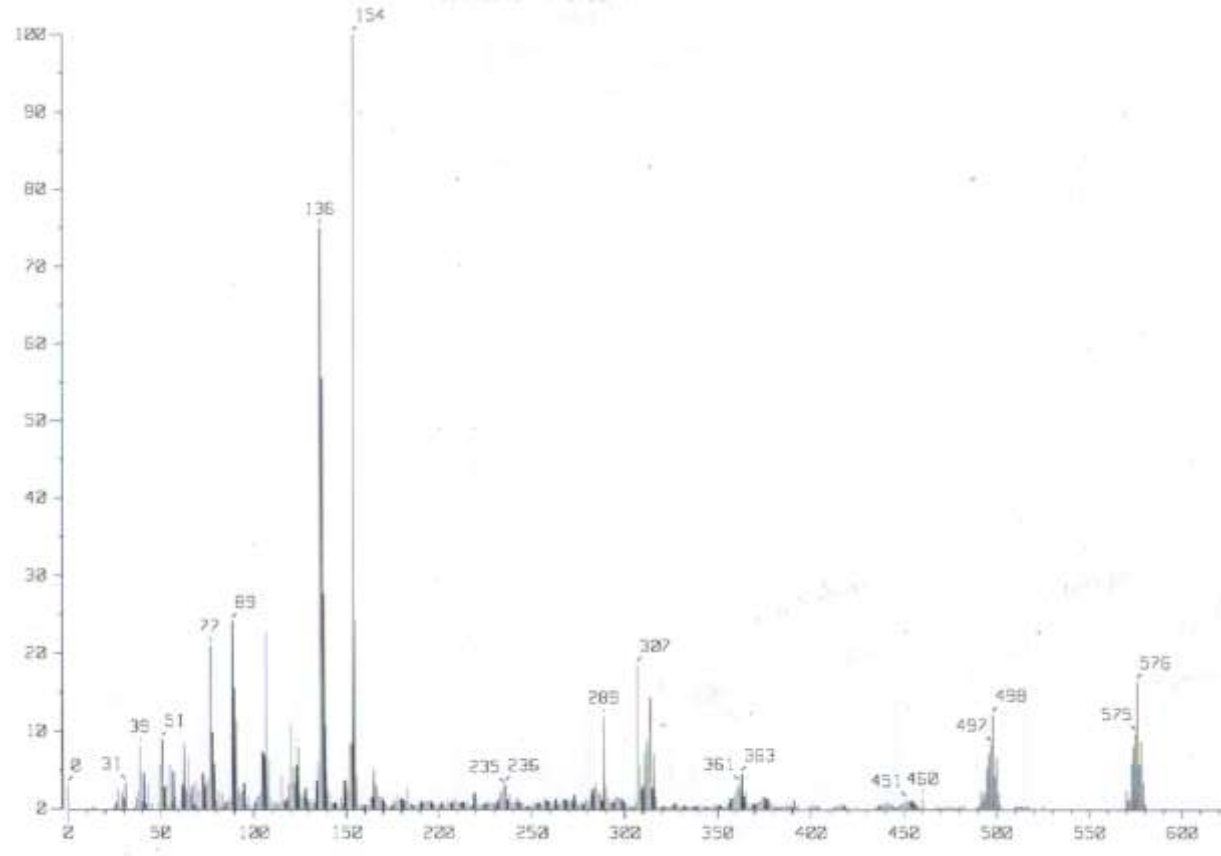
**ANEXOS**  
**IR complejo 2a**



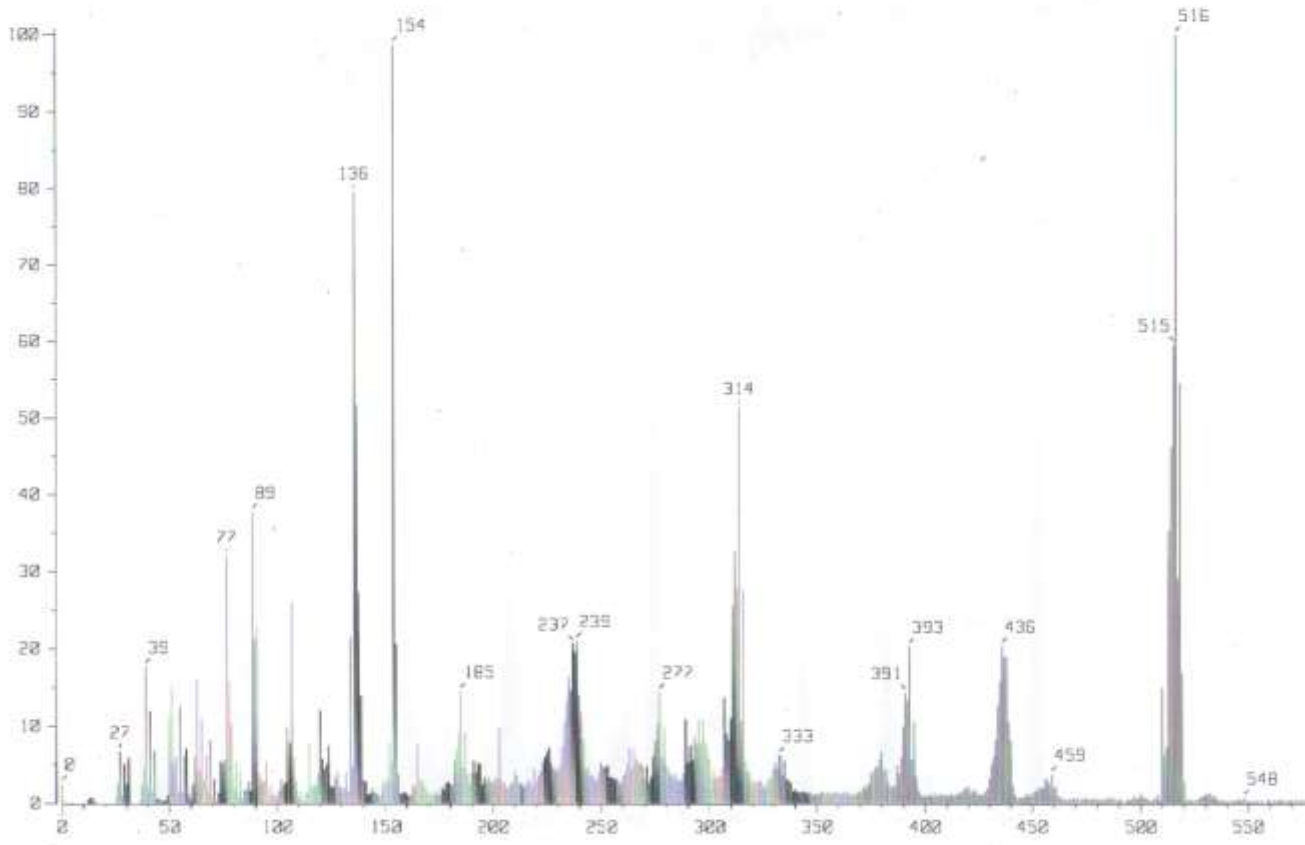
IR complejo 2c



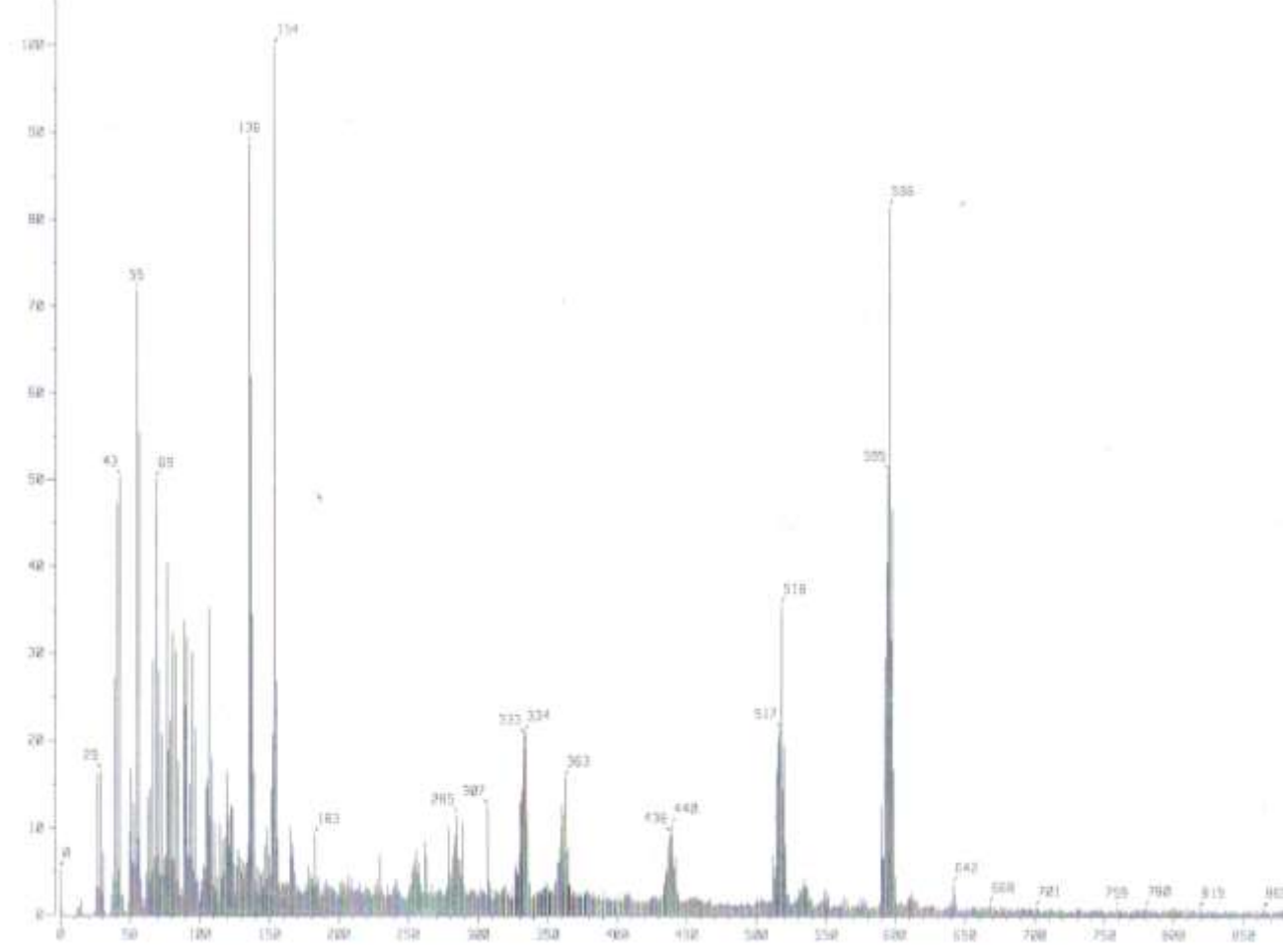
**Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> complejo 1a**



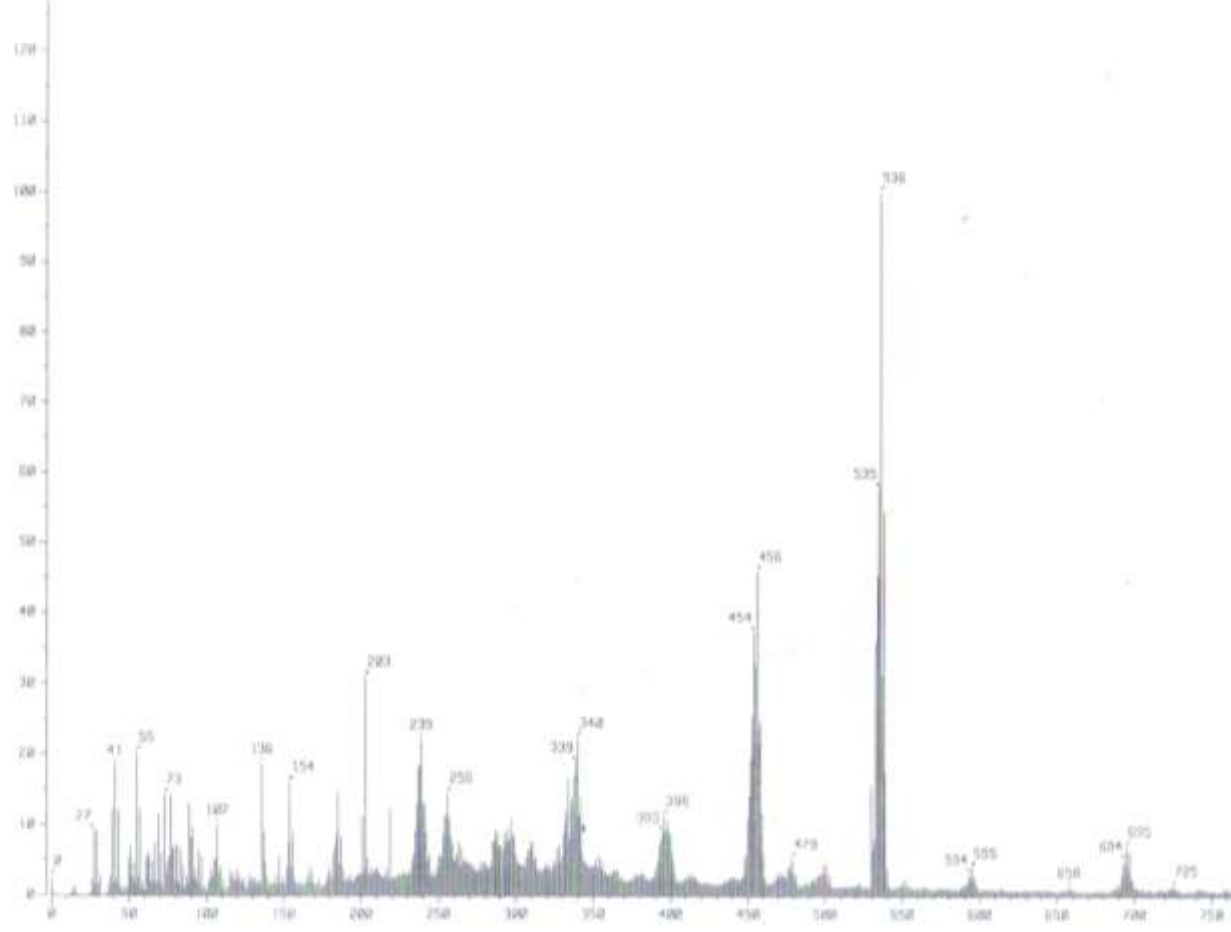
**Espectrometría de masas FAB complejo 1b**



Espectrometría de masas FAB complejo 2a

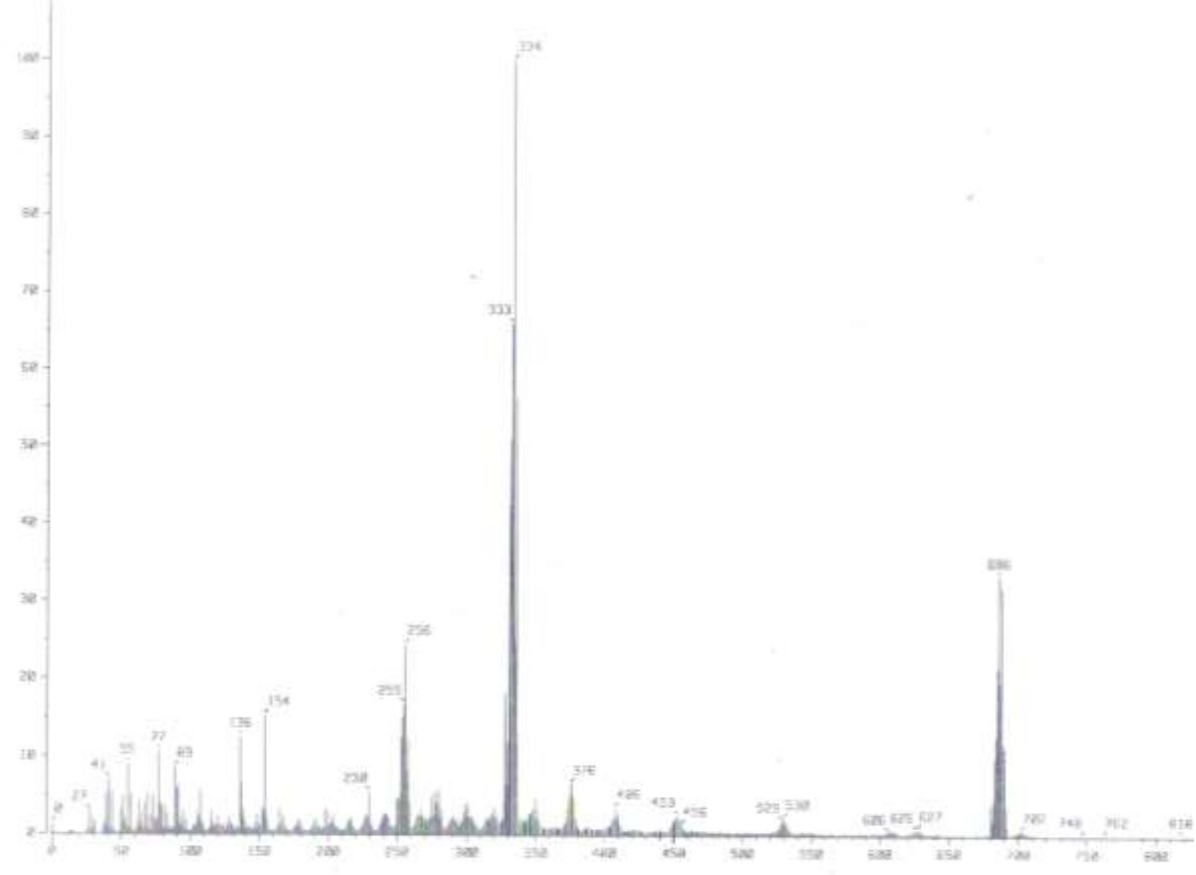


**Espectrometría de masas FAB complejo 2b**

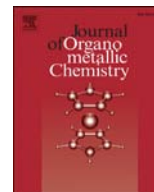




### Espectrometría de masas del complejo 2c







# Synthesis and comparative behavior of ruthena(II)cycles bearing benzene ligand in the radical polymerization of styrene and vinyl acetate

Vanessa Martínez Cornejo<sup>a, b</sup>, Jessica Olvera Mancilla<sup>a</sup>, Salvador López Morales<sup>a</sup>, José Alberto Oviedo Fortino<sup>b</sup>, Simón Hernández-Ortega<sup>b</sup>, Larissa Alexandrova<sup>a, \*\*</sup>, Ronan Le Lagadec<sup>b, \*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D. F., Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México D. F., Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 30 August 2015

Received in revised form

5 October 2015

Accepted 8 October 2015

Available online 22 October 2015

### Keywords:

Cyclometalated ruthenium complexes

Ligand exchange

Atom transfer radical polymerization

## ABSTRACT

A series of half-sandwich ruthenium(II) complexes of the type  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{N}(\text{C})\text{L})\text{PF}_6]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ,  $\text{MeCN}$ ), bearing cyclometalated *N,N*-dimethylbenzylamine (**1a–d**) and 2-phenylpyridine (**2a–d**) moieties, has been efficiently prepared by ligand substitution. The molecular structures of the new compounds were unequivocally determined by single-crystal X-ray diffraction. The catalytic activity of the complexes in the radical polymerizations of styrene and vinyl acetate was evaluated, and a comparative structure – activity analysis was performed.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Cyclometalation of ligands by transition metals is one of the easiest ways to form organometallic compounds with a metal-carbon sigma bond. Due to the stabilization by chelation, these compounds are generally quite robust and therefore may easily be managed without extreme precautions. The platinum group metals are by far the most popular domain used for cyclometalation reactions and a vast number of metallocycles has been prepared by heteroatom-assisted C–H bond activation, with the palladium complexes being the most studied, since cyclopalladated derivatives are known for nearly all classes of ligands [1–4]. The corresponding ruthenium compounds have been much less investigated and their synthesis and properties are less well

understood, even though ruthenacycles have shown remarkable photophysical and electrochemical properties. For instance, they have been considered as promising materials for applications in solar cells, intervalence electron-transfer systems or in bio-electronic devices as efficient electron shuttles for oxidoreductase enzymes [1,2,5–11]. The organoruthenium derivatives also possess the required characteristics for the interaction with biomolecules and several ruthenacycles are considered as promising candidates for anticancer drugs [1,12–14]. Although ruthenium complexes have been widely investigated for homogeneous catalysis, their *ortho*-metalated counterparts have not as yet demonstrated their full potential in this area and only a few examples of cyclo-ruthenated compounds showing good activity in homogeneous catalysis have been reported [15–17].

Cycloruthenation is very versatile and of broad scope mostly because of the great diversity and availability of ruthenium precursors. However, one setback is the relative lack of reactivity of ruthenium complexes toward the cyclometalation reaction and frequently the synthetic route requires various steps and results in low yields [1,18]. Our group has been studying the synthesis and possible ways of application of cycloruthenated compounds for almost two decades. Simple and highly effective synthesis of ruthenacycles has been developed which allows easy modification

**Abbreviations:** BEB, 1-(bromoethyl)-benzene; MMA, methyl methacrylate; St, styrene; VAc, vinyl acetate; MEK, methyl ethyl ketone; TEMPO, (2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yl)oxyl; Cyclometalated ligands: dmmba, *N,N*-dimethylbenzylamine; phpy, 2-phenylpyridine; tolpy, 2-(*p*-tolyl)pyridine.

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [laz@unam.mx](mailto:laz@unam.mx) (L. Alexandrova), [ronan@unam.mx](mailto:ronan@unam.mx) (R. Le Lagadec).

of the compounds in the desirable direction [8,9,19–21].

One of the promising applications of the ruthenacycles in catalysis may be in atom transfer radical polymerization (ATRP) or metal catalyzed living radical polymerization. Indeed, ruthenium(II) complexes were among the first catalysts reported for this reaction and to the date remain one of the most active and versatile catalytic systems [22,23]. Moreover, ruthenium complexes have been known to be among the most efficient for C–C bond formation in the Karasch addition or atom transfer radical addition (ATRA), a reaction mechanistically very similar to ATRP [24–26]. The classical mechanism of ATRP consists in the reversible homolysis of a terminal carbon-halogen bond of the dormant species through the abstraction of the halogen atom by the metallic catalyst resulting in the formation of growing radicals and the complex in +1 higher oxidation state (Scheme 1). The complex participates in a reversible oxidative addition reaction and therefore its catalytic activity should correlate with its redox potential, where a lower redox potential means higher catalytic activity. A direct correlation has been shown for structurally simpler copper catalysts [27], while the structure – ATRP reactivity relationship for the ruthenium-based catalysts is highly sophisticated and no simple dependence has been found, even for structurally similar ruthenium compounds [28–30]. Cyclometalated ruthenium(II) complexes may have advantages here in comparison with their coordinated congeners because of the less positive  $Ru^{III}/Ru^{II}$  potential [1,12,31–33]. Several ruthenacycles have been reported as efficient catalysts in ATRP and ATRA reactions of different acrylic and vinylic compounds [26,30,34–36]. They may be better referred to catalyst precursors since all of them are 18 electrons coordinatively saturated molecules and a vacant site must be generated to enable their activation for ATRP [30,34–36]. Recently, the very active catalyst precursor  $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(dmba)(MeCN)]PF_6$  has been reported, which was able to polymerize vinyl acetate, one of the most difficult monomers for ATRP, via the reversible activation of the carbon-Cl terminals under specific conditions [37]. Additionally, the investigation demonstrated the importance of the presence of a benzene ligand in the structure of the catalyst, since the complexes having benzene were generally more active than their counterparts with polypyridine ligands. Unfortunately, polymerization of other more conjugated monomers, such as styrene or methyl methacrylate proceeded without control.

To continue our effort in understanding the role of potentially

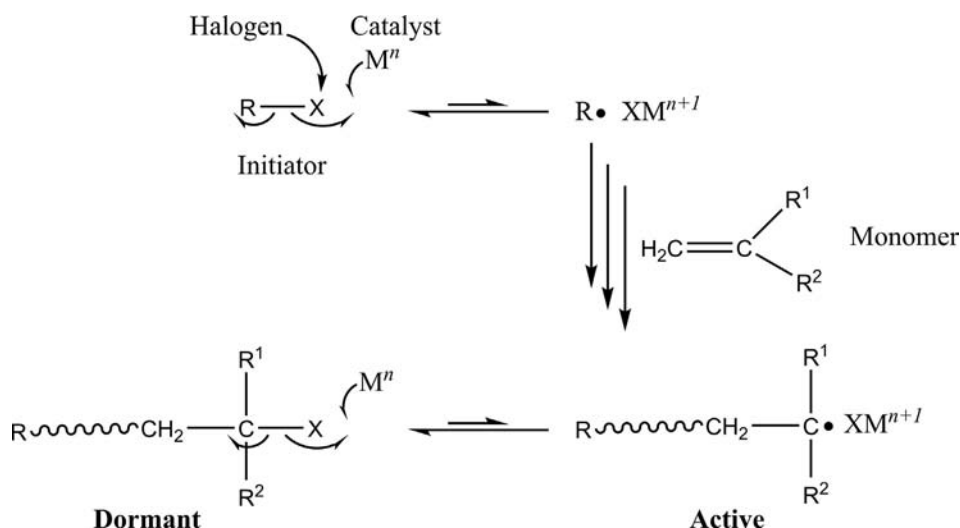
labile ligands in the catalytic activity, a series of ten cyclometalated ruthenium(II) complexes bearing  $\eta^6-C_6H_6$  has been prepared (See Fig. 1 for the structures). In order to evaluate the influence of different parameters such as the lability of the ligands and the electron density on the metal centre, the structure of the complexes was gradually modified: (i) two different cycloruthenated moieties, *N,N*-dimethylbenzylamine (group 1) and 2-phenylpyridine (group 2) were introduced, and, (ii) a substitution reaction allowed the incorporation of various ancillary ligands such as acetonitrile, phosphines and stibines. Such a variety of compounds enabled the investigation of the influence of the different ligands on the catalytic activity and to clarify some mechanistic aspects. The behavior of the complexes was analyzed under conditions of the polymerization of St and VAc. Furthermore, considering that the ionic character of the complexes may also impact on their catalytic performance [26,38,39], two neutral  $[Ru(\eta^6-C_6H_6)(N\eta C)Cl]$  compounds (group 3), with a pppy-based cyclometalated fragment, were also studied and the results compared with group 1 and 2 catalysts.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and reagents

All reactions were carried out under inert atmosphere (dinitrogen or argon) using conventional Schlenk glassware; all solvents were dried using established procedures and distilled under dinitrogen prior to use. Styrene (99%) was washed three times with 1 wt % NaOH solution and passed through a column filled with neutral alumina, vinyl acetate (>99%, Aldrich) was passed through a neutral alumina column, distilled under reduced pressure, and stored under nitrogen. All the others reagents were purchased from Aldrich and used as received: *N,N*-dimethylbenzylamine, 2-phenylpyridine, *n*-decane, BEB (97%), carbon tetrachloride, tetrahydrofuran HPLC, tri-*n*-butylphosphine, triphenylphosphine, triphenylstibine, potassium hexafluorophosphate, silver hexafluorophosphate, anhydrous ether and anhydrous acetonitrile. Commercial  $RuCl_3$  was purchased from Pressure Chemical Company. Complexes **1d**, **3'**, **3''** and **4** were prepared according to the literature [18,19,40–42].

Mass Spectra were obtained using a JEOL JMS-SX102A instrument with *m*-nitrobenzyl alcohol as the matrix [FAB<sup>+</sup> mode, *m/z* (%],



Scheme 1. Mechanism of ATRP.

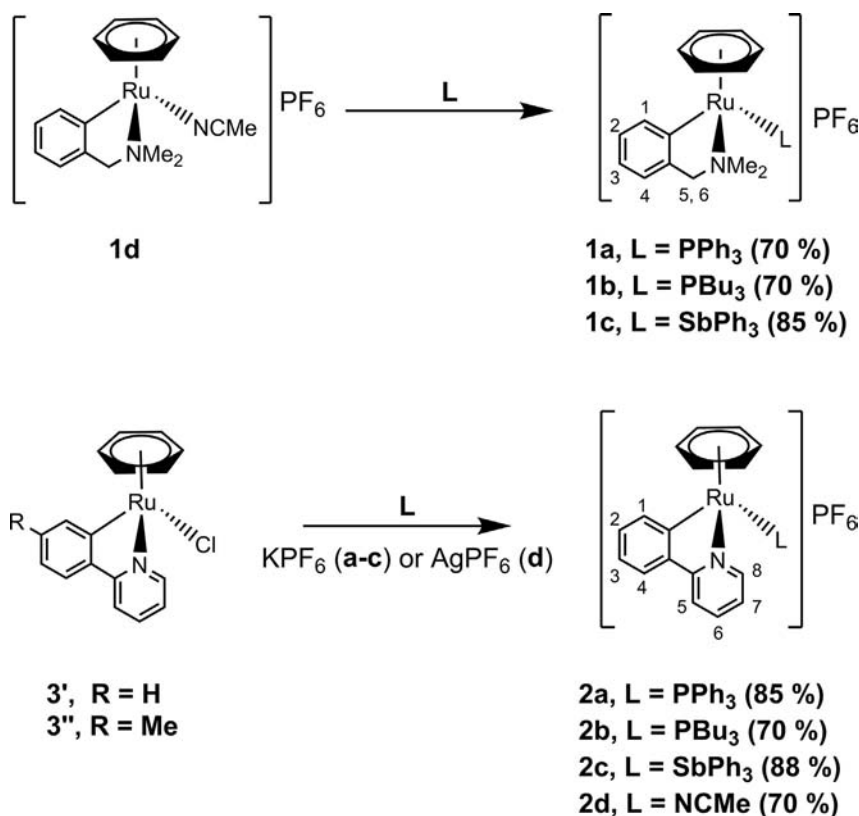


Fig. 1. Synthetic routes, structures of ruthenacycles and numbering scheme for NMR assignation used in the present study.

relative abundance) throughout]. Infrared spectra were recorded on an Alpha ATR spectrometer from Bruker.  $^1\text{H}$  (300 MHz) and  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz) NMR spectra were recorded using a JEOL GX instrument. The  $\delta$  scale is used throughout; chemical shifts are in ppm, and the coupling constants are in Hz. Elemental analyses were obtained on an Exeter Analytical CE-440.

Conversions were determined from the concentration of residual monomer measured by GC using a Shimadzu GC-2010 gas chromatograph equipped with one capillary column RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm ID, and 0.5  $\mu\text{m}$ df) with *n*-decane as an internal standard in every polymerization. Analysis conditions were as follows: injector temperature, 220 °C; temperature program, 4 min 40 °C, 15 °C/min until 220 °C, 2 min 220 °C. Molecular weights ( $M_n$ ) and molecular weight distributions ( $M_w/M_n$ ) of the polymers were determined using a gel permeation chromatograph Waters 2695 ALLIANCE Separation Module, equipped with two HSP gel columns in series (HR MBL molecular weight range from 5102 to 7105 and MB-B from 103 to 4106) and a RI Waters 2414 detector. THF was used as an eluent at 35 °C with a flow rate of 0.5 mL/min. Linear polystyrene standards were used for the calibration. Theoretical molecular weights were calculated without taking into account the end groups according to the following equation:  $M_{n,\text{th}} = ([\text{Monomer}]_0/[\text{Initiator}]_0) \times \text{Conversion} \times \text{MW}_{\text{monomer}}$ , where  $0 \leq \text{conversion} \leq 1$ .

GC-MS analysis were performed on a Shimadzu GC-2010/MS-QP2010s system equipped with an AOC-20i auto sampler, with injector temperature of 320 °C, a 1:5 split ratio and injection volume of 1  $\mu\text{L}$ . Capillary column separation was a 0.25  $\mu\text{m}$  thick film [30 m x 0.32 mmID Rtx<sup>®</sup>-5MS (RESTEK) with a 5 m integra-guard column] using a flow rate of 1.21 mL/min and 70 kPa helium pressure. The chromatograms were acquired in the electron impact scan mode at 70 eV with a mass range of 40–900 ( $m/z$ ). The data

were acquired and processed using Shimadzu GC-MS solution software.

## 2.2. Crystallography

Crystalline yellow prisms for **1a–1c**, and **2a–2d** were grown independently from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /diethyl ether and mounted on glass fibers. In all cases, the X-ray intensity data were measured at 298 K on a Bruker SMART APEX CCD-based X-ray diffractometer system equipped with a Mo-target X-ray tube ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The detector was placed at a distance of 5.0 cm from the crystals in all cases. A total of 1800 frames were collected with a scan width of 0.3 in  $\omega$  and an exposure time of 10 s/frame. The frames were integrated with the Bruker SAINT Software package using a narrow-frame integration algorithm [43]. The integration of the data was done using a triclinic unit cell for **1b**, orthorhombic for **2d** and monoclinic for **1a**, **1c**, **2a**, **2b**, **2c**, to yield a total of 24735 for **1a**, 13676 for **1b**, 25448 for **1c**, 125407 for **2a**, 25286 for **2b**, 35321 for **2c** and 23295 for **2d** reflections to a maximum  $2\theta$  angle of 50.00, of which 5529 [R(int) = 0.0579], 6006 [R(int) = 0.0324], 5785 [R(int) = 0.0797], for **1a–1c**, 5678 [R(int) = 0.0645], 5696 [R(int) = 0.0898], 5973 [R(int) = 0.0940], 3804 [R(int) = 0.0583] for **2a–2d** were independent. Analysis of the data showed in all cases negligible decays during data collections. The structures were solved by Patterson method using SHELXS-2012 program [44]. The remaining atoms were located via a few cycles of least squares refinements and difference Fourier maps. Hydrogen atoms were input at calculated positions, and allowed to ride on the atoms to which they are attached. Thermal parameters were refined for hydrogen atoms on the phenyl groups using a Ueq = 1.2  $\text{\AA}^2$  to precedent atom in all cases. For all complexes, the final cycle of refinement was carried out on all non-zero data using SHELXL-

2014/7 [44]. The PF<sub>6</sub> anion in all compounds, the CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solvent in compound **1b** and the arene ring in compounds **2b** and **2d** are disordered and were refined in two major contributors and refined anisotropically.

### 2.3. General procedure for complexes 1

In a typical experiment, a solution of **1d** (200 mg, 0.40 mmol) and 0.6 mmol of the ligand (**1a** triphenylphosphine, **1b** tri-*n*-butylphosphine or **1c** triphenylstibine) in 30 mL of MeOH was stirred for 20 h at 45 °C. The solvent was evaporated under vacuum, and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The solution was passed through a short column of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as an eluent. A pale yellow fraction was collected and evaporated to dryness. Crystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/diethyl ether (slow diffusion) gave yellow crystals, which were washed with diethyl ether and dried under vacuum.

#### 2.3.1. Synthesis of 1a

**2.3.1.1. Yield.** 202 mg, 70%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): 8.04 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, H1), 7.61–7.30 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.16 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, H2), 6.98 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, H3), 6.63 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H4), 5.60 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 2.91 (s, 3H, NMe), 2.71 (s, 3H, NMe), 2.72 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, H5), 2.39 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, 2H, H6). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN): 33.5 (s, PPh<sub>3</sub>), –144.6 (stp, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 704.25 Hz, PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 576 [(M + H) – PF<sub>6</sub>] (18%), 498 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PF<sub>6</sub>)] (12%), 314 [(M + H) – (PPh<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (15%), 236 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PPh<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (6%). IR (FTIR): ν 832 (PF<sub>6</sub>, s). Anal. Calcd. for C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>Ru: C, 55.00; H, 4.62; N, 1.94. Found: C, 54.72; H, 4.65; N, 2.12.

#### 2.3.2. Synthesis of 1b

**2.3.2.1. Yield.** 184 mg, 70%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): 7.79 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, H1), 7.11–6.85 (m, 3H, H2+H3+H4), 5.76 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 3.59 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12 Hz, H5), 3.31 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12 Hz, H6), 2.93 (s, 3H, NMe), 2.74 (s, 3H, NMe), 1.84–1.53 (m, 6H, PBu<sub>3</sub>), 1.43–1.20 (m, 12H, PBu<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 9H, PBu<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN): 13.02 (s, PBu<sub>3</sub>), –144 (stp, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 704.6 Hz, PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 516 [(M + H) – PF<sub>6</sub>] (100%), 438 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PF<sub>6</sub>)] (34%), 314 [(M + H) – (PBu<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (96%), 236 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PBu<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (30%). IR (FTIR): ν 831 (PF<sub>6</sub>, s). Anal. Calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>Ru·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 46.98; H, 6.59; N, 1.99. Found: C, 47.41; H, 6.51; N, 2.21.

#### 2.3.3. Synthesis of 1c

**2.3.3.1. Yield.** 275 mg, 85%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): 8.05 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, H1), 7.53 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H9), 7.44 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, H9), 7.32 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H9), 7.16 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H2), 6.96 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H3), 6.69 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, H4), 5.79 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 3.17 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15 Hz, H5), 3.04 (s, 3H, NMe), 2.93 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12 Hz, H6), 2.74 (s, 3H, NMe). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN): –144 (stp, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706.5 Hz, PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 667 [(M + H) – PF<sub>6</sub>] (12%), 589 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PF<sub>6</sub>)] (2%), 314 [(M + H) – (SbPh<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (45%), 236 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + SbPh<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (10%). IR (FTIR): ν 831 (PF<sub>6</sub>, s). Anal. Calcd. for C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>RuSb: C, 48.85; H, 4.10; N, 1.73; Found: C, 48.83; H, 4.10; N, 1.87.

### 2.4. General procedure for complexes 2a–c

In a typical experiment, a solution of **3'** (200 mg, 0.543 mmol), 0.815 mmol of ligand (**2a** triphenylphosphine, **2b** tri-*n*-butylphosphine or **2c** triphenylstibine) and NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (177 mg, 1.086 mmol) in 30 mL of MeOH was stirred for 20 h at 45 °C. The solvent was evaporated under vacuum, and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

The solution was passed through a short column of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as an eluent. A pale yellow fraction was collected and evaporated to dryness. Crystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/diethyl ether (slow diffusion) gave yellow crystals, which were washed with diethyl ether and dried under vacuum.

#### 2.4.1. Synthesis of 2a

**2.4.1.1. Yield.** 341 mg, 85%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 9.26 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, H8), 7.81 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H1), 7.53 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, H2), 7.47–7.38 (m, 2H, H3 and H6), 7.32 (dd, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, H4, H5 and H7), 7.25–7.14 (m, 6H, PPh<sub>3</sub>), 7.01–6.77 (m, 9H, PPh<sub>3</sub>), 6.03 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 43.84 (s, PPh<sub>3</sub>), –144.19 (stp, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 707.8 Hz, PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 596 [(M + H) – PF<sub>6</sub>] (82%), 518 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PF<sub>6</sub>)] (38%), 334 [(M + H) – (PPh<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (18%), 256 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PPh<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (8%). IR (FTIR): ν 832 (PF<sub>6</sub>, s). Anal. Calcd.: C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>Ru·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 52.38; H, 3.78; N, 1.70. Found: C, 52.98; H, 3.82; N = 1.83.<sup>1</sup>

#### 2.4.2. Synthesis of 2b

**2.4.2.1. Yield.** 368 mg, 70%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 9.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, 1H, H8), 8.18 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, H1), 8.06–7.91 (m, 3H, H2, H3 and H6), 7.26 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, H4), 7.21–7.12 (m, 2H, H5 and H7), 6.16 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 1.53–1.11 (m, 18H, PBu<sub>3</sub>), 0.8 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 9H, PBu<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 21.39 (s, PBu<sub>3</sub>), –144 (stp, J = 706.6 PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 536 [(M + H) – PF<sub>6</sub>] (100%), 458 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PF<sub>6</sub>)] (28%), 334 [(M + H) – (PBu<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (18%), 256 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PBu<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (19%). IR (FTIR): ν 832 (PF<sub>6</sub>, s). Anal. Calcd. for C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>Ru: C, 51.17; H, 6.07; N, 2.06. Found: C, 51.26; H, 5.91; N, 2.08.

#### 2.4.3. Synthesis of 2c

**2.4.3.1. Yield.** 397 mg, 88%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN) 9.0 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, H8), 7.83 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = Hz, H1), 7.56–7.35 (m, 6H, H2 to H7), 7.30–7.25 (m, 6H, SbPh<sub>3</sub>), 7.05–6.9 (m, 9H, SbPh<sub>3</sub>), 5.90 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN): –143.99 (stp, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 704.25 PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 687 [(M + H) – PF<sub>6</sub>] (35%), 609 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – PF<sub>6</sub>)] (1%), 334 [(M + H) – (SbPh<sub>3</sub> – PF<sub>6</sub>)] (92%), 256 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + SbPh<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>)] (25%). IR (FTIR): ν 830 (PF<sub>6</sub>, s). Anal. Calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>RuSb·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 48.79; H, 3.46; N, 1.60. Found: C, 48.77; H, 3.47; N, 1.67.

### 2.5. Synthesis of 2d

A solution of complex **3'** (200 mg, 0.543 mmol) and AgPF<sub>6</sub> (137.4 mg, 0.543 mmol) in 25 mL of acetonitrile was stirred for 2 h at room temperature. The reaction mixture was filtered through Celite and the remaining pale yellow solution was evaporated to dryness. Crystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/diethyl ether (slow diffusion) gave yellow crystals, which were washed with diethyl ether and dried under vacuum. Yield: 197 mg, 70%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): 9.24 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz, H8), 8.17 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, H1), 7.94–7.90 (m, 2H, H3 and H5), 7.77 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, H7), 7.28–7.15 (m, 3H, H2, H4 and H6), 5.78 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 2.16 (s, 3H, NCMe). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN): –144 (stp, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 704.25 Hz, PF<sub>6</sub>). M/S FAB<sup>+</sup>: 375[(M + H) – PF<sub>6</sub>] (1%), 297 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + PF<sub>6</sub>)] (2%), 334 [(M + H) – (NCMe + PF<sub>6</sub>)] (32%), 256 [(M + H) – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + NCMe + PF<sub>6</sub>)] (8%). IR (FTIR): ν 827 (PF<sub>6</sub>, s), 2261 (NCMe, w). Anal. Calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>PRu: C, 43.94; H, 3.30; N, 5.39. Found: C, 43.83; H, 3.22; N, 5.30.

<sup>1</sup> Although these results are outside the range viewed as establishing analytical purity, they are provided to illustrate the best values obtained to date.



## 2.6. Procedures for the polymerization reactions

### 2.6.1. Polymerization of styrene

All reactions were carried out in solution (St/MEK 50% v/v) under dinitrogen or argon atmosphere at 80 °C. The initial molar ratio of  $[\text{monomer}]_0/[\text{initiator}]_0/[\text{complex}]_0$  was 200/1/1 with BEB used as initiator. A polymerization procedure was as follows: **3'** (50 mg, 0.135 mmol), BEB (18  $\mu\text{L}$ , 0.135 mmol), St (3 mL, 27 mmol) or **3''** (50 mg, 0.13 mmol), BEB (18  $\mu\text{L}$ , 0.13 mmol), St (3 mL, 27 mmol); MEK (3 mL) and *n*-decane (0.3 mL) were placed in a 25 mL Schlenk flask and degassed three times using pump-nitrogen cycles. The mixture was stirred for 10 min at room temperature until homogenous. The flask was immersed in an oil bath previously heated at 80 °C. Samples were removed after certain time intervals using degassed syringes. For the cationic complexes the procedure was as follows: **2a** (100 mg, 0.135 mmol), BEB (18  $\mu\text{L}$ , 0.135 mmol), St (3 mL, 27 mmol), *n*-decane (0.3 mL) and MEK (3 mL) were placed in a 25 mL Schlenk flask and degassed three times using pump-nitrogen cycles. The mixture was stirred for 10 min at room temperature until homogenous, and 8 aliquots (0.75 mL each) were injected into baked glass tubes and sealed under nitrogen. The tubes were immersed in an oil bath previously heated at 80 °C. The polymerizations were stopped at the desired time by cooling the tubes in ice-cold water. Conversions were determined by GC and the polymer samples injected into GPC without purification.

### 2.6.2. Polymerization of vinyl acetate

The polymerization of VAc was performed as follows: complex **1b** (178 mg, 0.271 mmol),  $\text{CCl}_4$  (26  $\mu\text{L}$ , 0.271 mmol), VAc (5 mL, 54.2 mmol), *n*-decane (0.5 mL) and MEK (5 mL) were placed in a 25 mL Schlenk flask and degassed three times using pump-nitrogen cycles. The mixture was stirred for 10 min at room temperature until homogenous, and 8 aliquots (0.62 mL each) of solution were injected into baked glass tubes and sealed under nitrogen. The tubes were immersed in an oil bath previously heated at 80 °C. The polymerizations were stopped at the desired time by cooling the tubes in ice-cold water. Conversions were determined by GC and the polymer samples injected into GPC without purification.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis

As mentioned above, the complexes used in the study could be divided into three principal groups based on the cyclometalated ligand, *dmba* (**1**) vs *phpy* (**2** and **3**), and on the charge, cationic (**1** and **2**) vs neutral (**3**) compounds. In addition, all complexes bear  $\eta^6$  coordinated benzene, and four different donor ligands were introduced within the *dmba* and *phpy* series, as shown in Fig. 1, from relatively labile MeCN to more strongly bound phosphines and stibines [45]. The ligands were also chosen according to their steric and electronic properties, for instance bulkier  $\text{PPh}_3$  and  $\text{SbPh}_3$  vs MeCN and  $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ , or more labile stibine vs phosphine [45]. Additionally, two neutral ruthenacycles derived from *phpy* (**3'**) and *tolpy* (**3''**) were also used in the present study [40]. Complex **1d** can readily be prepared from the direct metalation of *N,N*-dimethylbenzylamine by the  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$  dimer in acetonitrile, as reported by Pfeffer et al. [18]. Compounds **1a–c** were obtained in excellent yields (70–85%) from **1d** by substitution in methanol of the coordinated acetonitrile by more basic ligands such as triphenylphosphine (**a**) tri-*n*-butylphosphine (**b**) and triphenylstibine (**c**) [14].

Pfeffer also reported that the reaction between 2-phenylpyridine and the ruthenium dimer under the same conditions does not produce a clean reaction but a mixture of **2d** (minor

product) and  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ , where the benzene ring has been substituted by three acetonitrile molecules [18]. In order to specifically prepare **2d**, a different strategy was chosen and a chloride abstraction from **3'** (prepared from  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$  and 2-phenylpyridine in MeOH [40]) by silver hexafluorophosphate in acetonitrile led to pure **2d** in 70% yield. To synthesize the remaining members of the **2** series, the chloride in **3'** was easily substituted by the corresponding **a–c** ligands in the presence of  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in MeOH and complexes **2a–c** were obtained in high yields (70–88%). It is worth noting that compounds **1b**, **2a** and **2c** crystallized with some amount of dichloromethane as detected by  $^1\text{H}$  NMR at  $\delta = 5.48$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), 5.64 (acetone- $d_6$ ) and 5.44 ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) respectively. Those chemical shifts are in accordance with the reported values [46]. As such, the presence of dichloromethane is reflected in the obtained elemental analysis values.

### 3.2. X-ray diffraction studies

Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained for all new complexes by slow diffusion of diethylether into a dichloromethane solution. Compound **1b** crystallized with one molecule of dichloromethane. Crystallographic data, relevant bond distances and angles are summarized in Tables 1–4. The molecular structures are depicted in Figs. 2 and 3. Structure of complex **1d** has previously been reported [19], however, for the sake of comparison, crystallographic data have been included in Tables 3 and 4. All compounds adopt the expected “three-legged piano stool” structure. The distances between the nitrogen of the metalated ligand and the ruthenium center are slightly longer for the *dmba* derivatives than for their *phpy* counterparts (from 0.13 Å difference between **1a** and **2a** to 0.007 Å between **1c** and **2c**). This can be explained by the nature of the nitrogen bound to the metal, as due to the back-bonding effects, pyridines are usually more strongly bound to  $\text{Ru}^{\text{II}}$  than tertiary amines. As expected the antimony-ruthenium bonds are about 0.25 Å longer than the phosphorous-ruthenium bonds, reflecting the increase in the covalent radii from phosphorus (1.10 Å) to antimony (1.41 Å), while almost no difference is observed in the phosphorous-ruthenium bonds for complexes bearing  $\text{PPh}_3$  or  $\text{PBU}_3$  [45]. The average distance between the centroid of the benzene ring for all compounds is 1.72 Å, and does not vary significantly between the **1** and **2** series, albeit slightly shorter for **1d** and **2d** bearing acetonitrile ligand. These distances are consistent with those reported for similar ( $\eta^6$ -arene)ruthenium(II) complexes [47].

As for angles, no important difference between the two series can be noted around the ruthenium center, except for the cyclometalated nitrogen – ruthenium – E angles [E = P (**a**, **b**), Sb (**c**), N (**d**)], which are larger for *dmba*, from a 1.60° (**d**) difference to 10.05° (**b**). Those data probably reflect some steric repulsion between the phosphine or stibine ligands and the methyl groups of the dimethylamino substituent as the smallest difference is observed for acetonitrile and the highest for bulkier  $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ .

### 3.3. Polymerization studies

It should be noted that the complexes, particularly the cationic ones, are poorly soluble in non-polar organic solvents, and MEK was found to be the solvent of choice. The ruthenacycles are well soluble in MEK, it is non-coordinating, it allows increasing the temperature up to 80 °C and can be readily evaporated making working-up relatively straightforward. We started the investigation with polymerization of styrene, using BEB as the initiator. All complexes were evaluated in this polymerization for 6 and 24 h and the best candidates for the detailed kinetic studies were selected according to these preliminary data. The data are given in Table 5.

**Table 1**  
Crystal structure data for complexes **1a–c**.

	1a	1b	1c
Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> F <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> Ru	C <sub>55</sub> H <sub>92</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> F <sub>6</sub> NPRuSb
Formula weight	720.61	1406.23	811.39
Temperature (K)	298(2)	298(2)	298(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions (in Å and °)	<i>a</i> = 11.5652(10) <i>b</i> = 17.5904(14) <i>c</i> = 15.4768(13) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 105.7810(10) $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 10.2217(9) <i>b</i> = 12.6684(11) <i>c</i> = 13.2789(12) $\alpha$ = 100.2230(10) $\beta$ = 100.5090(10) $\gamma$ = 97.099(2)	<i>a</i> = 17.650(5) <i>b</i> = 10.360(3) <i>c</i> = 18.661(5) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 112.841(4) $\gamma$ = 90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3029.9(4)	1642.1(3)	3144.8(15)
Z	4	1	4
Density (mg/m <sup>3</sup> , Calcd.)	1.580	1.422	1.714
Absorption coeff. (mm <sup>-1</sup> )	0.685	0.708	1.450
<i>F</i> (000)	1464	726	1608
Crystal size (mm)	0.32 × 0.20 × 0.15	0.38 × 0.12 × 0.1	0.34 × 0.09 × 0.05
$\theta$ range for data collection (°)	1.79–25.35°	1.66 to 25.38	2.21 to 25.41
Index ranges	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflections collected	24,735	13,685	25,448
Independent reflections	5529 [R(int) = 0.0576]	6006 [R(int) = 0.0324]	5785 [R(int) = 0.0797]
Absorption correction	None	analytical	analytical
Refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data/Restraints/Parameters	5529/417/445	6006/530/460	5785/526/471
Goodness of fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.910	0.955	0.915
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0721	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0846	R1 = 0.0516, wR2 = 0.0991
R indices (all data)	R1 = 0.0574, wR2 = 0.0775	R1 = 0.0489, wR2 = 0.0885	R1 = 0.0849, wR2 = 0.1090
Largest diff. peak and hole (e. Å)	0.651 and –0.372	0.491 and –0.414	3.359 and –1.054

**Table 2**  
Crystal structure data for complexes **2a–d**.

	2a	2b	2c	2d
Empirical formula	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> F <sub>6</sub> NP <sub>2</sub> Ru	C <sub>29</sub> H <sub>41</sub> F <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>35</sub> H <sub>29</sub> F <sub>6</sub> NPRuSb	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PRu
Formula weight	740.60	680.64	831.38	519.39
Temperature (K)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2) K
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> b c n
Unit cell dimensions (in Å and °)	<i>a</i> = 11.4000(9) <i>b</i> = 17.2050(13) <i>c</i> = 15.9667(12) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 97.7140(10) $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 8.7804(13) <i>b</i> = 16.256(2) <i>c</i> = 21.947(3) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 94.240(2) $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 10.2781(12) <i>b</i> = 12.0941(14) <i>c</i> = 26.303(3) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 93.359(2) $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 15.9934(16) <i>b</i> = 16.3803(17) <i>c</i> = 15.8062(16) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 90 $\gamma$ = 90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3103.3(4)	3123.9(8)	3264.0(7)	4140.9(7)
Z	4	4	4	8
Density (mg/m <sup>3</sup> , Calcd.)	1.585	1.447	1.692	1.666
Absorption coeff. (mm <sup>-1</sup> )	0.671	0.659	1.399	0.894
<i>F</i> (000)	1496	1400	1640	2064
Crystal size (mm)	0.30 × 0.20 × 0.10	0.36 × 0.1 × 0.08	0.31 × 0.14 × 0.05	0.34 × 0.26 × 0.20
$\theta$ range for data collection (°)	1.75 to 25.35	1.86 to 25.35	1.85 to 25.35	1.78 to 25.40
Index ranges	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	25,420	25,302	35,321	32,295
Independent reflections	5678 [R(int) = 0.0645]	5696 [R(int) = 0.0898]	5973 [R(int) = 0.0940]	3804 [R(int) = 0.0583]
Absorption correction	None	none	analytical	analytical
Refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data/Restraints/Parameters	5678/399/461	5696/675/474	5973/423/461	3804/1226/483
Goodness of fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.882	0.870	0.817	1.046
Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0673	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0752	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0637	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0773
R indices (all data)	R1 = 0.0617, wR2 = 0.0730	R1 = 0.0958, wR2 = 0.0854	R1 = 0.0882, wR2 = 0.0723	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0857
Largest diff. peak and hole (e. Å)	0.573 and –0.330	0.662 and –0.474	0.727 and –0.371	0.231 and –0.433

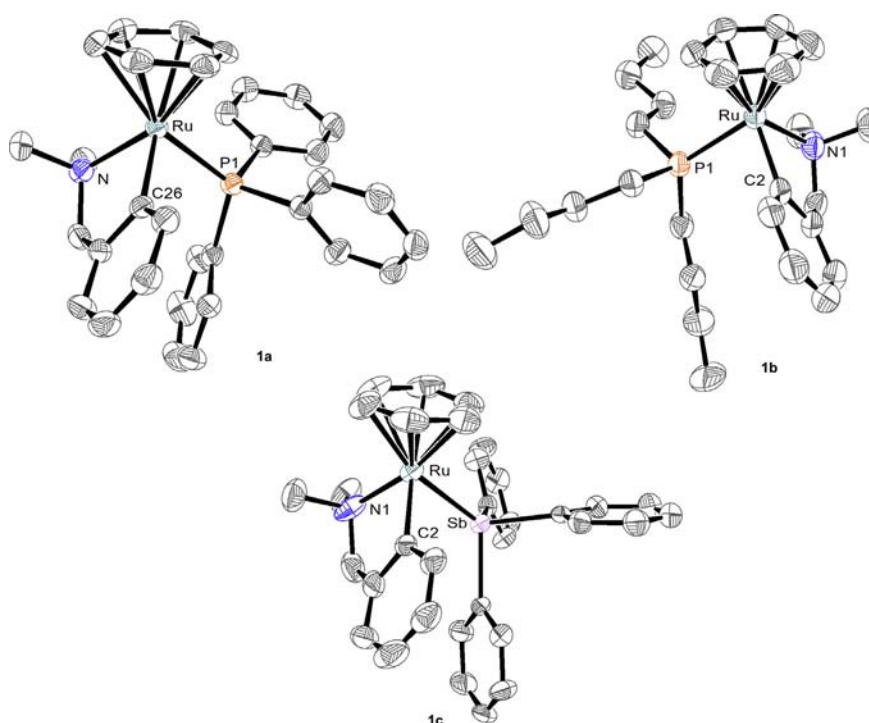


**Table 3**  
Comparison of selected bond distances [Å] between **1a–d** and **2a–d** complexes.

	1a	2a	1b	2b	1c	2c	1d [19]	2d
Ru–C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>a</sup>	1.782	1.755	1.758	1.755	1.742	1.742	1.711	1.709
Ru–C <sub>met</sub>	2.069(3)	2.058(3)	2.067(3)	2.038(5)	2.077(7)	2.063(6)	2.069(2)	2.062(3)
Ru–N <sub>met</sub>	2.206(3)	2.076(3)	2.200(3)	2.074(3)	2.094(7)	2.087(5)	2.170(2)	2.081(2)
Ru–E	2.3603(9)	2.3324(9)	2.3534(9)	2.339(1)	2.5986(9)	2.5815(7)	2.058(2)	2.046(2)

E = P (**a, b**), Sb (**c**), N (**d**).<sup>a</sup> Centroid.**Table 4**  
Selected angles [°] for the complexes.

	1a	2a	1b	2b	1c	2c	1d [19]	2d
N–Ru–C	78.2(1)	77.85(13)	78.30(12)	78.28(18)	78.8(3)	77.6(2)	78.10(10)	78.27(10)
N–Ru–E	95.94(7)	88.57(7)	98.85(7)	88.8(1)	91.8(3)	85.96(1)	86.65(9)	85.05(9)
C–Ru–E	85.97(8)	84.41(9)	86.35(8)	85.6(1)	82.05(17)	82.26(13)	85.98(9)	84.54(10)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>a</sup> –Ru–E	126.83	132.05	123.73	130.66	126.75	131.82	126.83	129.60

E = P (**a, b**), Sb (**c**), N (**d**).<sup>a</sup> Centroid.**Fig. 2.** ORTEP views of complexes **1a–c**. Thermal ellipsoids are drawn with 40% probability level. Hydrogen atoms and PF<sub>6</sub><sup>−</sup> anions are omitted for clarity.

The highest conversions, above 60% in 24 h, were obtained with neutral compounds, **3'** and **3''**. The tolpy (**3''**) derivative was slightly more active but the difference in the final yields was not very significant. However, no dependence of the molecular weight on conversion was observed. Polymers of ca. 25,000 Da were obtained within 6 h of the reaction and this value did not change after 24 h, even if the conversion significantly increased within this period of time. Conversions reached in the polymerizations mediated by other complexes were lower, usually around 50% after 24 h with a few exceptions as described below. Thus, complexes bearing dmba (**1a–d**) showed quite a similar activity, resulting in around 50% polymer yields in 24 h and producing high disperse (around 2) polySt with molecular weights varying from ca. 15,000 to 28,000 Da. The growth of the molecular weights with conversion

was observed for the polymerizations mediated by **1b** and **1d**, even if the dispersity indexes were high and the molecular weights determined by GPC were higher than the calculated values. In general, the complexes were quite active taking into account the relatively low temperature for the polymerization of St [48]. The largest difference in the catalytic performance was noted within compounds of group **2**, phpy-based ruthenacycles. The lowest polymer yields (16%) were obtained using complexes with SbPh<sub>3</sub> and relatively more labile MeCN ligands and those polymers were also characterized by the highest molecular weights (40,000 and 60,000 Da respectively). Complexes bearing phosphine ligands resulted in higher conversions after 24 h, but the polySt obtained with complex **2a** (PPh<sub>3</sub>) displayed a very low molecular weight and high dispersity index. In fact, the most promising results were

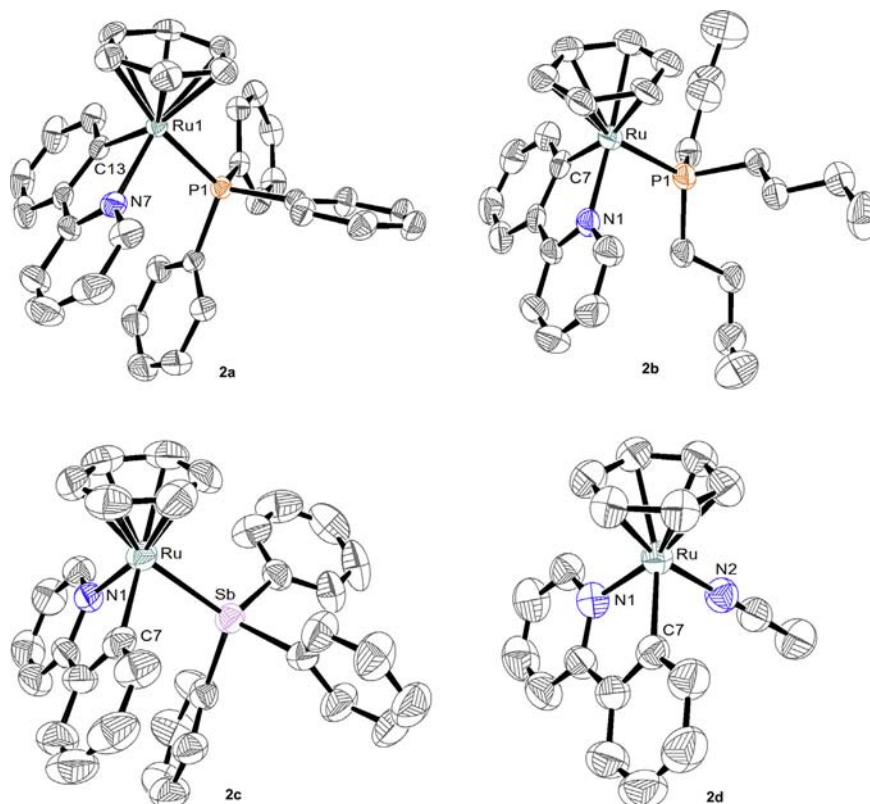


Fig. 3. ORTEP views of complexes **2a–d**. Thermal ellipsoids are draw with 40% probability level. Hydrogen atoms and  $\text{PF}_6^-$  anions are omitted for clarity.

**Table 5**  
Results of the polymerization of styrene in the presence of the cyclometalated ruthenium compounds.

Complex	Time (hours)	Conversion (%)	$M_{n(\text{GPC})} \cdot 10^{-3}$ (dalton)	$M_{n(\text{Theo})} \cdot 10^{-3}$ (dalton)	$M_w/M_n$
<b>1a</b>	6	43.5	15.6	9.1	1.70
	24	55.0	16.6	11.5	1.97
<b>1b</b>	6	37.0	19.0	7.7	1.90
	24	50.0	28.3	10.4	2.36
<b>1c</b>	6	35.0	16.5	7.2	1.74
	24	50.5	17.4	10.5	1.90
<b>1d</b>	6	40.4	14.6	8.4	1.80
	24	52.5	18.4	10.9	1.72
<b>2a</b>	6	5.0	–	–	–
	24	20.5	2.2	4.3	2.74
<b>2b</b>	6	32.0	8.4	6.7	1.40
	24	46.0	10.5	9.5	1.52
<b>2c</b>	6	2.0	–	–	–
	24	16.4	43.5	3.3	2.38
<b>2d</b>	6	12.0	33.0	2.5	1.84
	24	16.5	50.6	3.4	2.47
<b>3'</b>	6	28.7	23.4	5.9	1.89
	24	62.9	25.9	13.2	1.99
<b>3''</b>	6	48.6	24.5	10.2	2.22
	24	68.2	26.1	14.2	2.31

obtained using complex with  $\text{P}(n\text{-Bu})_3$  ligand **2b**. The molecular weights of polySt formed in the reaction mediated by this ruthenacycle coincided well with the calculated molecular weights, and the  $M_w/M_n$  values were also the lowest in comparison with those obtained with the other complexes.

It is important to add that the radical character of the reaction was established by the stable radical (TEMPO) methodology. When 5 equivalents of TEMPO were added into the reaction mixture, no polymer was obtained after 24 h of heating. Besides, no polymerizations could be observed without the initiator, even in the

presence of the ruthenacycles.

Thus taking into account these preliminary data the following complexes were selected for further investigation: cationic **1b** and **1d** from the *dmdba*-based group as they were the only catalysts showing the growth of the molecular weights with conversion, their analogs **2b** and **2d** from *phpy*-based ruthenacycles, and both neutral complexes (**3'** and **3''**) as they showed the highest conversions.

The results of the kinetic measurements of polymerization with these compounds are presented in Table 6. The molecular weights

**Table 6**  
Data on the polymerization of styrene mediated by selected complexes.

Complex	Time (hours)	Loss of initiator (%)	Conversion (%)	$M_{n(\text{GPC})} \cdot 10^{-3}$ (dalton)	$M_{n(\text{Theo})} \cdot 10^{-3}$ (dalton)	$M_w/M_n$
<b>1</b>	2	3	4	5	6	7
<b>1b</b>	1	6	–	–	–	–
	2	18	2.9	–	–	–
	3	98	24.0	15.3	5.0	1.79
	6	–	37.0	19.0	7.7	2.08
	12	–	48.8	27.0	10.2	2.09
<b>1d</b>	1	2	–	–	–	–
	2	16	–	–	–	–
	3	95	31.8	8.0	6.6	1.91
	6	–	40.4	14.6	8.4	1.80
	12	–	51.2	17.8	10.6	1.64
<b>2b</b>	1	4	–	–	–	–
	2	14	2.0	–	–	–
	3	99	18.5	5.3	3.8	2.00
	6	–	32.5	8.4	6.7	1.42
	12	–	45.0	10.5	9.4	1.39
<b>2d</b>	1	7	–	–	–	–
	2	19	–	–	–	–
	3	94	9.3	27.7	1.9	2.14
	6	–	12.0	33.0	2.5	2.32
	12	–	16.0	50.8	3.3	2.43
<b>3'</b>	1	15	4.5	–	–	–
	2	27	8.0	–	–	–
	3	50	15.2	22.8	3.2	1.96
	6	60	28.5	23.4	5.9	1.89
	12	75	46.5	23.0	9.6	1.99
<b>3''</b>	1	15	7.0	–	–	–
	2	30	15.5	–	–	–
	3	54	25.5	22.3	5.3	1.95
	6	62	46.0	24.5	9.5	2.39
	12	80	57.9	24.2	12.0	2.37

grew with conversion in the polymerizations mediated by the ionic ruthenacycles, but only in the case of **1d** and **2b** a good agreement between GPC and calculated molecular weight values was observed.

The polySt synthesized with this complex **2b** was also distinguished by narrow dispersity indexes. All these results indicate that **2b** displayed a better control of the polymerization than any other ruthenacycles involved in the study. Kinetic plot in semilogarithmic coordinates and evolution of the molecular weights with the conversion for this complex are given in Fig. 4. As one can see, the semilogarithmic plot is quite linear and the GPC curves are unimodal, relatively narrow and shifted to the higher molecular weights as the polymerization progressed. Compound **1d** also demonstrated a certain level of control in the polymerization but the difference between experimental and theoretical molecular weights was larger and the polySt was more disperse than with **2b**. Although an increase in the molecular weights of the polystyrene was observed in the process mediated by **1b**, the experimental values were about 3 times higher than the calculated ones. Conversions achieved in 12 h were similar to the conversions obtained after 24 h, meaning that the polymerizations reached a plateau in 12 h and did not progress anymore. Yields of around 50% were obtained for the polymerizations with ionic complexes, except for the process mediated by **2d**, where the conversion was very low. Polymerizations were slightly faster for the dmba based ruthenacycles than for **2b**, although the control was much better with the latter compound.

Polymerizations conducted in the presence of neutral ruthenacycles were fast but proceeded without any control, resulting in a polymer of constant molecular weight. From data depicted in Table 6, another important difference between ionic and neutral complexes could be noted. The polymerizations catalyzed by the ionic ruthenacycles clearly marked an induction period of 3 h

before proceeding, meanwhile the polymerization in the presence of neutral **3'** and **3''** took place smoothly from the beginning. Interestingly, the induction time coincided very well with the consumption of the initiator in the reaction (columns 3 and 4, Table 6). During the first two hours of heating, initiator was barely consumed and the polymerizations did not occur. Abrupt disappearance of the initiator during the third hour was accompanied by initiation of the polymerization. In contrast, in polymerizations mediated by neutral group **3** compounds, the initiator was consumed gradually during the reaction time. It is logical to suppose that the cationic complexes underwent some kind of rearrangement during the induction time, converting them into active catalysts.

Loss of initiator in the polymerizations with other ionic ruthenacycles was also verified by GC. The only other complex showing a similar 3 h consumption period was **1c** with SbPh<sub>3</sub> ligand. Three other ruthenacycles behaved differently. The loss of initiator was very slow in the reaction with pppy derivatives bearing PPh<sub>3</sub> and SbPh<sub>3</sub> ligands, **2a** and **2c**, as practically no initiator was consumed in the first 3 h, and less than 15% after 6 h. This is in good agreement with the data on the reactions catalyzed by these complexes as no polymer was detected after 6 h. On the contrary, the initiator consumption was much faster for dmba-based ruthenacycle with PPh<sub>3</sub> **1a**, as almost 70% reacted during the first hour of the polymerization. However, this fast consumption was not reflected in a better controlled polymerization.

The complexes **1b** and **2b** were tested in the polymerization of VAc using the same conditions as those for styrene polymerization. In contrast to styrene, the radical derived from VAc is very active and thus forms strong bonds with the trapping end-group [49]. Despite all the progress in ATRP, no efficient catalytic system for controlled polymerization of VAc has been reported, as the vast majority of the transition metal catalysts are too “mild” to activate

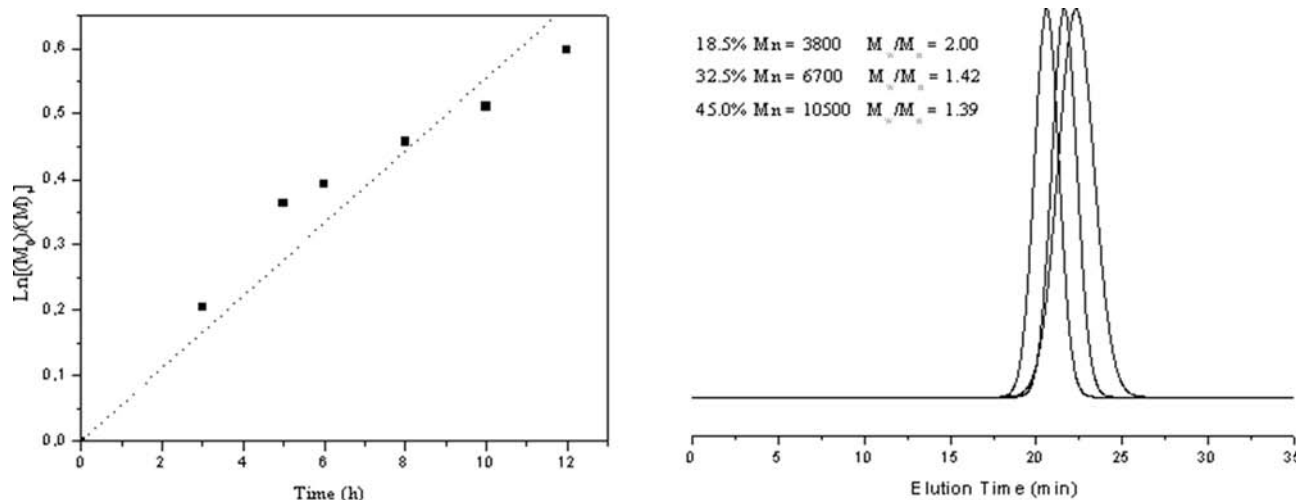


Fig. 4. (Left) Kinetic plot of polymerization of St mediated by **2b** at 80 °C in MEK (50/50 v/v) with the molar ratios of  $[St]_0/[2b]/[BEB]_0 = 200/1/1$ ; (Right) GPC traces of polySt obtained.

strongly bound C-Halogen terminals. Only a few studies on the possibility of such process have been described and one of the recent reports was based on complex **1d** which performed ATRP of VAc with moderate level of control in DMSO using  $CCl_4$  as initiator [37,50]. Although the polymerization did not proceed to high conversions and the  $M_w/M_n$  values were not low enough, the participation of the ATRP mechanism in the process could be demonstrated. In the present study, an attempt has been made to expand the number of potential candidates for such important catalytic process. Nevertheless, none of complexes **1b** and **2b** were active in BEB initiated polymerization of VAc in MEK at 80 °C, *i.e.* under the conditions used for styrene. However, when  $CCl_4$  was utilized instead of BEB, polymerization of VAc was observed with complex **1b**. The reaction resulted in a maximum of *ca.* 30% conversion in 12 h and polyVAc of monomodal weight distribution with  $M_{n,GPC} = 8500$  Da and  $M_w/M_n = 1.45$ . Interestingly, the constant growth of the molecular weights was observed, as well as the decrease of  $M_w/M_n$  values with the conversion. Since  $CCl_4$  was also consumed slowly (50% in 3 h and 80% in 6 h), the reaction most probably proceeded via a red-ox initiation catalyzed by **1d**, with  $CCl_4$  acting as initiator and chain transfer agent [37]. However, participation of the ATRP mechanism could not be completely excluded in this case. For comparison, complex **1d** under these conditions resulted in a maximum of 15% conversion, producing low molecular weight (5000 Da) polyVAc. Thus, complex **1b** may be more promising for the living/controlled polymerization of VAc than **1d**, but thorough investigation of the mechanism and search for optimal conditions are required.

### 3.4. Mechanistic studies

As no clear conclusion could be drawn from the results described above and in order to understand what kind of reaction may occur during the initial period of the polymerization of styrene, the stoichiometric reaction between BEB (initiator) and all the ionic ruthenium complexes was investigated at 80 °C by  $^1H$  NMR spectroscopy and practically no changes were noted after 3 h, except for complex **1a**. Therefore, the reaction of **1a** with BEB was studied in more details and its behavior was compared with that of **2a**.

An interesting reaction took place when complex **1a** was heated to 80 °C in MEK for 3 h. A red precipitate was observed, which was filtered off (45% yield) and analyzed by  $^1H$  and  $^{31}P$  NMR. Spectra showed that the signals corresponding to the dmbs moiety had disappeared and a new signal appeared in  $^{31}P$  NMR at 23.6 ppm. Comparison with the data obtained from a pure sample prepared accordingly to the literature [41,42] showed that the coordination of two bromides from the initiator took place, leading to the formation of neutral  $[Ru(\eta^6-C_6H_6)Br_2(PPh_3)]$  complex **4** (Fig. 5). Analysis by GC/MS of the remaining solution after filtration of **4** only showed the presence of *N,N*-dimethylbenzylamine, residual BEB and 1-phenylethanol, probably arising from the hydrolysis of BEB. No coupling products from BEB and dmbs could be detected. Under the same condition, complex **2a** did not react with BEB. We previously reported the relative fragility of dmbs complexes *versus* their phpy analogs and the cleavage of the Ru–C  $\sigma$  bond of **1d** by MeOH with the concomitant arene substitution by 2,2'-bipyridine

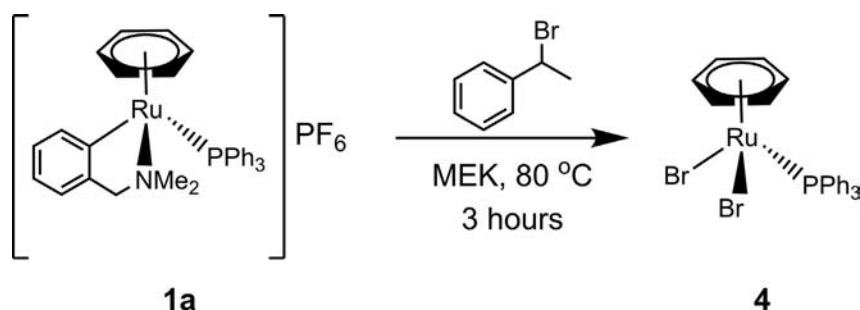


Fig. 5. Reaction between complex **1a** and the BEB initiator.

[8]. When compound **4** was used in the polymerization of styrene under the same conditions as described above, no polymer could be detected after 24 h, allowing to discard the hypothesis that **4** is the active catalyst formed during the induction period.

In another series of reactions, complex **2a** was reacted with five equivalents of styrene in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO at 80 °C in a sealed tube, and the reaction was monitored by <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR. After 24 h, most of the complex remained intact (approx. 80%), but some new peaks arose. Significantly, in <sup>31</sup>P NMR a new signal appeared at 22.65 ppm and in <sup>1</sup>H NMR a signal at 7.34 ppm could be attributed to free benzene, and new features were detected at 6.48 (dd), 6.42 (dd) and 5.23 (d) ppm. Other new peaks are masked by those of **2a** and styrene. This observation suggests that styrene could be coordinated to the ruthenium center, as the observed chemical shifts are in accordance with the data reported for (η<sup>6</sup>-styrene)ruthenium complexes [51,52]. The low yield after 24 h can be explained by the 1:5 (Ru:St) stoichiometry of the reaction. Under the polymerization conditions the Ru:St relation is 1:200, which could lead to a faster and more quantitative reaction, as arene exchange on ruthenium(II) complexes usually takes place with a large excess of the incoming ligand at high temperatures [53]. Thus, an arene exchange reaction could explain the low catalytic activity displayed by the complexes. However, these are preliminary results and more work is needed in order to isolate the new complex and confirm the coordination of styrene.

#### 4. Conclusions

A series of [Ru(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(N $\cap$ C)L]PF<sub>6</sub> isomorphous half-sandwich complexes, bearing cyclometalated dmbs (**1a–d**) and phpy (**2a–d**) moieties, has readily been prepared by ligand substitution in high yields. The comparative catalytic activity of the complexes in the radical polymerization of styrene and vinyl acetate has been studied. However, no direct correlation between the catalyst structure and its catalytic activity could be drawn. The complexes of the dmbs group showed good activity in the polymerization of styrene but only with two of them, **1b** (P(*n*-Bu)<sub>3</sub>) and **1d** (MeCN), a growth of the molecular weight with conversion was observed. Complexes of the phpy group were much less active, except for **2b**. Although the polymerization of styrene with this complex was somewhat slower, a good coincidence between the experimental and calculated molecular weights was found, meaning a better controlled process. Kinetic studies revealed an induction period in the polymerization of styrene mediated by ionic complexes. The induction period coincides with the complete consumption of the initiator, suggesting some rearrangement in the coordination sphere of the complexes converting them into active catalysts. Such gradual rearrangement may be responsible for the high dispersity indexes of the obtained polySt. As for the polymerization of vinyl acetate, only complex **1b** with P(*n*-Bu)<sub>3</sub>, was active, providing CCl<sub>4</sub> is used as initiator. Interestingly, the complexes exhibiting the best control/activity behavior, **2b** in the polymerization of St and **1b** in the polymerization of VAc, contain the P(*n*-Bu)<sub>3</sub> ligand. According to Tolman [54], P(*n*-Bu)<sub>3</sub> is more electron donating and less bulky than the much more commonly used PPh<sub>3</sub>, making worth investigating the contribution of such parameters in the mechanism of ATRP and related reactions catalyzed by ruthenium(II) species. On the other hand, displacement of the metalated dmbs fragment by bromides from the initiator was observed, but the resulting neutral species did not catalyze the polymerization, suggesting that more robust phpy ligand may be preferable.

#### Acknowledgments

Financial support from CONACyT (Projects 153151 and 129801,

and scholarship 6758 to V. Martínez Cornejo) is gratefully acknowledged. The authors thank Gerardo Cedillo Valverde (Instituto de Investigaciones en Materiales) and María de la Paz Orta Pérez (Instituto de Química) for the support in NMR and elemental analysis measurements. We wish to dedicate this contribution to the memory of Professor Armando Cabrera Ortiz (1944–2014).

#### Appendix A. Supplementary material

CCDC 1420624 (**1a**), 1420625 (**1b**), 1420626 (**1c**), 1420627 (**2a**), 1420628 (**2b**), 1420629 (**2c**) and 1420630 (**2d**) contain the supplementary crystallographic data for the new compounds. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic data Center via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

#### References

- [1] J.-P. Djukic, J.-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 817–853.
- [2] M. Albrecht, *Chem. Rev.* 110 (2010) 576–623.
- [3] A.D. Ryabov, *Chem. Rev.* 90 (1990) 403–424.
- [4] *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons, 2008.
- [5] S.H. Wadman, J.M. Kroon, K. Bakker, M. Lutz, A.L. Spek, G.P.M. van Klink, G. van Koten, *Chem. Commun.* 4 (2007) 1907.
- [6] T. Bessho, E. Yoneda, J.-H. Yum, M. Guglielmi, I. Tavernelli, H. Imai, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 5930–5934.
- [7] J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* 30 (2001) 386–397.
- [8] A.D. Ryabov, V.S. Sukharev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6529–6532.
- [9] A.D. Ryabov, V.S. Kurova, E.V. Ivanova, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *Anal. Chem.* 77 (2005) 1132–1139.
- [10] E.V. Ivanova, I.V. Kurnikov, A. Fischer, L. Alexandrova, A.D. Ryabov, *J. Mol. Catal. B Enzym* 41 (2006) 110–116.
- [11] A.D. Ryabov, *Adv. Inorg. Chem.* 55 (2004) 201–269.
- [12] H. Huang, P. Zhang, H. Chen, L. Ji, H. Chao, *Chem. – A Eur. J.* 21 (2015) 715–725.
- [13] B. Peña, A. David, C. Pavani, M.S. Baptista, J.P. Pellois, C. Turro, K.R. Dunbar, *Organometallics* 33 (2014) 1100–1103.
- [14] L. Leyva, C. Sirlin, L. Rubio, C. Franco, R. Le Lagadec, J. Spencer, P. Bischoff, C. Gaiddon, J.P. Loeffler, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 3055–3066.
- [15] L.N. Lewis, J.F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2728–2735.
- [16] P. Dani, T. Karlen, R.A. Gossage, S. Gladiali, G. Van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 743–745.
- [17] W. Baratta, P. Da Ros, A. Del Zotto, A. Sechi, E. Zangrando, P. Rigo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 43 (2004) 3584–3588.
- [18] S. Fernandez, M. Pfeffer, V. Ritleng, C. Sirlin, *Organometallics* 18 (1999) 2390–2394.
- [19] R. Le Lagadec, L. Rubio, L. Alexandrova, R.A. Toscano, E.V. Ivanova, R. Meškys, V. Laurinavičius, M. Pfeffer, A.D. Ryabov, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4820–4832.
- [20] B. Boff, M. Ali, L. Alexandrova, N.A. Espinosa-Jalapa, R.O. Saavedra-Díaz, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Organometallics* 32 (2013) 5092–5097.
- [21] A.S. Lima-Barbosa, C. Werlé, C.O. Colunga-Oliva, C. Franco-Rodríguez, R.A. Toscano, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 7617–7626.
- [22] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* 28 (1995) 1721–1723.
- [23] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4963–5050.
- [24] Y. Borguet, A. Richel, S. Delfosse, A. Leclerc, L. Delaude, A. Demonceau, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 6334–6338.
- [25] K. Severin, *Chimia* 66 (2012) 386–388.
- [26] K. Parkhomenko, L. Barloy, J.B. Sortais, J.P. Djukic, M. Pfeffer, *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 822–825.
- [27] W.A. Braunecker, N.V. Tsarevsky, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 42 (2009) 6348–6360.
- [28] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* 33 (2000) 5825–5829.
- [29] A. Richel, A. Demonceau, A.F. Noels, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 2077–2081.
- [30] C. Aguilar-Lugo, R. Le Lagadec, A.D. Ryabov, G.C. Valverde, S. Lopez-Morales, L. Alexandrova, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 47 (2009) 3814–3828.
- [31] M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 1775–1778.
- [32] T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *Organometallics* (2003) 970–975.
- [33] C. Moorlag, M.O. Wolf, C. Bohne, B.O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6382–6393.
- [34] N. Vargas-Alfredo, N. Espinosa-Jalapa, S. Lopez-Morales, A.D. Ryabov, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *Macromolecules* 45 (2012) 8135–8146.
- [35] N. Vargas-Alfredo, C. Aguilar-Lugo, O. Gonzalez-Diaz, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *Macromol. Symp.* 325–326 (2013) 10–20.
- [36] M.O. Gonzalez-Diaz, S. Lopez-Morales, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *J. Polym.*



- Sci. Part A Polym. Chem. 49 (2011) 4562–4577.
- [37] J. Olvera-Mancilla, S. López-Morales, J. Palacios-Alquisira, D. Morales-Morales, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *Polymer* 55 (2014) 1656–1665.
- [38] L. Quebatte, R. Scopelliti, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2 (2005) 3353–3358.
- [39] B. De Clercq, F. Verpoort, *Polym. Bull.* 50 (2003) 153–160.
- [40] O. Saavedra-Díaz, R. Cerón-Camacho, S. Hernández, A.D. Ryabov, R. Le Lagadec, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 4866–4869.
- [41] R.A. Zelonka, M.C. Baird, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3063–3072.
- [42] R.A. Zelonka, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.* 44 (1972) 383–389.
- [43] AXS, SAINT, Software Reference Manual, Bruker, Madison, WI, 1998.
- [44] G.M. Sheldrick, SHELXS-2012 and SHELXL-2014/7, University of Gottingen, Germany.
- [45] W. Levason, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2565–2594.
- [46] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics* 29 (2010) 2176–2179.
- [47] J.G. Malecki, M. Jaworska, R. Kruszynski, J. Klak, *Polyhedron* 24 (2005) 3012–3021.
- [48] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* 101 (2001) 3689–3745.
- [49] G. Moad, D.H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier, 2005.
- [50] M. Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* 35 (2002) 330–333.
- [51] M.A. Bennett, H. Neumann, M. Thomas, X. Wang, *Organometallics* 10 (1991) 3237–3245.
- [52] D.W. Lee, C.S. Yi, *Organometallics* 29 (2010) 3413–3417.
- [53] M.A. Bennett, T.-N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorg. Synth.* 21 (1982) 74.
- [54] C.A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313–348.