



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

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE VÍA POLIMERIZACIÓN
RADICALARIA CONTROLADA CATALIZADA POR COMPLEJOS
CICLOMETALADOS DE Ru (II)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. MIRIAM GARCÍA VARGAS

TUTOR: DRA. LARISSA ALEXANDROVA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MEXICO, DICIEMBRE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE VÍA POLIMERIZACIÓN
RADICALARIA CONTROLADA CATALIZADA POR COMPLEJOS
CICLOMETALADOS DE Ru (II)**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. MIRIAM GARCÍA VARGAS

**TUTOR: DRA. LARISSA ALEXANDROVA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**



Ciudad de México, Diciembre 2018

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Larissa Alexandrova por toda la asesoría, paciencia y apoyo brindado para la realización de este proyecto de investigación.

Al Dr. Ronan Le Lagadec por su valiosa asesoría, enseñanza y apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por el préstamo de sus servicios como equipos, biblioteca e instalaciones.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo brindado para la presentación de este trabajo en el congreso *Frontiers in Polymer Science*, Sevilla, España 2017.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para la realización de este proyecto de investigación. No. Becario 259557; así como a DGAPA-PAPIIT (proyecto IN-207316).

A mi Comité Tutor integrado por los Dres. David Morales Morales y Humberto Vázquez por su asesoría en la realización de este proyecto de investigación.

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

A la Ingeniera Eriseth Morales, IIM-UNAM, por su valioso apoyo en los análisis térmicos.

Al M. en C. Gerardo Cedillo Valverde, IIM-UNAM, por su ayuda en los análisis de RMN.

A la Q. María de los Ángeles Peña González, IQ-UNAM, por su apoyo y colaboración en los análisis e interpretación de RMN.

A los Dres. Carla Aguilar y Nelson Vargas por todas las enseñanzas y amistad compartidos.

Al M. en C. John Eduard Torres Gonzales por su valiosa ayuda y asesoría en los experimentos realizados.

A mis compañeros de laboratorio por todos los momentos amenos y ayuda en el trabajo experimental.

Al Dr. Emilio Ortiz Alba por compartir su conocimiento y brindarme su amistad.

A mis padres y mis hermanos, quienes siempre me apoyan y me alientan a nunca rendirme.

A mis queridos amigos Ivan Lerma, Charles Sullivan y Denis Reynaud por su apoyo constante durante mis estudios.

Finalmente agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de ella y continuar con mi formación profesional.

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

Congresos

García V. Miriam; Aguilar L. Carla.; Le-Lagadec R.; Alexandrova L. “Radical polymerization mediated by cyclometalated ruthenium(II) complexes”. International Conference on Polymers and Advanced Materials, “POLYMAT”, 18-22 de Octubre 2015. Huatulco, Oaxaca, México.

García V. Miriam; Aguilar L. Carla.; Le-Lagadec R.; Alexandrova L. Polimerización radicalaria catalizada por complejos ciclometalados de Ru (II) con ligantes bidentados activados térmicamente. Simposio Anual de Estudiantes Asociados al IIM. 6-8 de Abril, 2016. Ciudad Universitaria. CDMx.

García V. Miriam; Aguilar L. Carla.; Le-Lagadec R.; Alexandrova L. “Synthesis of triblock co-polymers via living radical polymerization using cyclometalated ruthenium (II) complexes.” Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science. 17-19 May 2017. Seville, Spain.

García V. Miriam; Aguilar L. Carla.; Le-Lagadec R.; Alexandrova L. Síntesis de terpolímeros vía polimerización radicalaria controlada usando complejos ciclometalados de Ru (II). Simposio Anual de Estudiantes Asociados al IIM. 5-7 de Abril, 2017. Ciudad Universitaria. CDMx.

Artículo

M. Garcia Vargas, G. Mendoza Aquino, C. Aguilar Lugo, S. Lopez Morales, J.E. Torres Gonzalez, R. Le Lagadec, L. Alexandrova. Living radical polymerization of hydrophobic monomers catalyzed by cyclometalated ruthenium (II) complexes: Improved control and formation of block co-polymers. *Eur Polym J.* 2018, 108, 171-181.

Índice

Contenido	Pág
Abreviaturas	ii
Índice de figuras	iii
Índice de tablas	v
Índice de gráficas.....	vi
Abstract.....	vii
Resumen	viii
Introducción.....	1
Motivación para esta investigación	4
Capítulo 1. Antecedentes.....	5
1.1 Los polímeros y las tecnologías de síntesis.	5
1.2 Polimerización viviente	5
1.3 Características generales de la polimerización viviente	6
1.3.1 Comportamiento cinético de primer orden.....	6
1.3.2 Grado de polimerización predefinido	7
1.3.3 Distribución de peso molecular estrecha	8
1.3.4 Cadenas poliméricas con sitios activos terminales (“vivas”)	9
1.4 Polimerización radicalica controlada/viviente CRP	9
1.5 Técnicas de polimerización radicalica controlada/viviente	12
1.6 Fundamentos de polimerización radicalica por transferencia de átomo ATRP.....	14
1.6.1 Mecanismo de ATRP	16
1.7 Complejos de metales de transición.....	19
1.8 Complejos de rutenio	20
1.9 Complejos ciclotmetalados de rutenio	23
1.10 Copolímeros.....	26
1.10.1 Copolímeros en bloque por CRP.....	27
1.10.2 Copolímeros en bloque vía ARTP	29
1.11 Copolímeros en bloque de metacrilatos.....	31
1.12 Copolímeros en bloque de acrilatos.	31
1.13 Copolímeros en bloque de estireno.....	31
1.14 Copolímeros tribloque	32

Capítulo 2. Objetivos e hipótesis	33
2.1 Objetivo general.....	33
2.2 Objetivos particulares	33
2.3 Hipótesis.....	34
Capítulo 3. Desarrollo Experimental	35
3.1 Reactivos.....	35
3.2 Purificación de reactivos.....	35
3.3 Síntesis de los complejos ciclometalados de rutenio (II).....	36
3.4 Síntesis de polímeros empleando los complejos de Ru (II) I, II y III	37
3.4.1 Homopolimerización	37
3.4.2 Polimerización de estireno.....	37
3.4.3 Polimerización de metacrilato de metilo.	38
3.4.4 Polimerización de acrilato de butilo.	38
3.5 Grupos terminales y extensión de cadena	38
3.6 Síntesis de copolímeros en bloque	39
3.6.1 Síntesis de copolímeros en bloque AB.	39
3.6.2 Síntesis del copolímero en bloque PSt-b-PMMA.	39
3.6.3 Síntesis del copolímero en bloque PSt-b-PAB.	40
3.6.4 Síntesis del copolímero en bloque PMMA-b-PSt.	40
3.6.5 Síntesis del copolímero en bloque PMMA-b-PAB.	41
3.6.6 Síntesis del copolímero en bloque PAB-b-PMMA.	41
3.6.7 Síntesis del copolímero en bloque PAB-b-PSt.....	41
3.6.8 Síntesis del terpolímero PSt-b-PMMA-b-PAB.....	42
3.7 Copolimerización simultánea de St y MMA.....	42
3.8 Caracterización e instrumentación.	43
Capítulo 4. Resultados y discusión	45
4.1 Observaciones generales	45
4.2 Polimerización de estireno con II.....	47
4.3 Polimerización de metacrilato de metilo con II.....	51
4.4 Polimerización de acrilato de butilo con II.....	54
4.5 Mezcla de catalizadores.....	60

4.5.1	Polimerización de estireno.....	60
4.5.2	Polimerización de metacrilato de metilo y acrilato de butilo.	62
4.5.3	Consideraciones mecánicas.....	65
4.6	Grupos terminales.....	66
4.7	Síntesis de copolímeros	70
4.7.1	Copolímeros en bloque de PSt.....	71
4.7.2	Copolímeros en bloque de PMMA	73
4.7.3	Copolímeros en bloque de PAB.....	75
4.7.4	Síntesis del terpolímero PSt-b-PMMA-b-PAB.....	77
4.8	Copolimerización simultánea St-MMA	79
Capítulo 5. Conclusiones.....		81
Bibliografía.....		83

Abreviaturas

CRP	Polimerización radicalica controlada
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo
NMP	Polimerización mediada por nitroxidos
RAFT	Transferencia de cadena por adición fragmentación
M_n	Peso molecular numeral promedio
M_n -t	Peso molecular numeral promedio teórico
M_w/M_n	Índice de polidispersidad
\bar{D}	Dispersidad de masa molecular
$^1\text{H-NMR}$	Resonancia magnética nuclear de protón
GPC	Cromatografía de permeación en gel
GC	Cromatografía de gases
St	Estireno
AB	Acrilato de butilo
MMA	Metacrilato de metilo
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietilo
phpy	2-fenilpiridina
MeCN	Acetonitrilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
py	Piridina
phen	Fenantrolina
ATRA	Adición radicalica por transferencia de átomo
R-X	Halogenuro de alquilo
EBiB	2-etilbromoisobutirato
$\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$	Isopropóxido de aluminio
MEK	Metil etil cetona
M	Monómero
M_t	Metal de transición
R•	Radical

Índice de figuras

Figura 1.1 Comportamiento de $\ln [M]_0/[M]_t$ vs tiempo	7
Figura 1.2. Comportamiento de \bar{M}_n vs conversión para una polimerización viviente.....	8
Figura 1.3. Ejemplos de estructuras de copolímeros en bloque.	27
Figura 4.17. Espectro de ^1H NMR de PSt en CDCl_3	68
Figura 4.18. Espectro de ^1H NMR de (a) PMMA y (b) PAB en CDCl_3	69
Figura 4.19. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador PSt y PSt-b-PMMA; (b) Espectro de ^1H NMR en (CDCl_3) del copolímero PSt-b-PMMA.	72
Figura 4.20. Perfiles de GPC del macroiniciador PSt y PSt-b-PAB	73
Figura 4.21. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador de PMMA y el copolímero PMMA-b-PSt; (b) Espectro de ^1H NMR en (CDCl_3) de PMMA-b-PSt.	74
Figura 4.22. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador PMMA y PMMA-b-PBA; (b) Espectro de ^1H NMR en (CDCl_3) del copolímero PMMA-b-PBA.	75
Figura 4.23. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador de PAB y PBA-b-PMMA; (b) Espectro de ^1H NMR en CDCl_3 del copolímero PBA-b-PMMA.....	76
Figura 4.24. (a) Perfiles de GPC de PAB y PAB-b-PSt; (b) Espectro de ^1H NMR en (CDCl_3) del copolímero PBA-b-PSt.....	77
Figura 4.25. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador PSt-b-PMMA y PSt-b-PMMA-b-PAB (b) Espectro de ^1H NMR en (CDCl_3) del terpolímero PSt-b-PMMA-b-PAB.....	78
Figura 4.26. (a) Perfiles de GPC de copolímero de MMA y St obtenido por polimerización simultánea. (b) Espectro de ^1H NMR en (CDCl_3) del copolímero de MMA y St.....	80

Índice de esquemas

Esquema 1.1 Equilibrio entre especies activas y durmientes	10
Esquema 1.2. Ejemplos de las diferentes estructuras poliméricas que pueden ser obtenidas por CRP: (a) composición; (b) arquitectura.	11
Esquema 1.3. Mecanismos de las tres principales técnicas de CRP	13
Esquema 1.4. Reacción de Adición de Kharasch.....	15
Esquema 1.5. Reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA)	15
Esquema 1.6. Mecanismo general de polimerización por ATRP.....	17
Esquema 1.7. Representación del equilibrio de transferencia de átomo en ATRP.	18
Esquema 1.8. Generaciones de complejos de rutenio empleados en ATRP.	22
Esquema 1.9. Complejos ciclotmetalados de Ru (II)	25
Esquema 1.10. Representación del método del macroiniciador.....	28
Esquema 1.11. Síntesis del tribloque.....	28
Esquema 1.12. Iniciador difuncional.....	29
Esquema 3.3 Síntesis de los complejos de rutenio (II).....	36

Índice de tablas

Tabla	Pág.
Tabla 4.1. Polimerizaciones mediadas por I.....	46
Tabla 4.2. Polimerización de estireno	48
Tabla 4.3. Polimerización de MMA	52
Tabla 4.4. Polimerización de AB.....	55
Tabla 4.5. Polimerizaciones mediadas por III	59
Tabla 4.6 Síntesis de macroiniciadores	67
Tabla 4.7 Síntesis de copolímeros en bloque	71

Índice de gráficas

Figura 4.1. (a) Estudio cinético (b) evolución de M_n (símbolo saturado) y M_w/M_n (símbolo vacío) para la polimerización de St (■□), MMA (●○) y AB (▲△) catalizadas por I. Condiciones: St en masa, 100 °C; MMA/tolueno (50/50 v/v), 80 °C; AB/tolueno (50/50 v/v), 80 °C.....	46
Figura 4.2. Gráfica semilogarítmica para la polimerización de St iniciada por EBiB a 100 °C; $[St]_0/[Ru^{(II)}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ en tolueno (St/tolueno 50% v/v) (■), y en masa (●)..	48
Figura 4.3. (a) Evolución de M_n , M_w/M_n ; en tolueno (■) y en masa (●); la línea punteada muestra el peso molecular teórico calculado (M_n -t). (b) Perfiles de GPC de PSt obtenido con II y EBiB en masa a 100 °C.	49
Figura 4.4. Estudio cinético de la polimerización de St iniciada por EBiB a 100 °C; $[St]_0/[Ru^{(II)}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ en masa I (■), II (●).....	50
Figura 4.5. Evolución de M_n y M_w/M_n de PSt obtenido con I y II en masa a 100 °C; I (■), II (●). La línea punteada muestra el peso molecular teórico calculado (M_n -t).....	51
Figura 4.6. Estudio cinético de la polimerización de MMA iniciada por EBiB en tolueno a 80 °C (●), y en MEK a 70 °C (■); (MMA/disolvente 50% v/v)	52
Figura 4.7. (a) Evolución de M_n y M_w/M_n de PMMA obtenido con II en tolueno a 80 °C (■), y en MEK a 70 °C (●); (MMA/disolvente 50% v/v). (b) Perfiles de GPC de PMMA obtenido con II en tolueno.....	53
Figura 4.8. (a) Estudio cinético de la polimerización de MMA iniciada por EBiB en tolueno a 80 °C con I (■) y II (●). (b) Evolución de M_n y DI de PMMA obtenido con I (■) y II (●) en tolueno a 80 °C.	54
Figura 4.10. Estudio cinético de la polimerización de AB iniciada por EBiB en MEK a 70 °C (■), y en tolueno a 80 °C (●); (AB/disolvente 50% v/v).....	55
Figura 4.11. (a) Evolución de M_n y M_w/M_n de PAB en MEK (■) a 70 °C y tolueno (●) a 80 °C. La línea punteada muestra el peso molecular teórico calculado (M_n -t). (b) GPC de PAB obtenido con II y EBiB en tolueno a 80 °C.....	56
Figura 4.12. (a) Estudio cinético de la polimerización de AB iniciada por EBiB con I (●) y II (■) en tolueno a 80 °C, (AB/disolvente 50% v/v). (b) Evolución de M_n y M_w/M_n de PAB obtenido con I (■) y II (●).	57
Figura 4.14. (a) Estudio cinético, (b) evolución de M_n (símbolo saturado) y DI (símbolo vacío) para la polimerización de St catalizada por la mezcla (I + III) a 100 °C en masa; (■□) 80/20, 400/1; (▲△) 50/50, 400/1; (●○) 20/80, 400/1; (◆◇) 50/50, 2000/1.....	61
Figura 4.15 (a) Estudio cinético, (b) evolución de M_n (símbolo saturado) y M_w/M_n (símbolo vacío), (c) Curvas de GPC para la polimerización de MMA mediada por el catalizador mixto (0.9 I + 0.1 III) a 80 °C en tolueno (50/50=v/v), $[MMA]_0:[EBiB]_0:[Ru^{(II)}]_0 = 200:1:1$	63
Figura 4.16. (a) Estudio cinético, (b) evolución de M_n (símbolo saturado) y M_w/M_n (símbolo vacío), (c) Curvas de GPC para la polimerización de AB mediada por el catalizador mixto (0.9 I + 0.1 III) a 80 °C en tolueno (50/50=v/v), $[AB]_0:[EBiB]_0:[Ru^{(II)}]_0 = 200:1:1$	64

Abstract

Radical polymerization by atom transfer (ATRP *atom transfer radical polymerization*) is one of the most versatile controlled / living radical polymerization techniques since it can be applied to a wide variety of monomers for homopolymers and copolymers synthesis with compositions and architectures definite. The most important component in an ATRP system is the catalyst. Several transition metal complexes have been used for ATRP; ruthenium complexes have proven to be effective catalysts in the controlled polymerization of different monomers.

In our group, we have extensively worked on the application of new cyclometalated compounds of Ru (II) for the controlled polymerization of hydrophilic and hydrophobic monomers. The cationic cyclometalate complex *cis*-[Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]⁺PF₆⁻ composed by the combination of strongly bound binders (phpy, phen) and relatively labile binders (MeCN) have shown the best catalytic behavior so far. It was able to catalyze the controlled polymerization of different monomers activated by light and heat. However, sometimes the control was not optimum, particularly for the heat-activated polymerizations of MMA (methyl methacrylate) and BA (butyl acrylate). On the other hand, the synthesis of the *trans* isomer of such complex was recently reported, which, due to the greater trans effect of the σ carbon atom to the phenylpyridine ring, is very attractive in the study of the controlled radical polymerization of monomers that have been polymerized by the *cis* isomer. In this work, the use of *cis* and *trans* isomers as catalysts for the controlled radical polymerization of styrene (St), methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) is presented; as well as the synthesis of its block copolymers. It was found that PSt can be successfully extended by MMA, but its extension by BA resulted in a copolymer with bimodal distribution; while the chain extension of PMMA was possible for both by St and by BA. Although the resultant PMMA-*b*-PSt copolymer showed a high dispersity index. Additionally, the synthesis of the triblock PSt-*b*-PMMA-*b*-PBA was achieved. The obtainment of random copolymers using the same catalytic system is also presented.

Resumen

La polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP *atom transfer radical polymerization*) es una de las técnicas de polimerización radicalaria controlada/viviente más versátil, ya que puede ser aplicada a una gran variedad de monómeros para la síntesis de homopolímeros y copolímeros con composiciones y arquitecturas bien definidas. El componente más importante en un sistema ATRP es el catalizador. Se han empleado varios complejos de metales de transición para procesos ATRP; los complejos de rutenio han demostrado ser catalizadores efectivos en la polimerización controlada de diferentes monómeros.

En nuestro grupo se ha trabajado por un tiempo en la aplicación de nuevos compuestos ciclometalados de Ru (II) para la polimerización controlada de monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos. El complejo ciclometalado catiónico *cis*-[Ru(phpy)(phen)(MeCN)₂]PF₆ compuesto por la combinación de ligantes fuertemente unidos (phpy, phen) y ligantes relativamente lábiles (MeCN) ha demostrado el mejor comportamiento catalítico hasta ahora. Este pudo catalizar la polimerización controlada de diferentes monómeros activados por luz y calor. Sin embargo, el nivel de control no siempre fue óptimo, particularmente para las polimerizaciones de MMA (metacrilato de metilo) y AB (acrilato de butilo) activadas por calor. Por otro lado, recientemente se reportó la síntesis del isómero *trans* de dicho complejo, el cual, debido al mayor efecto *trans* del átomo de carbono σ al anillo de la fenilpiridina, resulta ser muy atractivo en el estudio de la polimerización radicalaria controlada de los monómeros que han sido polimerizados por el isómero *cis*. En este trabajo, se presenta el uso de los isómeros *cis* y *trans* como catalizadores para la polimerización radicalaria controlada de estireno (St), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (AB); así como la síntesis de sus copolímeros en bloque. Se encontró que PSt puede extenderse con éxito por MMA, pero su extensión por AB dio como resultado un copolímero con distribución bimodal. Mientras que la extensión de cadena de PMMA fue posible tanto por St como por AB, aunque el copolímero de PMMA-*b*-PSt resultante mostró un alto índice de dispersidad. Adicionalmente se logró la síntesis del tribloque PSt-*b*-PMMA-*b*-PBA. También se presenta la obtención de copolímeros al azar empleando el mismo sistema catalítico.

Introducción

Los copolímeros en bloque han experimentado una extraordinaria evolución desde las primeras síntesis reportadas hace más de 60 años [1, 2]. El descubrimiento de la polimerización aniónica viviente por Swarc en 1956 proporcionó un mecanismo fácil para la producción de polímeros en bloque (incluidos los Pluronic) a gran escala [3]. Los primeros reportes incluían el estudio de moléculas llamadas “Pluronic” a base de compuestos tensoactivos conformados por poli(óxido de etileno) (PEO) y poli(óxido de propileno) (PPO) en dibloques PEO-b-PPO y tribloques PEO-b-PPO-b-PEO que se empleaban para lavar textiles.

Hacia la década de 1960 estaban disponibles comercialmente algunos elastómeros termoplásticos como SIS (estireno-isopreno-estireno) y SBS (estireno-butadieno-estireno); estos copolímeros representan hoy en día uno de los sectores más grandes de la industria de los polímeros en bloques, con aplicaciones que van desde adhesivos hasta modificadores de asfalto. Finalmente, en la década de 1990 se desarrollaron nuevas técnicas de polimerización que permiten un mejor control del peso molecular y la formación de cadenas que mantienen su capacidad de propagación en estado latente.

Estas nuevas técnicas son trivialmente conocidas como polimerizaciones radicáticas controladas/ vivientes CRP; (la IUPAC ha propuesto el término *Reversible Deactivation Radical Polymerization* (RDRP) para referirse a estas técnicas) [4]. Las más importantes de estas técnicas son: polimerización mediada por nitróxido (NMP), polimerización radicática por transferencia de átomo (ATRP) y la polimerización reversible de transferencia de cadena por adición-fragmentación (RAFT). El principio por el que se rigen dichas técnicas es fundamentalmente el mismo; el establecimiento de un equilibrio dinámico entre una pequeña cantidad de radicales libres en crecimiento o activos y una gran cantidad de especies llamadas “latentes”. A medida que estos métodos evolucionaron a lo largo de la década del 2000, se han realizado variaciones y mejoras que aumentan su capacidad para utilizarlas en la preparación de una amplia gama de nuevos materiales poliméricos con arquitecturas cada vez más complejas.

De todos los métodos, el de ATRP se aplica a un gran número de monómeros vinílicos. El mecanismo de esta técnica consiste en la ruptura homolítica reversible del

enlace C-X de la especie controladora mediante la abstracción del átomo de halógeno por el catalizador de metal de transición, dando como resultado el complejo en un estado de oxidación más alto y la especie radicalica en crecimiento. Desde su descubrimiento, se han reportado una gran variedad de complejos de metales de transición en la catálisis por ATRP, siendo los más efectivos los complejos de cobre y rutenio[5].

ATRP permite la síntesis de una amplia gama de copolímeros con peso molecular controlado, distribución de peso molecular estrecha y un extenso rango de arquitecturas y funcionalidades; se han preparado copolímeros dibloque AB, tribloques ABA y más recientemente copolímeros tribloque ABC[6]. La copolimerización en bloques mediante esta técnica requiere una secuencia apropiada de adición de monómero determinada por la capacidad de propagación cruzada según el siguiente orden: acrilonitrilo > metacrilatos > estireno ~ acrilatos > acrilamidas. De esa forma se han logrado sintetizar copolímeros en bloque a base de poliestireno y varios poliacrilatos; por ejemplo, Schubert y colaboradores reportaron la síntesis de copolímeros di bloque AB bien definidos de estireno (St) y acrilato de metilo (AM) con el sistema EBiB/CuBr/PMDETA, además mostraron que tanto PSt como PMA pueden usarse como macroiniciadores [7]. Sin embargo, el orden de adición puede ser alterado mediante el uso de la técnica de intercambio de halógeno; en la cual, un macroiniciador con halógeno terminal (bromo) se puede extender con un monómero más reactivo en presencia de un catalizador de $\text{Cu}^{(I)}(\text{L}) \text{Cl}$. De esta forma, se han logrado preparar de manera exitosa distintos copolímeros en bloque.

Por otro lado, los complejos de rutenio (II) también han sido empleados como catalizadores; estos han demostrado ser eficientes en los sistemas ATRP, y se caracterizan por poseer una amplia gama de parámetros de diseño derivados de su alta tolerancia a grupos funcionales y la enorme variedad de ligantes que pueden coordinarse. Además, su actividad catalítica y capacidad de control puede ajustarse mediante la elección apropiada de la combinación de ligantes. Estas ventajas lo hacen competitivo respecto a otras alternativas [8, 9].

Sawamoto y colaboradores reportaron la síntesis del copolímero en bloque AB entre poli(MMA) como primer bloque y DMAA (*N,N*-dimetilacrilamida) mediante el sistema $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]/\text{CHCl}_2\text{COPh}/\text{CCl}_3\text{Br}$ y $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ [10]; no obstante, existen muy pocos reportes sobre la síntesis de copolímeros en bloque AB o ABC empleando catalizadores de rutenio, la mayoría de trabajos al respecto se enfocan en la síntesis de copolímeros al azar.

Motivación para esta investigación

La técnica de ATRP catalizada por una serie de complejos ciclometalados de rutenio (II) ha sido investigada por el grupo de Alexandrova y colaboradores [11, 12]. Estos complejos, a diferencia de los complejos tradicionales de rutenio (II) empleados, son libres de fosfinas e incorporan múltiples ligantes bidentados (2-fenilpiridina, 1,10-fenantrolina (phen) o 2,2'-bipiridina (bpy)), así como ligantes lábiles (MeCN), dando como resultado complejos con su esfera de coordinación llena, pero al mismo tiempo, altamente estables [11, 12].

Estos compuestos han sido probados en la polimerización de monómeros vinílicos como estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo [13-15]. Los estudios previos han mostrado que el complejo ciclometalado *cis*-[Ru (o-C₆H₄-2-py) (fen) (MeCN)₂]PF₆ es el que ha mostrado el mejor comportamiento catalítico hasta ahora, el cual fue capaz de mediar la CRP de diferentes monómeros activados por luz y calor. Sin embargo, el nivel de control no siempre fue óptimo, particularmente para las polimerizaciones activadas por calor de MMA y acrilato de n-butilo (BA) [16].

Recientemente, Boff y colaboradores [17] reportaron la obtención del isómero *trans*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(fen)(MeCN)₂]PF₆ a partir del complejo *cis*; el cual resulta ser muy reactivo debido al mayor efecto trans del átomo de carbono σ al anillo de la 2'-Py 2-Ph, que desestabiliza el MeCN trans a ella, permitiendo así su sustitución incluso por nucleófilos débiles.

En este trabajo de tesis se plantea el uso de los isómeros *cis* (I) y *trans* (II) en la CRP de monómeros vinílicos, así como mejorar el control en las polimerizaciones mediadas por I. Además de la síntesis de diferentes copolímeros en bloque AB y ABC formados por los tres monómeros representativos St, MMA y BA usando el mismo sistema iniciador.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Los polímeros y las tecnologías de síntesis.

El área de los materiales poliméricos se enfoca cada vez más en la preparación de estructuras poliméricas complejas, para lo cual es vital asegurarse de que los polímeros sintetizados tengan propiedades homogéneas con arquitecturas bien controladas y una distribución de peso molecular estrecha.

La polimerización por radicales libres es una técnica versátil que permite la polimerización de una amplia gama de monómeros susceptibles en condiciones de reacción convenientes (desde T ambiente hasta 100 °C, presión ambiental, mínimos requerimientos de purificación de monómeros y disolventes) [18], por lo cual se emplea comúnmente en la producción de polímeros a gran escala.

En la polimerización convencional por radicales libres, el crecimiento de las cadenas poliméricas es extremadamente rápido, con lo cual se logran pesos moleculares muy altos en poco tiempo, pero las cadenas de polímero quedan inactivas al perder el radical libre propagante mediante reacciones biomoleculares de terminación y transferencia de cadena. Por esta razón, la polimerización convencional no permite un control sobre factores como la arquitectura de la cadena (i.e. lineal o ramificada), la polidispersidad de la distribución de peso molecular, o la microestructura de la cadena (i.e. deriva de composición). La síntesis de copolímeros en bloque es imposible por este método de polimerización, ya que todas las cadenas están “muertas” por la ausencia del sitio propagante.

1.2 Polimerización viviente

Una polimerización se considera “viviente” cuando no hay reacciones de terminación y transferencia de cadena del sitio propagante en el extremo de las cadenas; el más claro ejemplo es la polimerización iónica, desarrollada por Szwarc [19]. En este tipo de polimerización la velocidad de iniciación debe ser más rápida que la velocidad de propagación, de esta manera todas las cadenas inician su crecimiento de forma simultánea

por lo que el polímero crece en proporción directa a la conversión. La terminación bimolecular entre cadenas es imposible, debido a que poseen la misma carga y el centro activo se mantiene vivo durante todo el proceso. Estas características de la polimerización iónica permiten el control del peso molecular, así como de grupos terminales y la síntesis de copolímeros en bloque.

Sin embargo, también presenta algunas limitaciones; por ejemplo, se requieren condiciones de alta pureza, bajas temperaturas (entre $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$) y sólo se puede usar un número limitado de monómeros, básicamente aquellos con grupos electro atractores o electro donadores.

1.3 Características generales de la polimerización viviente

Un proceso de polimerización viviente debe mostrar las siguientes características:

1. Comportamiento cinético de primer orden
2. Grado de polimerización predefinido
3. Distribución de peso molecular estrecha
4. Cadenas poliméricas con sitios activos terminales

1.3.1 Comportamiento cinético de primer orden

La velocidad de polimerización (R_p) con respecto al logaritmo de la concentración de monómero ($[M]$) es una función lineal del tiempo (ecuación 1). Esto se debe a la contribución insignificante de las reacciones de terminación, de modo que la concentración de la especie activa que se propaga ($[P^*]$) es constante.

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[P^*][M] \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p[P^*]t = k_p^{app}t \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde k_p es la constante de propagación. Al graficar la ecuación 2 se obtiene lo siguiente:

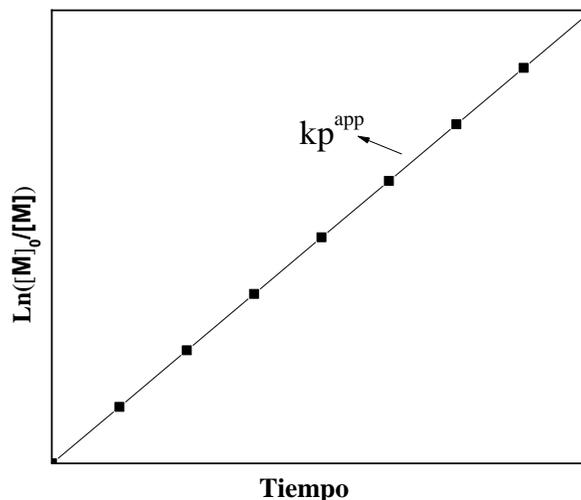


Figura 1.1 Comportamiento de $\ln [M]_0/[M]_t$ vs tiempo

La línea recta indica una concentración constante de especies activas $[P^*]$; lo cual a su vez indica que hay un equilibrio en las velocidades de activación y desactivación.

1.3.2 Grado de polimerización predefinido

El grado de polimerización (DP_n), se incrementa inversamente proporcional a la concentración inicial de iniciador, y es una función lineal de la conversión del monómero (ecuación 3).

$$DP_n = \left[\frac{[M]_0}{[I]_0} \right] * (\text{Conversión}) \quad \text{Ecuación 3}$$

Esto proviene de mantener un número constante de cadenas a lo largo de la polimerización, lo que implica las siguientes condiciones:

1. La iniciación debe ser lo suficientemente rápida para que todas las cadenas inicien su crecimiento al mismo momento antes de que pasen a un estado durmiente.
2. Una ausencia de reacciones de transferencia de cadena que aumente el número total de cadenas.

La Figura 1.2 muestra el crecimiento ideal del peso molecular con la conversión, así como los efectos de la lenta iniciación y la transferencia de cadena sobre la evolución del peso molecular.

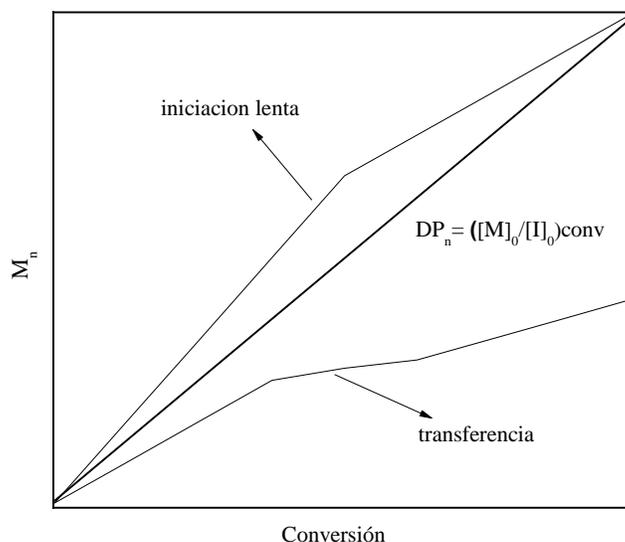


Figura 1.2. Comportamiento de \bar{M}_n vs conversión para una polimerización viviente.

Es importante reconocer que generalmente la evolución del peso molecular no es muy sensible a la terminación de la cadena, ya que el número de cadenas permanece sin cambios. El efecto de la terminación solo es observable cuando las reacciones de terminación por acoplamiento se presentan de forma significativa formando cadenas de polímero del doble de peso molecular creando una desviación de la linealidad, mostrada en la Figura 1.2.

1.3.3 Distribución de peso molecular estrecha

Para obtener un polímero con una distribución estrecha del peso molecular, se deben cumplir cada uno de los siguientes requisitos.

- a) La velocidad de iniciación debe ser mayor o por lo menos igual a la velocidad de propagación, $R_i \geq R_p$. Esto permite el crecimiento simultáneo de todas las cadenas.
- b) En el caso de copolímeros aleatorios, el intercambio entre especies de diferente reactividad es rápido en comparación con la velocidad de propagación. Esta condición asegura que todos los extremos de la cadena activa sean igualmente susceptibles a la reacción con el monómero, permitiendo un crecimiento uniforme de la cadena.

- c) La rapidez de transferencia de cadena y de terminación deben ser iguales a cero, $R_{tr} = R_t = 0$.

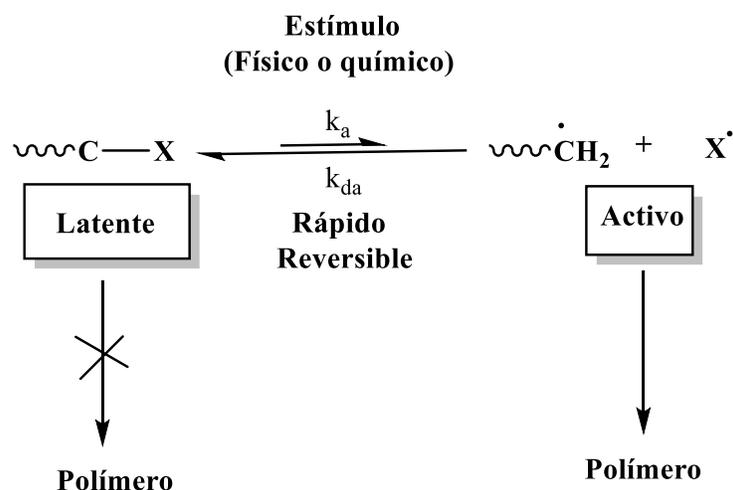
1.3.4 Cadenas poliméricas con sitios activos terminales (“vivas”)

Esto es una consecuencia de la ausencia de las reacciones de terminación y transferencia; todas las cadenas retienen sus centros activos (i.e. iones o radicales libres) en el extremo de la cadena después del consumo total del monómero. La propagación se reanuda con la introducción de un monómero adicional. Esta característica única permite la preparación de copolímeros de bloques por la adición secuencial de monómero.

1.4 Polimerización radicalica controlada/viviente CRP

El descubrimiento de la polimerización iónica sentó las bases para el desarrollo de nuevas técnicas de polimerización; dichas polimerizaciones se agrupan bajo el término "polimerización por radicales con desactivación reversible" (RDRP) [20], conocidas trivialmente como polimerización radicalaria viviente ó controlada/viviente (CRP).

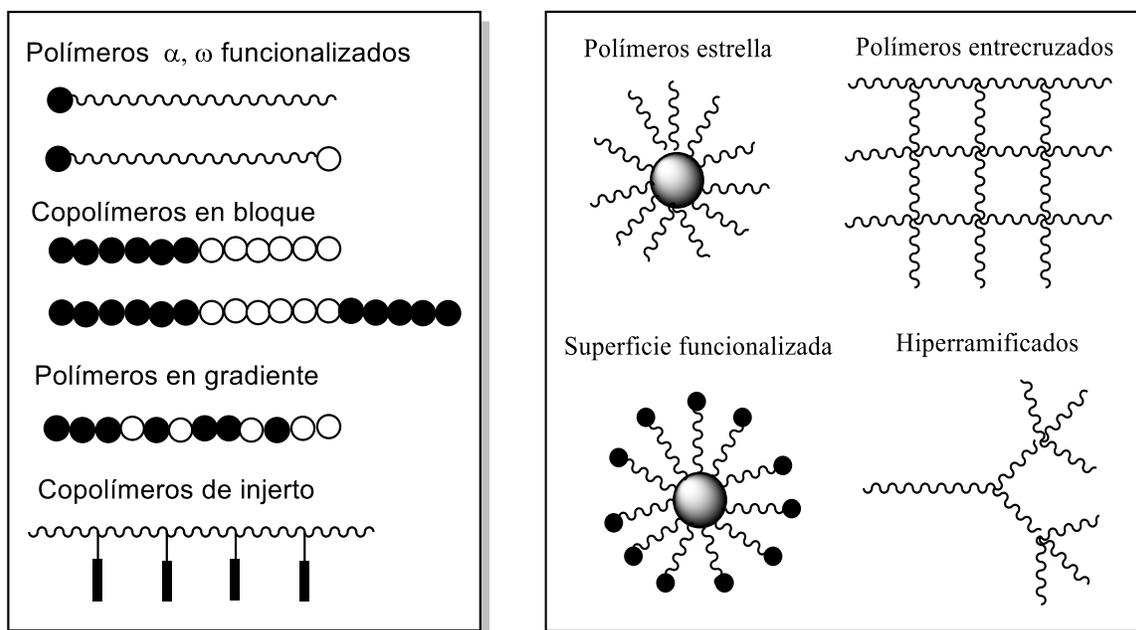
En general, es un método que permite obtener polímeros y copolímeros con estructuras bien definidas a partir de una gran variedad de monómeros vinílicos. El principio fundamental en el que se basa consiste en mantener la concentración de radicales extremadamente baja durante la polimerización y así suprimir las reacciones de terminación. Esto se logra mediante la transformación de los radicales en crecimiento (especies activas) en un equilibrio temporal, reversible y dinámico entre especies durmientes (radicales atrapados de manera reversible) y activas (Esquema 1.1), en donde el equilibrio se encuentra desplazado hacia las especies durmientes [especies durmientes] \gg [radicales en crecimiento].



Esquema 1.1 Equilibrio entre especies activas y latentes

La reversibilidad es la clave para asegurar un control preciso del peso molecular del polímero; la conversión entre especies activas y latentes debe ser más rápida que la propagación para obtener distribuciones de peso molecular (MWD) estrechas; así se minimizan las reacciones de terminación y se genera un crecimiento simultáneo de todas las cadenas a través de una iniciación casi instantánea. Idealmente, un radical en crecimiento debería reaccionar con solo unas pocas unidades de monómero antes de volver a convertirse en una especie latente. En consecuencia, permanece activo durante unos pocos milisegundos y regresa al estado inactivo durante unos segundos o más. De este modo, existe la oportunidad de llevar a cabo distintos procedimientos como la funcionalización o la extensión de cadena [21].

Las técnicas de polimerización radicalica controlada/viviente se pueden aplicar a una amplia gama de monómeros con diversas funcionalidades, ofreciendo la oportunidad de preparar cadenas poliméricas controladas (con índices de dispersidad pequeños $\mathcal{D} = 1.01 - 1.50$) y estructuras complejas para diferentes aplicaciones (Esquema 1.2). Además, los polímeros sintetizados a través de estas técnicas pueden extenderse de manera sucesiva permitiendo la preparación de copolímeros en bloque con composiciones controladas [22].



Esquema 1.2. Ejemplos de las diferentes estructuras poliméricas que pueden ser obtenidas por CRP: (a) composición; (b) arquitectura.

Algunas características de diseño que se deben considerar en un sistema de polimerización radicalario controlado son:

- Las especies latentes deben tener sitios activos adecuados ($-C-X$) a partir de los cuales se puedan generar radicales en crecimiento. Los compuestos que pueden ser empleados como especies durmientes son aquellos que presentan enlaces covalentes tipo C-C, C-S, C-O, C-X y C-Metal. Estas especies son activadas de manera reversible en radicales crecientes mediante luz o calentamiento, o por algún medio químico [23].
- El sitio propagante debe tener un mecanismo de activación adecuado para generar de manera reversible los radicales crecientes a partir de las especies latentes.

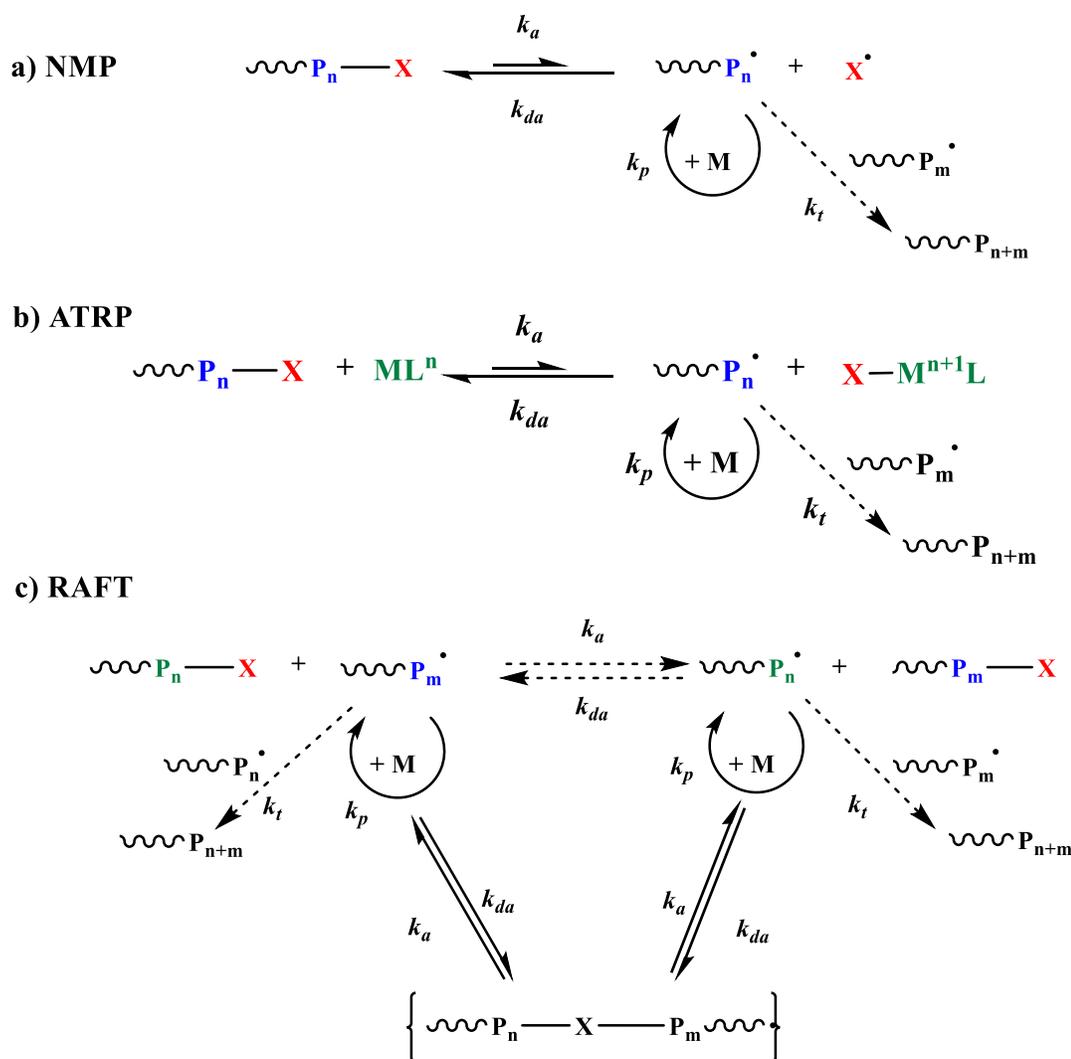
También es importante resaltar el papel del iniciador, que consiste en determinar el número de cadenas en crecimiento. Si se elige un iniciador con una estructura similar al de la cadena en crecimiento, se asegura que la tasa de iniciación sea comparable a la velocidad de propagación y si las reacciones de transferencia y terminación son insignificantes, entonces, el número de cadenas en crecimiento es constante e igual al número de moléculas

del iniciador. Existen varios iniciadores que pueden ser empleados, hay algunos que son multifuncionales y pueden inducir el crecimiento de la cadena polimérica en varias direcciones, su uso depende del polímero que se desee obtener [23].

1.5 Técnicas de polimerización radicalica controlada/viviente

Existen diferentes técnicas de CRP que han sido tema de investigación a partir de su descubrimiento en los años 90's [24-27]. Funcionan mediante mecanismos muy similares, siendo la principal diferencia entre ellas la forma en que se regula el equilibrio dinámico. Típicamente, hay un agente lábil (X en el esquema 1.3) que favorece el rápido intercambio entre especies activas y durmientes para generar el crecimiento controlado de las cadenas de polímero. Este equilibrio está dado por las constantes de velocidad de activación y desactivación, respectivamente k_a y k_d .

Las principales técnicas de RDRP son: polimerización mediada por nitróxidos (NMP *Nitroxide Mediated Polymerization*) [28], polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP *Atom Transfer Radical Polymerization*) [29], y polimerización por transferencia de cadena por fragmentación adición reversible (RAFT *Radical Adition Fragmentation Chain Transfer*) [30]; el desarrollo de estas técnicas se dio casi a la par entre los años 1995 y 1998. Los mecanismos correspondientes se presentan en el esquema 3.



Esquema 1.3. Mecanismos de las tres principales técnicas de CRP

Los mecanismos de NMP y ATRP se basan en reacciones de terminación reversible en las que interviene un macroradical en propagación y un radical estable (persistente). [31]. Básicamente, el radical estable sólo actúa como regulador de la reacción de propagación. Los radicales en crecimiento P_n^\bullet , son atrapados rápidamente en el proceso de desactivación por el radical estable (la especie X en el esquema 3a que es típicamente un nitróxido; o una especie organometálica en 3b M_nL).

Los radicales en crecimiento P_n^\bullet pueden propagarse, pero también terminar. Sin embargo, los radicales estables no pueden terminar entre sí, sino que sólo se cruzan (reversiblemente) con la especie en crecimiento. Esta secuencia de reacciones permite

proteger al macroradical de terminaciones bimoleculares irreversibles y mantener las cadenas poliméricas potencialmente activas para la repropagación [32].

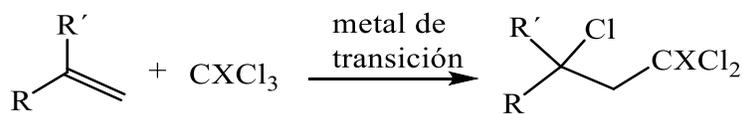
La técnica RAFT es mecanísticamente distinta a las dos primeras, ya que se utilizan compuestos de azufre (tioésteres) conocidos como agentes RAFT, y que actúan como agentes de transferencia de cadena y desempeñan el papel de la especie inactiva. Así, en las polimerizaciones controladas por este tipo de agentes, se actúa sobre una reacción de transferencia de cadena reversible que transforma los macroradicales en macro agentes. Esta reacción de transferencia se denomina proceso degenerativo por el hecho de que se involucra un intercambio de funcionalidad y la única distinción entre las especies en ambas partes del equilibrio es el peso molecular. [33]

En general, podría decirse que el atributo más importante de estas técnicas es su capacidad para producir polímeros con grupos terminales durmientes. Además, la funcionalidad puede colocarse en otros segmentos clave de la cadena de polímero (e.g. síntesis de macroiniciadores); estos grupos terminales durmientes se pueden activar para hacer crecer una segunda cadena de polímero a partir de ella, produciendo así copolímeros de bloque.

1.6 Fundamentos de polimerización radicalica por transferencia de átomo ATRP

La polimerización por ATRP es una de las técnicas de CRP más investigadas debido a la disponibilidad comercial de todos los reactivos necesarios, incluyendo los compuestos de metales de transición y ligantes, que en conjunto son usados como catalizadores; así como iniciadores de haluros de alquilo. Además, la polimerización por ATRP permite polimerizar una amplia gama de monómeros (vinílicos, acrílicos y metacrílicos) bajo una variedad de condiciones a diferencia de otras técnicas (i.e RAFT y NMP).

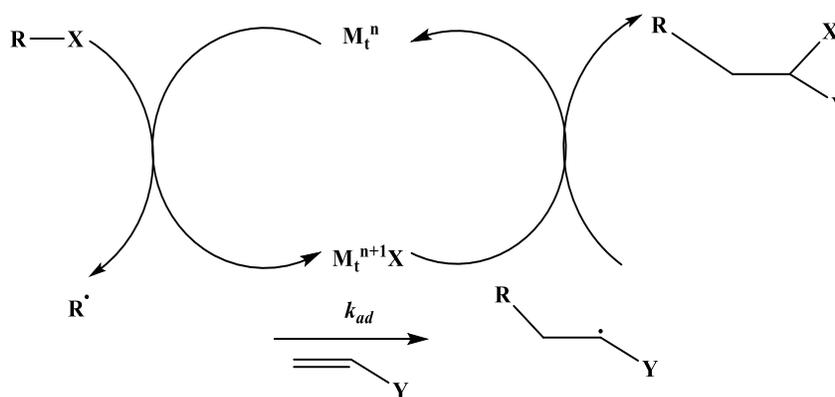
Esta técnica se deriva mecanísticamente de la reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA) [34], que a su vez es una modificación de la reacción de adición de Kharasch (Esquema 1.4).



Esquema 1.4. Reacción de Adición de Kharasch

La reacción de Kharasch [35] es una reacción que procede por radicales libres y consiste en la adición de compuestos halogenados CXCl_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) al doble enlace de un alqueno en presencia de iniciadores radicalarios convencionales o luz, catalizado por metales.

En cambio, en la reacción de ATRA se fija como objetivo la formación de aductos 1:1 de halogenuros de alquilo y alquenos. El mecanismo de esta reacción (Esquema 1.5) implica la transferencia de átomos de un halogenuro orgánico (R-X) a un complejo metálico (Mt^n) para formar la especie oxidada (Mt^{n+1}X) y el radical ($\text{R}\cdot$). A continuación, el radical ($\text{R}\cdot$) reacciona con una olefina ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-Y}$) formando la especie radical intermediaria $[\text{RCH}_2\text{CHY}]$. Finalmente, se da una nueva transferencia de átomo entre (Mt^{n+1}X) y $[\text{RCH}_2\text{CHY}]$ que da como resultado la obtención del producto $\text{R-CH}_2\text{CHY-X}$ y la reducción del metal de transición, completando el ciclo catalítico. De esta manera, si el enlace carbono-halógeno en el producto es sucesivamente activado por el metal de transición y además existe un exceso de monómero, entonces se puede dar un gran número de reacciones de adición por transferencia de átomo.



Esquema 1.5. Reacción de adición radicalica por transferencia de átomo (ATRA)

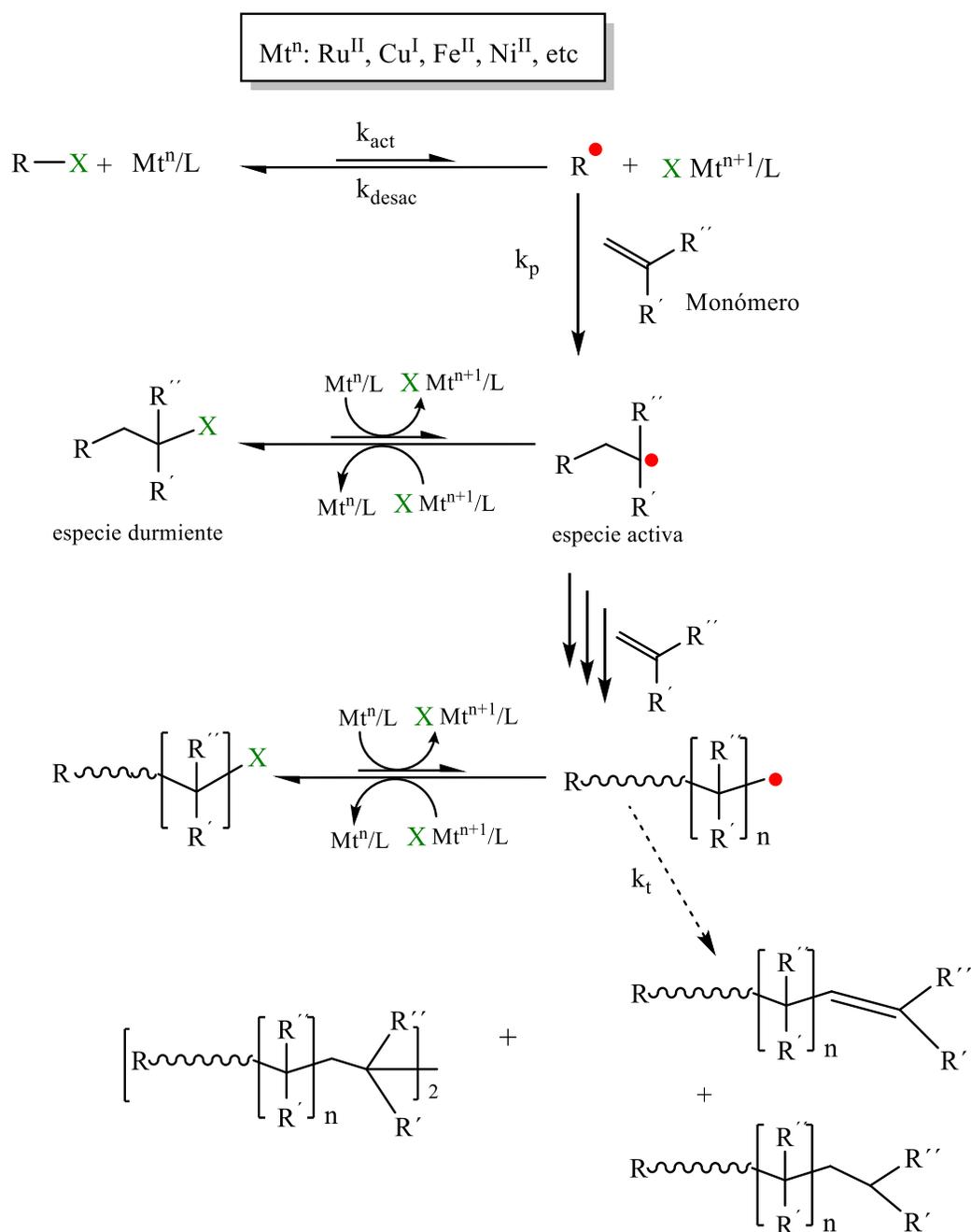
En 1995 Matyjaszewski [26] y Sawamoto [36] publicaron por separado los resultados de su investigación centrada en la reacción de Kharasch, para obtener el aducto a través de una reacción mediada por radicales y catalizada por complejos de cobre y rutenio, respectivamente. ATRP fue desarrollada mediante el diseño de un catalizador adecuado, usando un iniciador con una estructura apropiada, y ajustando las condiciones de polimerización, de tal modo que el peso molecular se incremente linealmente con la conversión y las dispersidades son típicas de un proceso viviente. [37]

Como un sistema multicomponente ATRP está compuesto por el monómero M, un iniciador que contiene un átomo de halógeno RX y un catalizador Mt^n (complejo de un metal de transición con ligantes adecuados). Algunas veces se utiliza de manera adicional un aditivo o cocatalizador [38], los cuales en su mayoría son alcóxidos de aluminio, agentes reductores o alquilaminas que contribuyen a mejorar el control de la polimerización. Además, otras condiciones como la temperatura y el disolvente también deben tomarse en cuenta para conseguir una polimerización exitosa.

1.6.1 Mecanismo de ATRP

Esta técnica tiene diferentes variantes [39], pero esencialmente el mecanismo de reacción implica la ruptura homolítica del enlace covalente del iniciador (R-X) a través de una reacción redox reversible catalizada por el complejo del metal de transición Mt^n/L ; dando como resultado un complejo de haluro metálico en un estado de oxidación más alto (XMt^{n+1}/L) y un radical ($R\cdot$). Este proceso ocurre de forma reversible con una rapidez constante de activación (k_{act}) y desactivación (k_{dact}); (Esquema 1.6). El radical $R\cdot$ puede entonces reaccionar con el halógeno del complejo metálico oxidado para regenerar R-X; o bien puede reaccionar con el monómero y propagarse (con una constante de velocidad de propagación k_p) generando especies radicalarias en crecimiento. Dichas especies se transforman nuevamente en especies latentes vía la abstracción del átomo de halógeno de la especie (XMt^{n+1}/L).

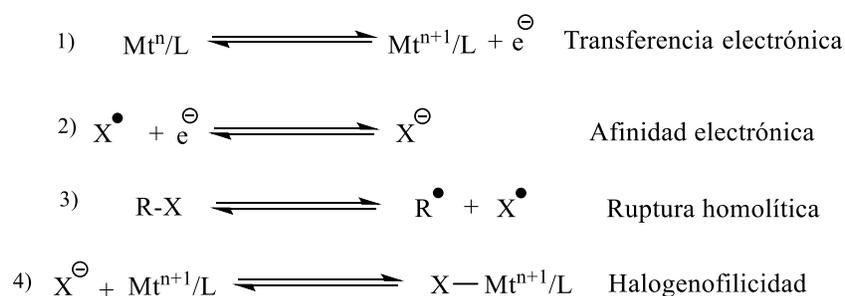
La transferencia del átomo procede principalmente a través de un proceso reversible de transferencia de electrones en la esfera interna. No obstante, además de este proceso, también puede ocurrir la transferencia electrónica de la esfera externa [40,41].



Esquema 1.6. Mecanismo general de polimerización por ATRP

Igualmente son posibles otras reacciones simultáneas como la terminación por acoplamiento o desproporción (con una constante de velocidad de terminación k_t); aunque se minimizan debido a que el equilibrio entre las especies durmientes y activas se encuentra desplazado hacia las especies durmientes, con lo cual se disminuye la concentración de radicales libres y proporciona concentraciones de radicales activos bajas. Esto permite el

crecimiento simultáneo de todas las cadenas de polímeros y también disminuye la terminación. La polimerización resultante tiene las características de un proceso controlado. Se han publicado numerosas referencias con evidencia de que ATRP opera a través de un proceso por radicales libres [42-44]. Matyjaszewski y colaboradores lograron detectar mediante EPR la formación de especies de $X-Cu^{II}$ en la polimerización de estireno con el sistema $CuBr_2/dNbipy$ [45]. La combinación de estos conocimientos ayudó a proponer un mecanismo detallado de ATRP mediado por complejos de cobre. Dicho mecanismo se presenta en el Esquema 1.7.



Esquema 1.7. Representación del equilibrio de transferencia de átomo en ATRP.

El esquema anterior indica que ATRP es un proceso basado en varias reacciones elementales que representan la interacción entre el complejo metálico y el halogenuro de alquilo [46]. Esta interacción se divide en dos partes: la primera involucra la afinidad electrónica (reducción del halógeno a un ion haluro), así como la ruptura homolítica del enlace carbono-halógeno (R-X) del iniciador (reacciones 2 y 3). La segunda parte se relaciona con la oxidación del complejo de metal de transición (potencial redox) y la asociación del ion haluro al complejo metálico en estado de oxidación superior (halogenofilicidad), representado en las reacciones 1 y 4. La evaluación de la actividad catalítica de un complejo dado en ATRP requiere que se determine experimentalmente el valor de K_{ATRP} ($K_{ATRP} = k_{act}/k_{desac}$); esta constante puede expresarse como una combinación de las cuatro reacciones reversibles (subequilibrios).

Se han polimerizado exitosamente por ATRP diversos monómeros que incluyen varios estirenos sustituidos [47], acrilatos [48], acrilonitrilo [49], metacrilatos [50-52], vinilpiridina [53], acetato de vinilo [54] y cloruro de vinilo [55]. No obstante, se presentan algunas dificultades cuando se polimerizan monómeros que contienen nitrógeno (monómeros de N-vinilo) así como ciertos dienos. Esto se debe al hecho de que las especies radicales generadas son altamente reactivas a causa de su naturaleza no conjugada (falta de estabilización por resonancia) y grupos laterales que son fuertes donadores de electrones, lo cual puede originar su participación en reacciones de transferencia o su interacción con el complejo.

Por otro lado, esta técnica ha sido mediada por una variedad de catalizadores que contienen metales como: Ti [56], Mo [57,58], Re [59], Fe [60-63], Os [64], Rh [65], Co [66], Ni [67, 68], Pd[69], Cu [70] y Ru [71,72]. Aunque los complejos de cobre con ligantes a base de nitrógeno han sido los más estudiados, además del bajo costo y los excelentes resultados obtenidos en el control de la polimerización de varios monómeros. A pesar de ello, el desarrollo de nuevos catalizadores más activos y versátiles permanece como un importante tema de investigación.

1.7 Complejos de metales de transición

Como se mencionó anteriormente, el éxito en una polimerización radicalaria por transferencia de átomo radica en la activación reversible de las especies activas y durmientes; inducido por un complejo de metal de transición donde el centro metálico experimenta reacciones de oxidación/reducción; lo que lo convierte en quizás el componente más importante del sistema.

Existen ciertos requisitos tanto para el metal como para el ligante para que un complejo de metal de transición sea un catalizador eficiente en ATRP. Con respecto al metal, hay cuatro requisitos elementales a saber: a) el centro metálico debe tener al menos dos estados de oxidación fácilmente accesibles separados por un electrón. b) debe poseer una cierta afinidad hacia el halógeno. c) la esfera de coordinación alrededor del metal debe ser expansible tras la oxidación para acomodar el halógeno y, d) los ligantes y el halógeno

deben acomplejar al metal con fuerza relativamente alta. Sin embargo, la selección del metal central a veces está definida por el tipo de aplicación del producto final, como por ejemplo los catalizadores a base de hierro para bioaplicaciones debido a la biocompatibilidad, etc.

Con relación al ligante, el diseño de la molécula debe proporcionar la solubilidad del catalizador y ayudar a ajustar el equilibrio de transferencia de átomos permitiendo la extracción o la donación del electrón. El diseño de ligantes empleados en catalizadores de ATRP permite mejorar la actividad catalítica del complejo, su capacidad de control, tolerancia a monómeros funcionales y eliminación o reciclaje del catalizador. Por ejemplo, se considera que la actividad catalítica del complejo se incrementa cuando se reduce el potencial redox del mismo [73, 74].

1.8 Complejos de rutenio

El rutenio es un metal de transición de la segunda serie, cuyos estados de oxidación más comunes son II (d^6) y III (d^5), aunque también se conocen estados de oxidación mayores. Los complejos de rutenio pueden adoptar varias geometrías de coordinación. En el caso de los complejos de Ru (II) usualmente tienen seis sitios de coordinación y presentan geometrías trigonal bipyramidal y octaédrica. Por otro lado, los complejos de Ru (III) generalmente presentan geometrías octaédricas.

Por consiguiente, los catalizadores a base de rutenio se caracterizan por tener una extensa gama de parámetros de diseño; además de una alta tolerancia a grupos funcionales. Presentan una gran capacidad de espacio de coordinación y una variedad de ligantes que pueden coordinarse. Otras características importantes de dichos complejos incluyen su capacidad de transferencia de electrones, alta acidez (ácidos de Lewis) y bajos potenciales redox [75]. Posiblemente estas ventajas pueden superar las potenciales desventajas; como son el mayor costo en comparación con otros metales y la dificultad ocasional para eliminar los residuos metálicos del producto. La evolución de los catalizadores de rutenio empleados en ATRP se resume en el Esquema 1.8.

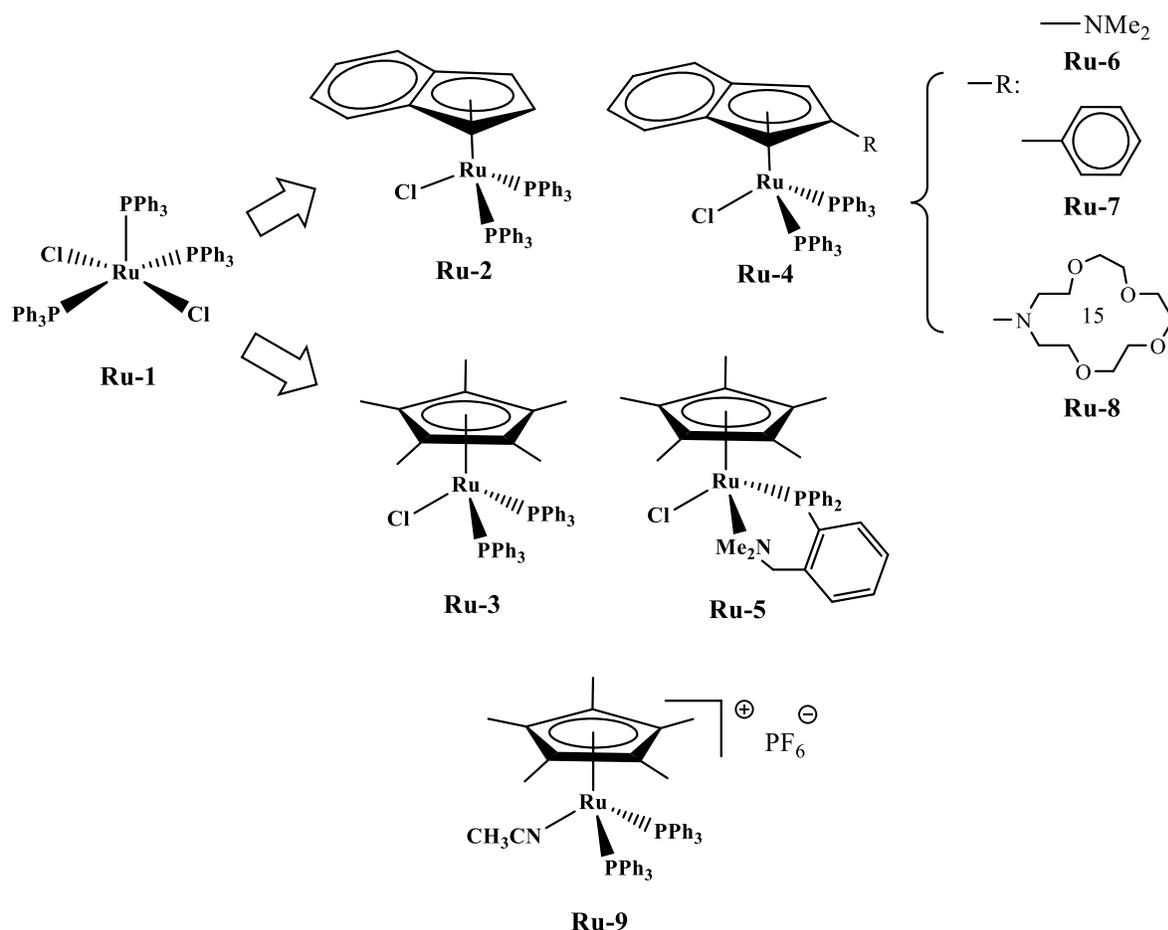
La primera generación de complejos de rutenio utilizados para la polimerización radicalaria catalizada por metales de transición, fue reportada por el grupo de Sawamoto et

al. en 1995 [37, 76]. La polimerización de metacrilato de metilo (MMA) fue mediada por el complejo diclorado $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**Ru-1**) utilizando CCl_4 como iniciador y $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ (ODBP = 2,6-di-ter-butilfenoxi) como aditivo en tolueno a 60 °C. La polimerización se realizó a una concentración constante de: $[\text{MMA}]_0 = 2.0 \text{ M}$, $[\text{CCl}_4]_0 = 20 \text{ mM}$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{MeAl}(\text{ODBP})_2]_0 = 40 \text{ mM}$, lo cual da la relación molar: 200/2/1/4. El peso molecular del polímero obtenido aumentó linealmente con la conversión del monómero y se obtuvieron distribuciones de peso molecular (MWD) con dispersidades bajas ($\bar{D} \sim 1.3$); sin embargo, se desvió del comportamiento teórico a altas conversiones, además no se observó polimerización en ausencia del aditivo (ácido de Lewis). Por consiguiente, el rendimiento del catalizador estaba un poco lejos de ser satisfactorio en términos de la MWD de los polímeros obtenidos. Además, su uso en el control de la polimerización de acrilatos y estireno fue moderado.

La segunda generación de catalizadores está conformada por los complejos de tipo medio-sándwich que incorporan ligantes indenilo ($\text{Ind} = \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$), (**Ru-2**) [77,78] y pentametilciclopentadienilo ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$) (**Ru-3**) [79], capaces de donar densidad electrónica al metal, lo cual condujo a un extraordinario aumento en la actividad catalítica con 0.25% y 0.1% mol de catalizador respectivamente. Los polímeros obtenidos con ambos catalizadores tuvieron alto peso molecular ($M_n > 10^5$) y MWD con dispersidades estrechas ($\bar{D} \sim 1.10$). Especialmente el complejo con Cp^* , mostró actividad catalítica para la polimerización de tres monómeros fundamentales (MMA, MA y St) en condiciones casi idénticas. No obstante, las polimerizaciones alcanzaron el 90% de conversión en un tiempo superior a 100 horas. En consecuencia, el desarrollo reciente de los catalizadores de rutenio ha sido dominado por estas dos familias [80]. Por ejemplo, las actividades catalíticas se mejoraron aún más mediante la introducción de grupos donadores de electrones (**Ru-4**) o ligantes quelatos hemilábiles (**Ru-5**) [81].

En la estructura del complejo (**Ru-4**) se introdujo un grupo electrón-donador como el dimetilamino en el anillo del indienilo, dando origen al complejo (**Ru-6**) [82], el cual indujo una polimerización más rápida del metacrilato de metilo (90%, 30 h) con ayuda de un cocatalizador ($\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ ó $n\text{-BunNH}_3$) en comparación con (**Ru-2**) bajo las mismas condiciones (tolueno, 80°C, 0.1 % mol Ru). La alta actividad se atribuye al potencial redox

más bajo de **(Ru-6)** comparado con **(Ru-2)** ($E_{1/2} = 0.42$ vs 0.55 V vs Ag/AgCl) [81]. Por otro lado, los complejos basados en Cp*, compuestos por ligantes bidentados hemilábiles **(Ru-5)**, también lograron la polimerización de MMA para obtener polímeros con MWD estrechas y sin el uso de aditivos; sin embargo, el catalizador perdió su actividad durante la reacción, lo que sugiere una descomposición lenta del mismo durante el ciclo catalítico debido a la débil coordinación del nitrógeno al rutenio [83]. Resultados similares fueron obtenidos por la introducción de grupos como el fenilo **(Ru-7)** y aza-corona **(Ru-8)** [80].



Esquema 1.8. Generaciones de complejos de rutenio empleados en ATRP.

Recientemente, el grupo de Sawamoto informó acerca de un nuevo complejo catiónico que integra un ligante lábil de MeCN **(Ru-9)** [84]. Este compuesto resultó ser un catalizador mucho más eficaz en la polimerización de metacrilatos y acrilatos en comparación con sus precursores neutros, ya que fue posible obtener conversiones altas en

menor tiempo (80%, 15 h, $M_w/M_n \leq 1.10$) actuando sin aditivos, además, su actividad podría ser ajustada por el contraión.

1.9 Complejos ciclometalados de rutenio

Durante los últimos años el grupo de Alexandrova y colaboradores, ha trabajado con el uso de nuevos complejos ciclometalados de rutenio (II) para la polimerización radicalaria controlada/viviente de monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos [85-87]. Dichos complejos, catiónicos en su mayoría, demostraron tener una alta actividad catalítica en la polimerización de monómeros hidrofóbicos e hidrofílicos (Esquema 1.9).

Estos complejos, a diferencia de los que se han utilizado tradicionalmente en ATRP, no contienen ligantes cloruro o fosfinas. Se encuentran conformados por una combinación de ligantes fuertemente coordinantes y ligantes lábiles [88], lo cual facilita la formación *in situ* del catalizador altamente activo a partir de un precursor estable. Estos compuestos están estabilizados por quelación, formando enlaces carbono-metal tipo σ que permite tener compuestos más robustos, incrementando la densidad electrónica del centro metálico. Son estables en estado sólido y pueden ser almacenados sin precauciones extremas.

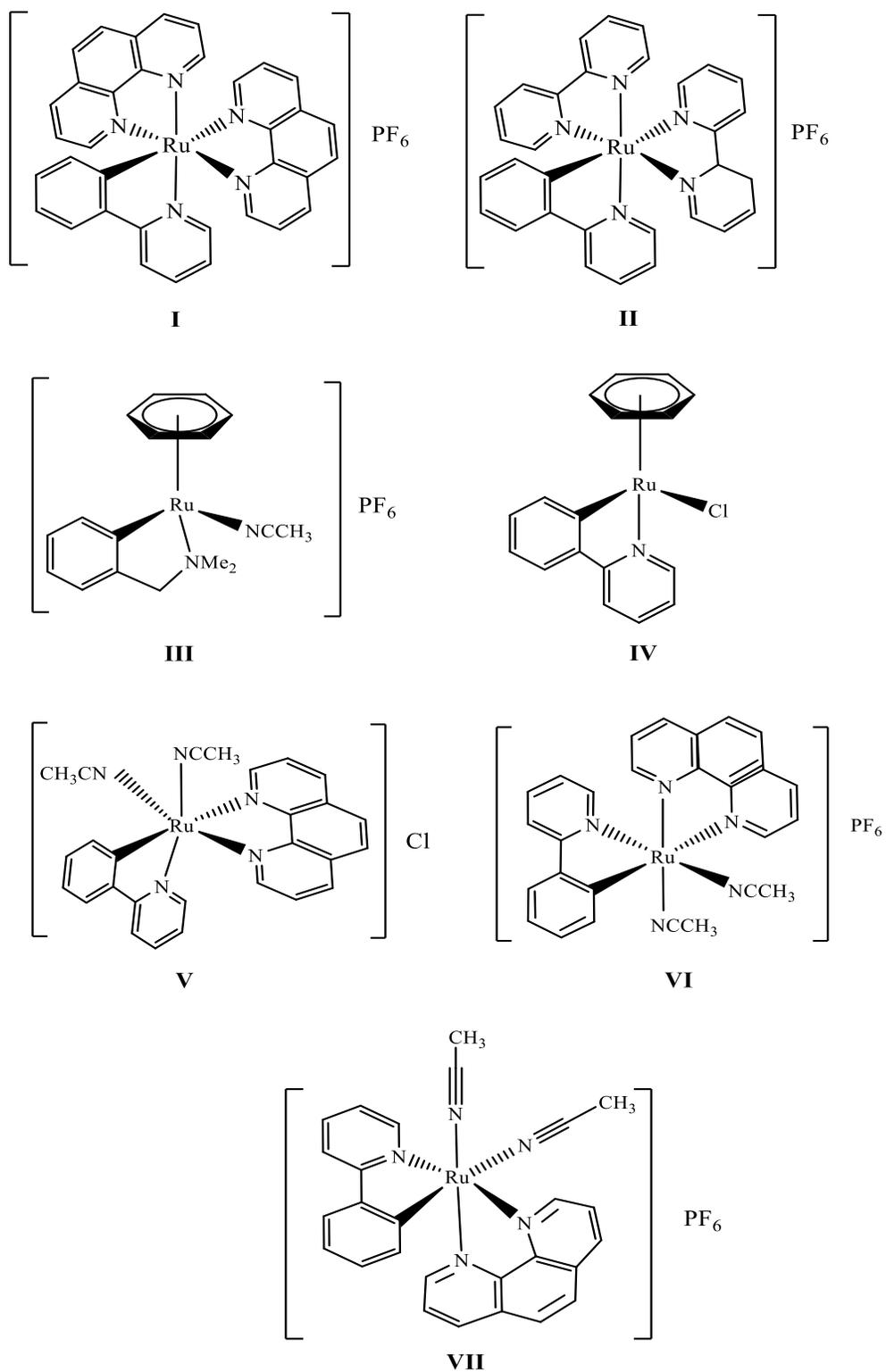
Por ejemplo, los complejos **I** y **II** se emplearon en la CRP de estireno y fueron capaces de catalizar la reacción con un buen control sobre el peso molecular y se obtuvieron dispersidades bajas aun sin el uso de ningún aditivo [14]; además, con el complejo **I** también se intentó la polimerización de metacrilato de metilo, aunque el principal inconveniente fue la baja solubilidad del complejo en el monómero a menos de 100 °C, por lo cual el control no fue muy bueno, ya que se obtuvieron pesos moleculares muy por encima del teórico.

Por otro lado; se llevó a cabo la polimerización de acetato de vinilo con los complejos **III** y **IV**; ambos fueron capaces de promover la polimerización consiguiéndose buen control en los pesos moleculares, aunque el complejo catiónico fue más activo que el neutro [86].

La naturaleza iónica de estos nuevos complejos les otorga una notable solubilidad en disolventes próticos, lo cual representa una ventaja para la polimerización de

monómeros hidrofílicos; al cambiar el contraión en el complejo **V** fue posible la polimerización de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) [85].

Finalmente el complejo **VI**: *cis*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ demostró el mejor comportamiento catalítico hasta ahora; fue posible mediar la polimerización de St, MMA y AB mediante irradiación con luz visible y activación térmica. Los pesos moleculares crecieron con la conversión y la dispersidad fue relativamente estrecha para MMA y St. No obstante, la polimerización de AB no fue tan bien controlada, ya que desde etapas tempranas de la reacción se obtuvieron conversiones altas y elevados pesos moleculares. En el mecanismo de polimerización mediado por este complejo, se propuso la descoordinación del acetonitrilo que se encuentra en posición *trans* a la 2-fenilpiridina, generando un intermediario reactivo de 16 electrones con un sitio vacante, donde puede coordinarse el halogenuro proveniente del iniciador, y de esta manera dar paso a la reacción de polimerización [16].



Esquema 1.9. Complejos ciclometalados de Ru (II)

Recientemente fue reportado que el complejo **VI**: *cis*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ puede ser isomerizado a su isómero *trans*, mediante la adición de 0.1 equivalentes de MeCN en 1,1'-dicloroetano a temperatura de reflujo durante 2 o 3 días, obteniéndose el complejo **VII**: *trans*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆.

En dicho isómero, uno de los acetonitrilos se encuentra en posición *trans* al átomo de carbono enlazado al rutenio, por lo cual se encuentra bajo una fuerte influencia *trans* y por consiguiente, la distancia de enlace Ru-N incrementa llegando a 2.145 Å (las distancias de enlace Ru-N para los acetonitrilos en el complejo *cis* son 1.989 y 2.002 Å) [17]. Este incremento en la distancia de enlace hace suponer que la descoordinación del acetonitrilo se llevará a cabo más fácilmente en comparación con el isómero *cis*. Cabe destacar que el isómero *trans* nunca ha sido probado para mediar reacciones de polimerización, por lo cual resulta ser muy atractivo en el estudio de la polimerización radicalaria controlada/viviente de los monómeros que han sido polimerizados empleando el isómero *cis*.

1.10 Copolímeros

La copolimerización de dos o más monómeros da lugar a la enorme versatilidad de propiedades de los polímeros sintéticos. Las propiedades únicas de cada copolímero son el resultado de sus variables estructurales: composición, distribución de peso molecular, (lineal, ramificado, dendrimérico, entrecruzado), tacticidad (atáctico, isotáctico), etc. Estos materiales son empleados como el componente principal en numerosos productos comerciales, por ejemplo: elastómeros, termoplásticos, adhesivos, dispositivos médicos, tensoactivos, etc. [89].

Con respecto a la secuencia de los monómeros en la cadena de polímero, los copolímeros se clasifican en: copolímeros estadísticos (o aleatorios), copolímeros alternantes, copolímeros de injerto y copolímeros en bloque. Entre la amplia variedad de arquitecturas poliméricas, los copolímeros en bloque son los más interesantes, ya que, a diferencia de otros copolímeros, estos mantienen muchas de las características físicas de sus correspondientes homopolímeros.

En los copolímeros en bloque, los monómeros (A, B) están organizados en segmentos o bloques distintos y se clasifican por el número de bloques que contiene cada

molécula de polímero (di, tri y multibloques) y la forma en la que están dispuestos. En la Figura 1.3 se muestran esquemáticamente algunas estructuras de copolímeros en bloque, tales como: dibloque lineal (AB), tribloque (ABA), copolímeros multibloque o segmentados A_nB_m , y dibloques tipo estrella (AB)₃. Cuando se agrega un tercer monómero, pueden prepararse tribloques lineales ABC, ACB y BAC, y también estrellas de tres brazos.

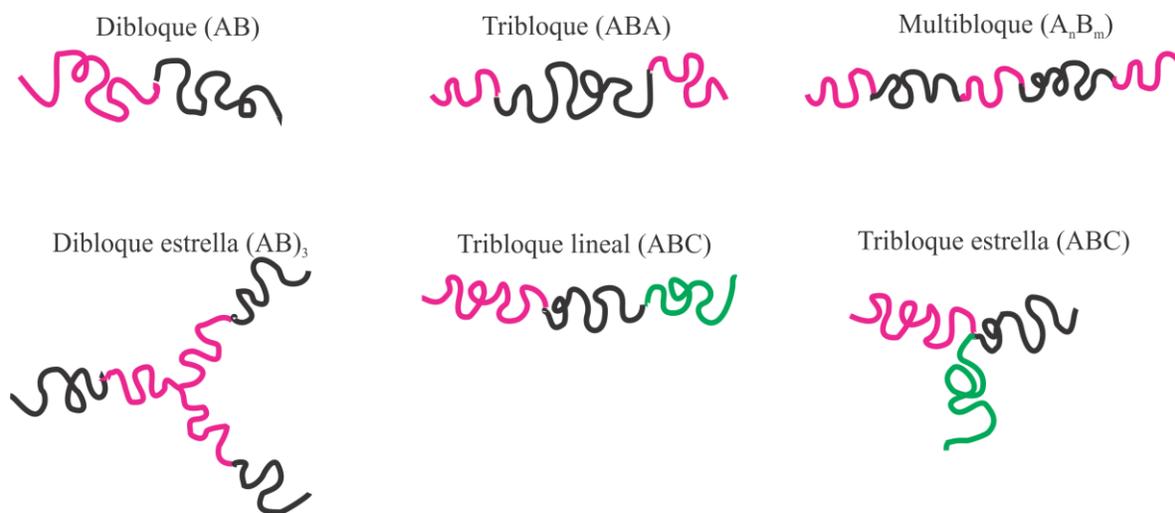


Figura 1.3. Ejemplos de estructuras de copolímeros en bloque.

1.10.1 Copolímeros en bloque por CRP

Los copolímeros en bloques se pueden preparar a través de las distintas técnicas de polimerización radicalica/controlada siguiendo dos estrategias: la primera consiste en la adición secuencial de monómero al medio de reacción cuando el primer monómero se ha polimerizado casi por completo; y la segunda mediante el uso de un macroiniciador mono o bifuncional, el cual es aislado y empleado para la polimerización del segundo monómero.

Usualmente, para el método de adición secuencial la máxima conversión del primer monómero es del 90%, ya que a medida que disminuye la concentración de monómero aumentan las reacciones de terminación bimolecular, lo cual daría como resultado la pérdida de cadenas funcionalizadas y, por lo tanto, una disminución de la capacidad de propagación cuando se agrega el segundo monómero. Por consiguiente, este método tiene

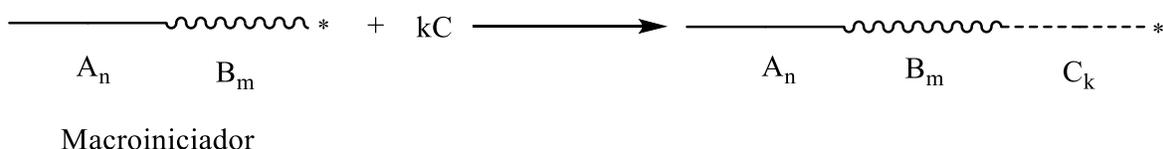
la desventaja de que la propagación del segundo monómero implica una mezcla de este más el primer monómero sin reaccionar, por lo que el producto final sería un copolímero en bloque con una zona de transición con una deriva de composición entre los dos bloques en lugar de bloques puros de homopolímeros [90].

De forma similar, el método del macroiniciador (Esquema 1.10) requiere detener la reacción antes de la conversión completa del monómero, de modo que haya una pérdida mínima de grupos funcionales para la consiguiente reiniciación.



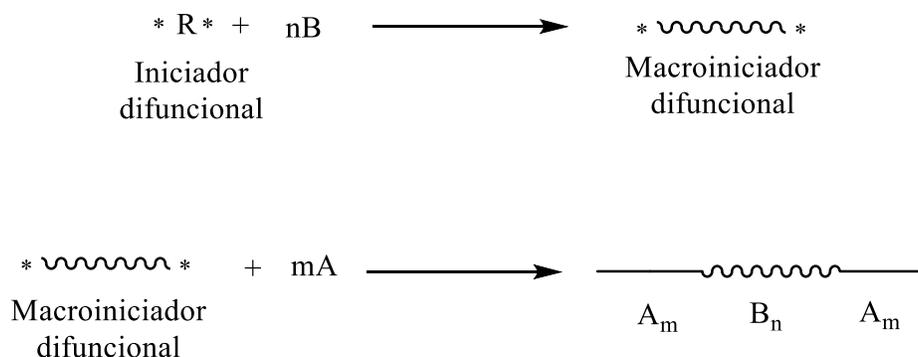
Esquema 1.10. Representación método del macroiniciador

De esta forma, se pueden preparar copolímeros con bloques puros de tipo AB. Además, la naturaleza de los mecanismos de CRP permiten la funcionalización final específica y la adición de otro monómero (C) para preparar un copolímero tri bloque de tipo ABC (Esquema 1.11)



Esquema 1.11. Síntesis del tribloque

Otra ruta implica el uso de un iniciador difuncional para la preparación de copolímeros en tribloque simétricos de tipo ABA (esquema 1.12). En esta metodología, un compuesto que posee dos sitios iniciadores se utiliza en primer lugar en la formación del bloque central, seguido de la polimerización del segundo monómero para sintetizar el primer y el tercer bloque. Esto permite la preparación del copolímero ABA en dos pasos.



Esquema 1.12. Iniciador difuncional

No obstante, deben considerarse dos criterios fundamentales para la obtención de copolímeros en bloque bien definidos: el primero es que las cadenas del primer bloque estén completamente funcionalizadas.

El segundo criterio, es la eficiencia de la reacción de propagación cruzada en relación a la reacción de propagación del segundo monómero, es decir, el monómero más activo debe polimerizarse primero, de esta forma la iniciación del segundo monómero debe ser más rápida que su propagación. Dicho orden de adición es muy importante para la preparación eficiente de copolímeros en bloque, lo cual es válido para cualquiera de los mecanismos de polimerización controlada.

1.10.2 Copolímeros en bloque vía ARTP

De las diversas técnicas de CRP, ATRP parece ser la más versátil; permite la fácil preparación de copolímeros di-, tri- o multi-bloque, así como polímeros en estrella e injerto para lo cual se utilizan iniciadores bi- o multifuncionales.

Los primeros reportes de copolímeros dibloque sintetizados por ATRP fueron hechos por Matyjaszewski empleando catalizadores de cobre para la obtención de poli(acrilato de metilo)-b-poliestireno y poliestireno-b-poli(acrilato de metilo), así como copolímeros entre metilmetacrilato, butilacrilato y metilacrilato [91, 92]. Desde entonces, se han documentado numerosos copolímeros di y tribloque.

Como se mencionó anteriormente, la preparación de copolímeros en bloque con monómeros de distintas reactividades requiere que los monómeros sean adicionados en una secuencia específica. Por ejemplo, para producir un copolímero en bloque AB la secuencia

de adición no es tan significativa si los dos monómeros pertenecen a la misma familia (acrilatos, metacrilatos, estireno), por que las constantes de equilibrio (para la activación) de cada par de monómeros tienen aproximadamente el mismo valor.

Sin embargo, la situación es muy diferente para los pares de monómeros de diferentes familias; la adición de A o B depende de la reactividad del extremo de la cadena -AX hacia el monómero B, en comparación con la reactividad del extremo de la cadena -XB hacia el monómero A. Los extremos de cadena de los monómeros con grandes constantes de equilibrio pueden iniciar la polimerización de monómeros con constantes de equilibrio más bajas; por lo tanto, la propagación cruzada es eficiente.

No obstante, si por alguna razón se requiere hacer una extensión de cadena con un monómero que tiene una constante más alta que el extremo de cadena del primer bloque, habrá una activación muy lenta de los extremos de cadena y no todas van a empezar a crecer al mismo tiempo; cuando una cadena se active inmediatamente va a empezar a polimerizar el segundo monómero, lo que da como resultado una conversión considerable del segundo monómero antes de que todos los extremos de la cadena se activen, lo que conduce a una disparidad incrementada en la longitud del segundo bloque [93].

Existe un orden bien establecido para polimerizaciones catalizadas por complejos de Cu y es como sigue: metacrilatos > estireno-acrilatos. Lo anterior significa que las cadenas de PMMA pueden extenderse con St y no viceversa, a menos que el método de intercambio de halógeno se use para mejorar la propagación cruzada [94]. Por otro lado, los copolímeros en bloque de estireno-acrilato pueden sintetizarse con cualquiera de los monómeros como primer bloque debido a que las constantes de equilibrio para los extremos de cadena de acrilato y estireno son similares. Con esta técnica es posible obtener una amplia variedad de copolímeros en bloque preparados a partir de metacrilatos, acrilatos y estirenos, así como combinaciones de monómeros dentro de la misma familia o entre diferentes familias monoméricas.

1.11 Copolímeros en bloque de metacrilatos.

Los copolímeros en bloque basados en metacrilatos como primer bloque han sido preparados con catalizadores de rutenio, cobre y níquel [95-97]. Entre los catalizadores de rutenio que se han empleado son del tipo **Ru-2** [Ru(Ind)Cl(PPh₃)₂], con un iniciador que contiene cloro y n-Bu₃N como aditivo. Esta combinación resultó bastante efectiva para la copolimerización en bloque tipo AB y ABA mediante el método de adición secuencial de MMA y dodecil metacrilato (DMA), obteniendo copolímeros con dispersidades estrechas (\bar{D} =1.1-1.2) y alto peso molecular (M_n = 20 000-500 000).

La obtención del tribloque ABA (MMA-DMA-MMA) se logró a partir de la polimerización del primer bloque con un iniciador bifuncional seguido de la adición directa del segundo monómero con el mismo catalizador de rutenio terminal [98].

1.12 Copolímeros en bloque de acrilatos.

Los copolímeros en bloque a partir de acrilatos con acrilatos/estireno han sido eficientemente preparados con catalizadores de CuBr/PMDETA y un macroiniciador de poli(BA) con bromo como grupo terminal [99]. Como se mencionó previamente, los macroiniciadores de acrilato funcionalizados con bromo son eficientes para la propagación cruzada de estireno, pero no para metacrilatos; para ello se requiere una reacción de intercambio de halógeno.

Por otro lado, los catalizadores de hierro también han sido empleados para producir copolímeros en bloque de acrilatos. El complejo FeCpI (CO)₂ junto con poli (BA) como macroiniciador indujo la copolimerización con estireno mediante el método de adición secuencial, obteniendo un copolímero con M_n = 28200 y \bar{D} =1.22 en 90 h [100].

1.13 Copolímeros en bloque de estireno.

Los copolímeros en bloque con acrilatos y metacrilatos a partir de estireno se han sintetizado con catalizadores de cobre [101] o hierro [102] y macroiniciadores de poli(St) con bromo. La preparación de copolímeros de estireno y metacrilatos requiere el intercambio de halógeno terminal para la copolimerización eficiente.

Por otro lado, se han sintetizado tri bloques del tipo ABA con los catalizadores de rutenio (**Ru-1**) [$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$] y (**Ru-3**) [$\text{RuCp}^*\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$] y un macroiniciador difuncional. El tri bloque con St y EGMA ((etilenglicol) metil éter metacrilato) St-PEGMA-St se obtuvo polimerizando primero EGMA empleando (**Ru-1**) y PhCOCHCl_2 en tolueno a 80°C . Este polímero se usó como macroiniciador para la polimerización de estireno usando (**Ru-3**) en tolueno a 100°C . El producto final con distintas composiciones de cada bloque fue diseñado como potencial electrolito polimérico en la obtención de baterías de litio [103].

1.14 Copolímeros tribloque

La síntesis de copolímeros tribloque conteniendo tres diferentes monómeros fue lograda por la adición secuencial de monómero. Matyjaszewski et al. [104] reportaron la síntesis del tribloque PtBA-b-PS-b-PMA usando este método. El t-butil acrilato fue polimerizado primero usando metil-2-bromopropionato como iniciador y CuBr, seguido por la adición de estireno y metilacrilato. Después de cada adición el producto fue purificado, dando especial atención a la completa eliminación del monómero remanente; esto es esencial debido a que cada polimerización se lleva hasta 90% de conversión con el fin de minimizar reacciones secundarias. El copolímero obtenido tuvo un peso molecular de $M_n = 24\,800$ y $\text{Đ} = 1.1$.

A manera de resumen, se puede decir que existen metodologías con reglas establecidas para la síntesis de copolímeros en bloques vía ATRP mediada por complejos de cobre. Sin embargo, en ATRP catalizada por complejos de Ru, las reglas son menos claras y el orden de adición de monómeros no está establecido, particularmente cuando no se implica ningún aditivo en las polimerizaciones. Por lo cual, esta investigación está fundamentalmente enfocada en el desarrollo de un nuevo sistema catalítico que permita la polimerización radicalaria controlada de tres monómeros hidrofóbicos representativos, St, MMA y AB, así como en el estudio de la obtención de copolímeros en bloques con base en ellos.

CAPÍTULO 2

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Objetivos de esta investigación

Con base en lo anterior se plantean como principales objetivos de esta investigación lo siguiente.

2.1 Objetivo general

Sintetizar copolímeros en bloque (dí y tribloque) empleando monómeros vinílicos (St, MMA y AB) vía polimerización radicalica controlada, en presencia de los complejos ciclometalados *cis*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ y *trans*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆

2.2 Objetivos particulares

1. Investigar las condiciones de reacción que permitan mejorar el control de la polimerización por ATRP catalizada por el complejo *cis*-[Ru(o-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ para monómeros estireno, butil acrilato y metacrilato de metilo.
2. Investigar la polimerización por ATRP catalizada por el complejo *trans*- [Ru (o-C₆H₄-2-py) (phen) (MeCN) ₂]PF₆ para monómero estireno, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.
3. Comparar las cinéticas de polimerización con los complejos *cis* (I) y *trans* (II).
4. Llevar a cabo un estudio de grupos terminales y extensión de cadena para confirmar el carácter viviente del proceso.
5. Evaluar la síntesis de copolímeros en dibloque AB y tribloque ABC por ATRP catalizada por los complejos *cis*- y *trans*- [Ru(o-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ empleando los monómeros estireno, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

2.3 Hipótesis

Será posible encontrar las condiciones de reacción óptimas para llevar a cabo la polimerización radicalaria controlada mediada por los complejos ciclotmetalados isoméricos *cis* y *trans* $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ de tres monómeros vinílicos representativos: estireno (St), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (AB).

Será posible sintetizar varios copolímeros en bloque con base en estos monómeros, via ATRP mediada por los complejos *cis* y *trans*, variando la secuencia de adición de monómeros.

Ambos complejos están formados por ligandos bidentados fuertemente unidos y ligandos lábiles. Sin embargo, se espera que el complejo *trans* promueva polimerizaciones bajo condiciones de reacción más suaves, debido al efecto *trans*; además de contribuir a mejorar el control en las polimerizaciones en comparación con su homólogo *cis*.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

3.1 Reactivos.

Todos los reactivos empleados tanto en la síntesis de los complejos organometálicos como en la síntesis de los polímeros fueron adquiridos de Aldrich Chem. Co. Para la síntesis de los complejos los principales reactivos empleados son; tricloruro de rutenio trihidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (99%), 1,4-ciclohexadieno (97%), etanol (99%), 2-fenilpiridina (98%), hexafluorofosfato de potasio (98%), hidróxido de sodio (99%), 1,10-fenantrolina (99%).

Los monómeros usados para la síntesis de polímeros fueron: estireno 99% (St), metacrilato de metilo 99% (MMA) y acrilato de butilo (AB), así como 2-bromoisobutirato de etilo (EBiB, 98%) como iniciador.

Los disolventes: diclorometano, 1,2-dicloroetano anhidro (99.8%), acetonitrilo (anhídrido 99.9%), éter (anhídrido 99.9%), *N,N'*-dimetilformamida (99.9%) y tetrahidrofurano son grado HPLC; los demás disolventes empleados tales como acetona, etanol, tolueno y 2-butanona (MEK) son grado analítico.

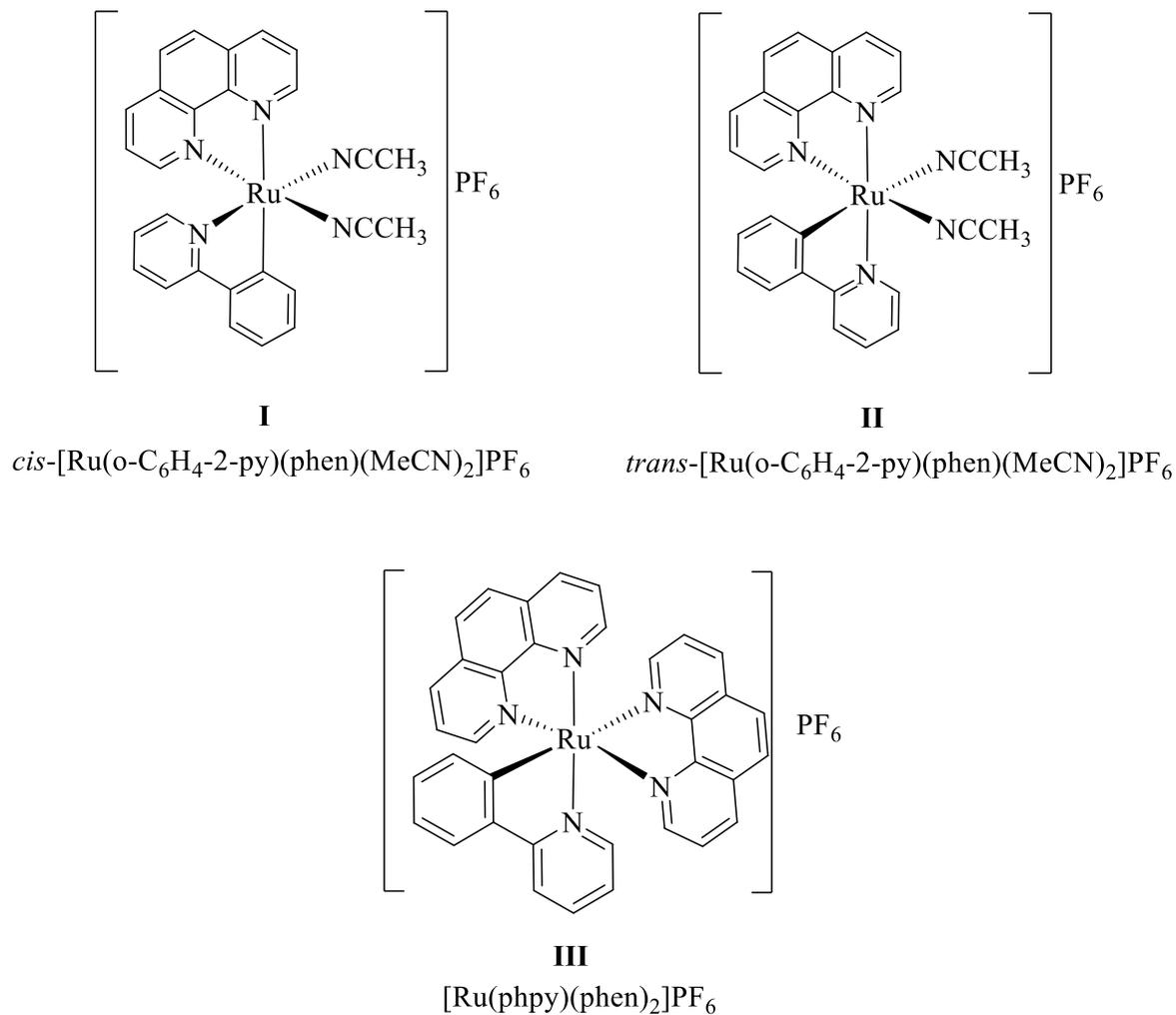
3.2 Purificación de reactivos.

Los disolventes como tolueno y 2-butanona se secaron pasándolos a través de una columna de alúmina, posteriormente fueron almacenados en recipientes de 100 ml con tapa hermética y conteniendo malla molecular.

Con respecto a los monómeros, antes de su uso fueron lavados tres veces con una solución de NaOH al 5%, se dejaron secar en un recipiente con sulfato de potasio durante toda una noche y posteriormente fueron destilados a presión reducida para ser almacenados en frascos de 30 ml con tapa hermética bajo atmósfera inerte y en refrigeración. Todos los demás reactivos fueron utilizados tal y como se recibieron del proveedor.

3.3. Síntesis de los complejos ciclometalados de rutenio (II).

La síntesis de los complejos empleados (**I**, **II** y **III**) se llevó a cabo como se reporta en la literatura. [11,12, 17]



Esquema 3.3 Complejos de rutenio (II).

3.4. Síntesis de polímeros empleando los complejos de Ru (II) I, II y III

3.4.1 Homopolimerización

Las reacciones de polimerización fueron realizadas a diferentes temperaturas con los complejos I, II y III, así como distintos disolventes (tolueno, 2-butanona, ciclohexanona); la mayoría de las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en solución (monómero/disolvente 50% v/v) bajo atmosfera de argón y empleando EBiB como iniciador. La relación molar inicial fue de $[\text{monómero}]_0 / [\text{Ru}^{\text{II}}]_0 / [\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$ ó $400/1/1$ (0.5 y 0.24% mol de Ru respectivamente). También se hicieron experimentos mezclando los catalizadores I y III con las siguientes relaciones molares: $[\text{monómero}]_0 / [\text{Ru}^{\text{II}}]_0 = 200/0.8-0.2$ y $200/0.9-0.1$. Todas las mezclas se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente durante 20 minutos con el fin de disolver completamente el complejo en el respectivo disolvente; posteriormente con el uso de una jeringa se toma una muestra cero como referencia para monitorear el avance de la reacción mediante cromatografía de gases y finalmente se adiciona el iniciador.

3.4.2 Polimerización de estireno.

En un tubo de Schlenk de 25 ml equipado con un agitador magnético bajo flujo constante de argón se agregó la cantidad correspondiente del complejo I o II (0.057g, 0.0871 mmol complejos I y II). Para los experimentos con la mezcla de catalizadores (mezcla 80-20) I y III se colocaron las siguientes cantidades: I (46 mg, 0.0696 mmol) y III (13.2 mg, 0.0174mmol). Posteriormente fueron adicionados 2 mL (17 mmol) de estireno y 0.2 mL de n-decano como estándar interno. La mezcla fue desoxigenada realizando tres ciclos de congelamiento y vacío (este procedimiento se llevó a cabo de igual forma para todas las reacciones); se burbujeo con argón durante 5 minutos y se colocó en un baño de aceite a 100°C. Por último, con una jeringa se adicionaron 13 μL de EBiB (0.0869 mmol).

Se toman muestras de aproximadamente 0.5 mL a distintos intervalos de tiempo a través de una jeringa previamente purgada con argón. Dichas muestras se dividen en 2 fracciones, la primera (0.1 mL) se diluye en THF y se emplea para monitorear el progreso

de la reacción mediante CG. La segunda fracción (0.4 mL) se usa para caracterizar el polímero por GPC.

3.4.3 Polimerización de metacrilato de metilo.

La polimerización de metacrilato de metilo fue realizada como sigue: en un tubo de Schlenk de 25 mL bajo flujo constante de argón, se agregó la cantidad correspondiente del complejo I o II (0.062 g, 0.09 mmol complejos I y II). Para los experimentos con la mezcla de catalizadores (mezcla 90-10) I y III se colocaron las siguientes cantidades: I (55 mg, 0.080 mmol) y III (7.1 mg, 9.34×10^{-3} mmol). Posteriormente, fueron adicionados 2 mL (18.77 mmol) de metacrilato de metilo, 0.2 mL de n-decano y 2 mL de tolueno. Finalmente, la mezcla fue desoxigenada realizando tres ciclos de congelamiento y vacío; se burbujeó con argón durante 5 minutos y se colocó en un baño de aceite a 80°C. Con una jeringa se adicionaron 14 μ L de EBiB (0.093 mmol). Se toman muestras a distintos intervalos de tiempo.

3.4.4 Polimerización de acrilato de butilo.

En un tubo de Schlenk bajo flujo constante de argón se agregó la cantidad correspondiente del complejo: 0.046 g, 0.069 mmol complejos I y II. Para los experimentos con la mezcla de catalizadores I y III (90-10) se colocaron las siguientes cantidades: (41.5 mg, 0.062 mmol) y III (5.3 mg, 6.97×10^{-3} mmol). Posteriormente fueron adicionados 2 mL (13.9 mmol) de acrilato de butilo, 0.2 mL de n-decano y 2 mL de disolvente. Finalmente, la mezcla fue desoxigenada; se colocó en un baño de aceite a 70 u 80°C y se adicionaron 13 μ L de EBiB (0.086 mmol). Se toman muestras a distintos intervalos de tiempo.

3.5 Grupos terminales y extensión de cadena

Para llevar a cabo el análisis de grupos terminales primero se homopolimeriza el monómero correspondiente a baja conversión. Un ejemplo de este procedimiento se da a

continuación: el St se polimerizó empleando la mezcla de complejos **I** y **III** en proporción 80:20 y EBiB en masa a 100°C bajo las condiciones descritas para la homopolimerización.

La reacción se detuvo después de 1.5 h (28 % de conversión). Para el MMA las condiciones fueron las mismas que en la homopolimerización, es decir en tolueno a 80°C; con la mezcla de complejos **I** y **III** en proporción 90:10. La reacción se detuvo después de 1 h obteniéndose un 27% de conversión; finalmente para el AB también se empleó la mezcla de complejos **I** y **III** en proporción 90:10. La reacción se detuvo después de 1 h con un 21% de conversión. En todos los casos el polímero obtenido se purificó y caracterizó mediante GPC y ^1H NMR. Posteriormente se emplearon como macroiniciador en la subsecuente polimerización.

3.6 Síntesis de copolímeros en bloque

Los copolímeros en bloque pueden ser preparados de dos maneras: 1) a través del uso de un macroiniciador, el cual es aislado y empleado para la polimerización del segundo monómero. 2) La adición secuencial de otro monómero al medio de reacción cuando el primer monómero se ha polimerizado casi por completo. A continuación, se presentan ambos tipos de síntesis.

3.6.1 Síntesis de copolímeros en bloque AB.

3.6.2 Síntesis del copolímero en bloque PSt-b-PMMA.

El PSt previamente obtenido ($M_{n, GPC} = 8080$ y $M_w/M_n = 1.21$) se usó como macroiniciador en la segunda etapa de polimerización; el procedimiento se describe a continuación: el PSt (322,8 mg; 0,040 mmol), MMA (0,853 ml; 8.099 mmol), 0.10 mL de *n*-decano y la cantidad correspondiente del complejo **I** (53 mg; 0,08 mmol) para una relación molar de $[\text{MMA}]_0/[\text{Ru}^{(II)}]_0/[\text{PSt}]_0 = 200/1/1$, fueron colocados en un matraz Schlenk bajo flujo constante de argón, posteriormente se adicionó 1.0 ml (9.44 mmol) de tolueno y se agitó la mezcla hasta generar una solución homogénea. La mezcla de reacción se desgasificó y se colocó en un baño de aceite a 80°C. Transcurrido cierto periodo de

tiempo, el producto se precipitó en MeOH frío y se purificó mediante una columna empacada con Florisil. Finalmente se analizó mediante GPC y ^1H NMR.

3.6.3 Síntesis del copolímero en bloque PSt-b-PAB.

En un matraz Schlenk bajo flujo constante de argón se adicionaron: PSt (281 mg; 0,034 mmol), 1.0 ml de AB (6.97 mmol); 46.1 mg (0.069 mmol) del complejo **I** y 0.1 mL de *n*-decano en 1.0 ml (9.44 mmol) de tolueno para una relación molar de $[\text{AB}]_0/[\text{Ru}^{(\text{II})}]_0/[\text{PSt}]_0 = 200/1/1$. La mezcla se agitó hasta generar una solución homogénea; posteriormente se desgasicó y se colocó en un baño de aceite a 80°C. Transcurrido cierto periodo de tiempo, el producto se precipitó en MeOH frío y se purificó mediante una columna empacada con Florisil. Finalmente se analizó mediante GPC y ^1H NMR.

3.6.4 Síntesis del copolímero en bloque PMMA-b-PSt.

La síntesis de este copolímero se llevó a cabo sin purificación del macroiniciador (segundo método de síntesis de copolímeros en bloque), el procedimiento se describe a continuación: primero, el MMA (2 mL, 18.77 mmol) fue polimerizado empleando el complejo **I** (0.062 g, 0.09 mmol) y EBiB (14 μL , 0.093 mmol) en tolueno a 80°C durante 8.5 h (aproximadamente 70% de conversión), luego la reacción se enfrió y se evaporó a sequedad a 30°C; se tomó una muestra de polímero (bajo flujo de argón) para ser analizada por GPC; posteriormente se adicionó una solución de St (2 mL, 17 mmol) en tolueno (50/50 v/v) mediante una jeringa. La mezcla permaneció en agitación a temperatura ambiente para formar una solución homogénea y luego se colocó en un baño de aceite precalentado a 100 °C. Después de un determinado periodo de tiempo se detuvo la reacción. El producto se precipitó en MeOH frío y se purificó mediante una columna empacada con Florisil. Finalmente, el polímero resultante se analizó mediante GPC y ^1H NMR.

3.6.5 Síntesis del copolímero en bloque PMMA-b-PAB.

El PMMA previamente sintetizado ($M_{n, GPC} = 4800$ y $M_w/M_n = 1.66$) se usó como macroiniciador en la segunda etapa de polimerización; el procedimiento se describe a continuación: en un matraz Schlenk bajo flujo constante de argón se adicionaron 167.28 mg de PMMA (0,034 mmol), 1.0 ml de AB (6.97 mmol); 23 mg (0.034 mmol) del complejo **I** y 0.1 ml de *n*-decano en 1.0 ml (9.44 mmol) de tolueno para una relación molar de $[AB]_0/[Ru^{(II)}]_0/[PMMA]_0 = 200/1/1$. La mezcla se agitó hasta generar una solución homogénea; posteriormente se desgasificó y se colocó en un baño de aceite a 80°C. Transcurrido cierto periodo de tiempo, el producto se precipitó en MeOH frío y se purificó mediante una columna empacada con Florisil. Finalmente, se analizó mediante GPC y 1H NMR.

3.6.6. Síntesis del copolímero en bloque PAB-b-PMMA.

El PAB previamente sintetizado ($M_{n, GPC} = 2600$ y $M_w/M_n = 2.11$) se utilizó como macroiniciador en la segunda etapa de polimerización; el procedimiento se describe a continuación: en un matraz Schlenk bajo flujo constante de argón se adicionaron 121.94 mg de PAB (0,046 mmol), 1.0 ml de MMA (9.38 mmol); 31.05 mg (0.046 mmol) del complejo **I** y 0.1 ml de *n*-decano en 1.0 ml (9.44 mmol) de tolueno para una relación molar de $[MMA]_0/[Ru^{(II)}]_0/[PAB]_0 = 200/1/1$. La mezcla se agitó hasta generar una solución homogénea; posteriormente se desgasificó y se colocó en un baño de aceite a 80°C. Transcurrido cierto periodo de tiempo, el producto se precipito en MeOH frio y se purifico mediante una columna empacada con Florisil. Finalmente se analizó mediante GPC y 1H NMR.

3.6.7 Síntesis del copolímero en bloque PAB-b-PSt.

En un matraz Schlenk bajo flujo constante de argón se adicionaron: PAB (239 mg; 0,043 mmol), 1.0 ml de St (8.72 mmol); 28 mg (0.043 mmol) del complejo **I** y 0.1 ml de *n*-decano en 1.0 ml (9.44 mmol) de tolueno para una relación molar de $[St]_0/[Ru^{(II)}]_0/[PAB]_0 = 200/1/1$. La mezcla se agito hasta generar una solución homogénea; posteriormente se

desgasificó y se colocó en un baño de aceite a 100°C. Transcurrido cierto periodo de tiempo, el producto se precipitó en MeOH frío y se purificó mediante una columna empacada con Florisil. Finalmente se analizó mediante GPC y ^1H NMR.

3.6.8 Síntesis del terpolímero PSt-b-PMMA-b-PAB.

Se sintetizó el terpolímero usando como macroiniciador el copolímero previamente obtenido PSt-b-PMMA ($M_{n, \text{GPC}} = 16200$ y $M_w/M_n = 1.49$). Primero, la cantidad correspondiente del complejo I (8.62 mg, 0.0130 mmol), seguido de PSt-b-PMMA (105.5 mg, 0.00651 mmol) fueron adicionados en un tubo de Schlenk de 25 ml equipado con un agitador magnético bajo flujo constante de argón, posteriormente usando una jeringa también fueron adicionados 1.0 ml (9.44 mmol) de tolueno; 0.18 mL de monómero (AB, 1.302 mmol) y 0.03 ml de *n*-decano como estándar interno, para una relación molar de $[\text{AB}]_0/[\text{Ru}^{(\text{II})}]_0/[\text{Macroiniciador}]_0 = 200/1/1$. Después la mezcla fue desgasificada realizando tres ciclos de congelamiento-vacío usando nitrógeno líquido y una bomba de vacío. Finalmente, la mezcla se puso a reaccionar a 70°C. después de un tiempo el terpolímero obtenido fue purificado mediante una columna empacada con Florisil y se caracterizó mediante GPC y ^1H NMR.

3.7 Copolimerización simultánea de St y MMA.

En esta síntesis, ambos monómeros fueron adicionados al mismo tiempo desde el inicio de la reacción. La composición inicial de monómero agregado fue equimolar f ($f_{\text{St}} = 0.5$; $f_{\text{MMA}} = 0.5$), y la relación molar inicial $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}]_0$ fue igual a 300/1 ó $[\text{Monómero } 1]_0/[\text{Monómero } 2]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{Ru}^{(\text{II})}]_0 = 150/150/1/1$. El procedimiento se describe a continuación: en un matraz Schlenk se adicionaron 1.5 mL (14 mmol) de MMA y 1.6 mL (14mmol) de St; 62.1 mg (0.093 mmol) del complejo I, 13.79 μl (0.09 mmol) de EBiB y 0.1 mL de *n*-decano como estándar interno; la reacción fue llevada a cabo en masa. La mezcla fue desgasificada realizando tres ciclos de congelamiento-vacío. Finalmente, se puso a reaccionar en un baño de aceite a 80°C. Después de un tiempo el polímero obtenido

fue purificado mediante una columna empacada con Florisil y se caracterizó mediante GPC y $^1\text{H NMR}$.

3.8 Caracterización e instrumentación.

Los catalizadores fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear (RMN); mientras que los polímeros y copolímeros obtenidos fueron caracterizados principalmente por cromatografía de gases (GC), cromatografía de permeación en gel (GPC) y resonancia magnética nuclear (RMN).

La conversión del monómero es determinada a partir de la concentración de monómero residual, la cual se mide por cromatografía de gases (GC). Para ello se empleó un equipo Shimadzu GC-2010 equipado con una columna capilar RESTEK stabilwax (30 m, 0.53 mm ID, and 0.5 μm df) con *n*-decano como estándar interno. Las condiciones de análisis fueron: temperatura del inyector, 220 °C; temperatura del programa, 4 min 40 °C, 15 °C/min hasta 220 °C, 2 min 220 °C. La conversión también fue calculada mediante la diferencia de masa antes y después de remover el monómero residual por evaporación hasta llegar a un peso constante.

El peso molecular (M_n) y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) fueron determinados empleando cromatografía de permeación en gel. Para ello se usó un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separación Module, que cuenta con un detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, con desgasificador en línea y dos columnas en serie Waters HPLC (HSPgel HR MB-L con intervalo de peso molecular de 5×10^2 a 7×10^5 g/mol y HSPgel HR MB-M con intervalo de 1×10^3 a 4×10^6). Se usó THF como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 ml/min, y una temperatura de 35 °C. Se realizaron dos curvas de calibración por separado a las condiciones anteriormente descritas, utilizando estándares de poliestireno y poli(metacrilato de metilo).

Se calculó el peso molecular teórico sin considerar los grupos terminales mediante la siguiente ecuación:

$$M_{n, \text{teo}} = \left(\frac{[\text{Monómero}]_0}{[\text{Iniciador}]_0} \right) (\text{Conversión}) (M_w \text{ monómero})$$

donde $0 \leq \text{conversión} \leq 1$.

Los análisis de resonancia magnética nuclear (^1H RMN) se realizaron en un equipo Bruker Avance 400 MHz con una sonda BBI 400 multinuclear de 5 mm, utilizando acetonitrilo y cloroformo deuterados como disolventes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Observaciones generales

Los catalizadores I y III ya habían sido probados previamente en la polimerización de monómeros vinílicos; por esta razón se presentan de manera simplificada algunos resultados.

Es importante destacar que todos los procesos se llevaron a cabo prácticamente en condiciones similares; es decir utilizando el mismo iniciador y sin aditivos. Las homopolimerizaciones fueron bastante rápidas y procedieron a altas conversiones; sin embargo, el nivel de control no fue muy bueno, particularmente en las primeras etapas de las reacciones (este comportamiento fue más evidente en la polimerización de MMA y AB). Los pesos moleculares experimentales medidos por GPC ($M_{n, GPC}$), concordaron con los valores calculados teóricamente ($M_{n, th}$) excepto para el caso de PAB. La polimerización de PAB fue la más rápida, alcanzando una conversión de 81% en 6 h; a pesar de ello, se obtuvo la peor concordancia entre el valor del peso molecular teórico y el experimental; así como la dispersidad más alta. La elección de los disolventes se debe a que el complejo, así como el polímero son solubles en él, además de que son volátiles, lo cual facilita la determinación de la conversión.

Los datos principales de las polimerizaciones de St, MMA y AB catalizados por I se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Polimerizaciones mediadas por I

Monómero	T (°C)	tiempo (h)	% Conv	M _n (GPC) (g/mol)	M _n (teo) (g/mol)	M _w /M _n
St	100	6	64	16.6	13.0	1.25
MMA	80	6	65	14.3	13.1	1.37
AB	80	6	81	16.0	20.7	1.77

Condiciones: [Monómero]₀/[I]₀/[EBiB]₀ = 200/1/1; St/masa; MMA(AB)/Tolueno = 50/50 v/v

La cinética de las polimerizaciones graficada en coordenadas semilogarítmica, así como la evolución de los pesos moleculares con la conversión, se muestran en la Figura 4.1.

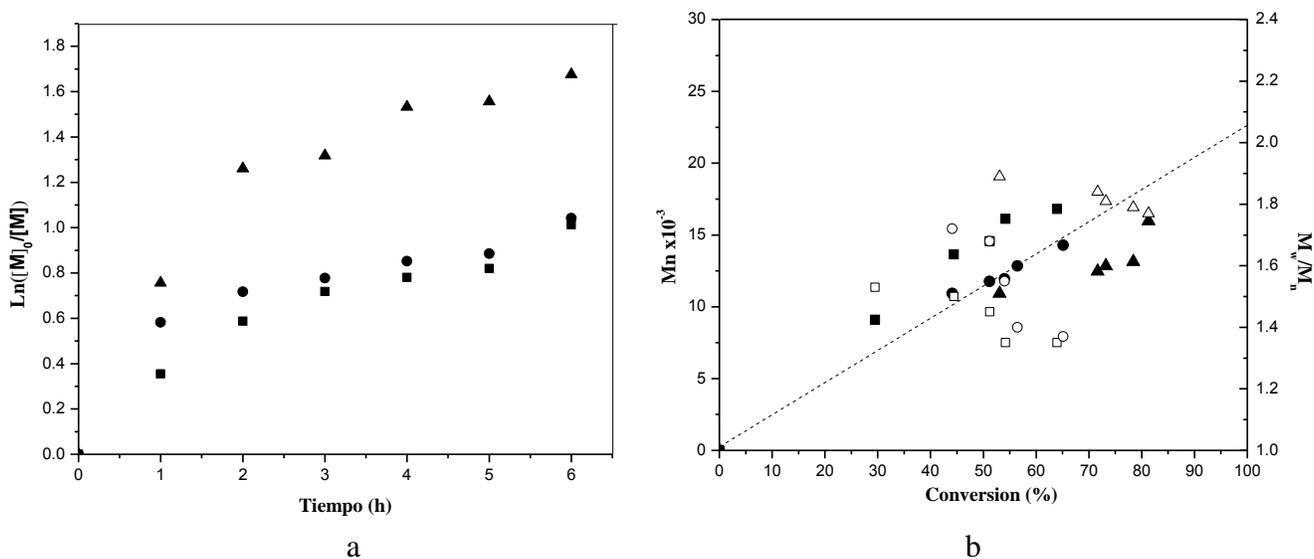


Figura 4.1. (a) Estudio cinético (b) evolución de Mn (símbolo saturado) y M_w/M_n (símbolo vacío) para la polimerización de St (■□), MMA (●○) y AB (▲△) catalizadas por I.

Condiciones: St en masa, 100 °C; MMA y AB/tolueno (50/50 v/v), 80 °C.

Como se puede observar en la Figura 4.1a, hay un incremento muy marcado en la rapidez de polimerización en etapas tempranas de la reacción; algún tipo de "salto" o incremento abrupto en la conversión al comienzo de la polimerización. Este incremento se notó menos en la polimerización de St y fue más evidente en los casos de las polimerizaciones de MMA y AB.

Salvo una ligera desviación de la linealidad, la polimerización de St tuvo el valor más bajo de índice de dispersión y, por lo tanto, fue el proceso mejor controlado entre los tres estudiados. Para los otros dos monómeros, los índices de dispersión no fueron satisfactorios, particularmente para el proceso AB. Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado previamente por nuestro grupo. [15,16]

De igual forma se estudió la polimerización de los tres monómeros catalizada por el complejo **II**. Los datos principales de las polimerizaciones se presentan a continuación.

4.2 Polimerización de estireno con II.

La cinética para la polimerización de estireno se llevó a cabo en masa y en tolueno a 100°C; empleando el complejo **II**. La relación molar usada fue: $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EB}/\text{B}]_0 = 200/1/1$. Los resultados se muestran en la tabla 4.2 y las Figuras 4.2 y 4.3.

Tabla 4.2. Polimerización de estireno

Tiempo (h)	Conv (%)	Disolvente	$M_{n, th} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	12	masa	2.4	1.9	2.22
2	16		3.2	2.3	1.98
3	25		5.0	6.4	1.63
4	40		8.0	8.9	1.41
5	46		9.2	10.3	1.35
6	53		10.6	12.8	1.33
7	61		12.2	15.6	1.30
1	--	tolueno	--	--	--
2	3		0.6	0.7	2.9
3	7		1.4	1.25	2.87
4	10		2.0	4.30	2.3
5	22		3.2	6.0	2.1
6	27		5.4	6.41	2.0
7	31		6.2	7.3	1.9

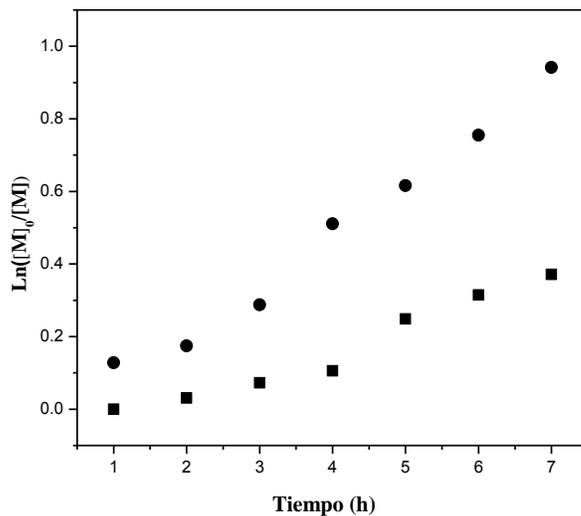


Figura 4.2. Gráfica semilogarítmica para la polimerización de St iniciada por EBiB a 100 °C; $[St]_0/[Ru^{(II)}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ en tolueno (St/tolueno 50% v/v) (■), y en masa (●).

En ambos casos las concentraciones en coordenadas semilogarítmicas vs tiempo fueron lineales, indicando que la concentración de los centros activos permaneció constante (i.e. las reacciones de terminación son insignificantes); sin embargo, la rapidez de polimerización es mayor en masa que en tolueno. Adicionalmente, los pesos moleculares aumentaron con la conversión (Figura 4.3 a) y sus valores fueron cercanos a los calculados; de igual forma, las dispersidades decrecieron con la conversión.

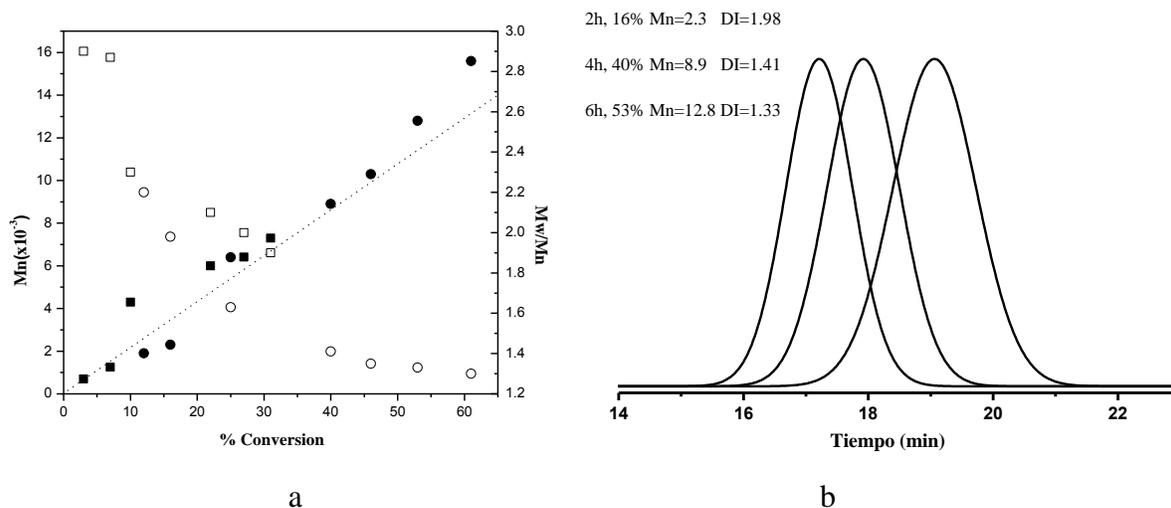


Figura 4.3. (a) Evolución de Mn y M_w/M_n en tolueno (■) y en masa (●); la línea punteada muestra el peso molecular teórico calculado (M_n-t). (b) Perfiles de GPC de PSt obtenido con II y EBiB en masa a 100 °C.

Sin embargo, aunque el peso molecular creció para la polimerización en tolueno, se llegó a un máximo de 7300 y 31% de conversión. El comportamiento mejoró sustancialmente cuando la polimerización se llevó a cabo en masa. Los pesos moleculares se incrementaron con la conversión, manteniéndose cercanos al valor teórico, y las dispersidades disminuyeron con el transcurso del tiempo, indicando un mejor control con respecto a la reacción en tolueno; además la dispersidad final fue menor en masa.

Por otro lado, para la reacción en masa se obtuvieron perfiles de GPC monomodales (Figura 4.3 b), lo cual indica la existencia de solo un mecanismo de polimerización. Además, estos perfiles se desplazaron gradualmente a altos valores de peso molecular con la conversión, lo cual indica un comportamiento controlado.

Finalmente, se eligió en cada serie de experimentos el mejor sistema; en este caso el mejor comportamiento fue en masa, por lo cual se comparó con la polimerización de estireno empleando complejo **I** bajo las mismas condiciones. Los resultados se muestran en las Figuras 4.4 y 4.5.

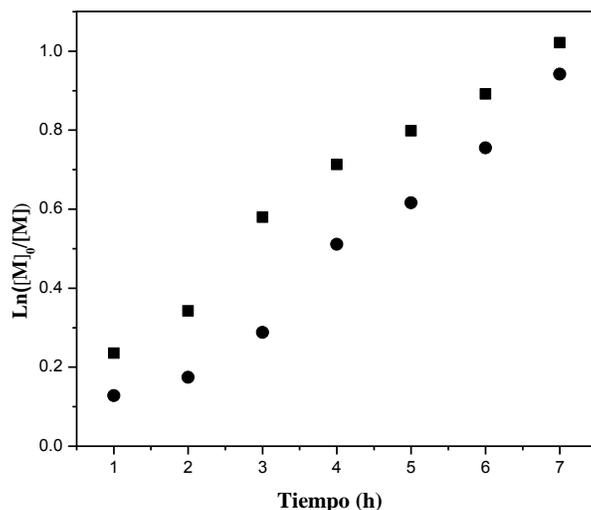


Figura 4.4. Estudio cinético de la polimerización de St iniciada por EBiB a 100 °C; $[St]_0/[Ru^{(II)}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$ en masa I (■), II (●)

En ambos casos las concentraciones en coordenadas semilogarítmicas vs tiempo fueron lineales, indicando que la concentración de los centros activos permaneció constante; sin embargo, la rapidez de polimerización es ligeramente mayor con **I**.

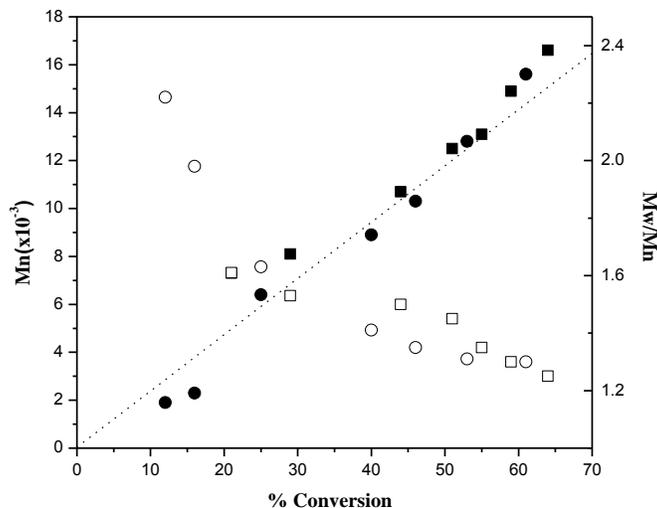


Figura 4.5. Evolución de M_n y M_w/M_n de PSt obtenido con I y II en masa a 100 °C; I (■), II (●). La línea punteada muestra el peso molecular teórico calculado (M_n-t)

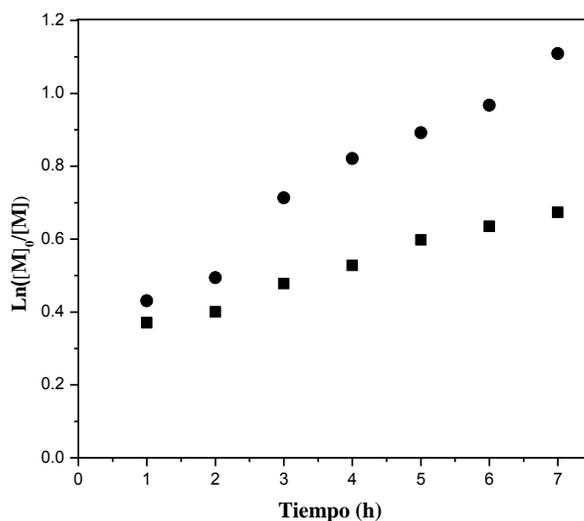
Los pesos moleculares incrementan con la conversión y los valores son muy cercanos a los teóricos. Las dispersidades disminuyen y tienen valores parecidos en ambas polimerizaciones. Por lo cual; la polimerización de estireno en masa con ambos catalizadores presento un comportamiento similar en cuanto a la conversión (altas conversiones en intervalos cortos de tiempo ~7h) peso molecular y dispersidades obtenidos.

4.3 Polimerización de metacrilato de metilo con II

La cinética para la polimerización de metacrilato de metilo se llevó a cabo en tolueno y en MEK a 80°C y 70°C respectivamente. La relación molar usada fue: $[Monómero]_0/[Ru^{II}]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$. Los resultados se muestran en la tabla 4.3 y las figuras 4.6 y 4.7.

Tabla 4.3. Polimerización de MMA

Tiempo (h)	Conv (%)	Disolvente	$M_{n, th} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n, GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	35	tolueno	7.0	11.0	2.26
2	39		7.8	11.4	2.18
3	51		10.2	11.9	2.15
4	56		11.2	12.5	2.0
5	59		11.2	15.2	1.94
6	62		12.4	16.0	1.86
7	67		13.4	16.4	1.81
1	31	MEK	6.2	4.1	2.26
2	33		6.8	4.7	2.21
3	38		7.6	5.3	2.18
4	41		8.2	5.8	2.10
5	45		9.0	6.2	1.98
6	47		9.4	6.5	1.93
7	49		9.8	6.6	1.91


Figura 4.6. Estudio cinético de la polimerización de MMA iniciada por EBiB en tolueno a 80 °C (●), y en MEK a 70°C (■); (MMA/disolvente 50% v/v)

En este caso, la cinética de MMA demostró que su concentración en coordenadas semilogarítmicas vs tiempo no fue completamente lineal desde el inicio de la reacción en ningún disolvente, lo cual indica que la concentración de radicales no fue constante durante la polimerización, posiblemente debido a una iniciación lenta o un periodo de inducción. Además, se observa un incremento muy evidente en la rapidez de polimerización durante las primeras horas.

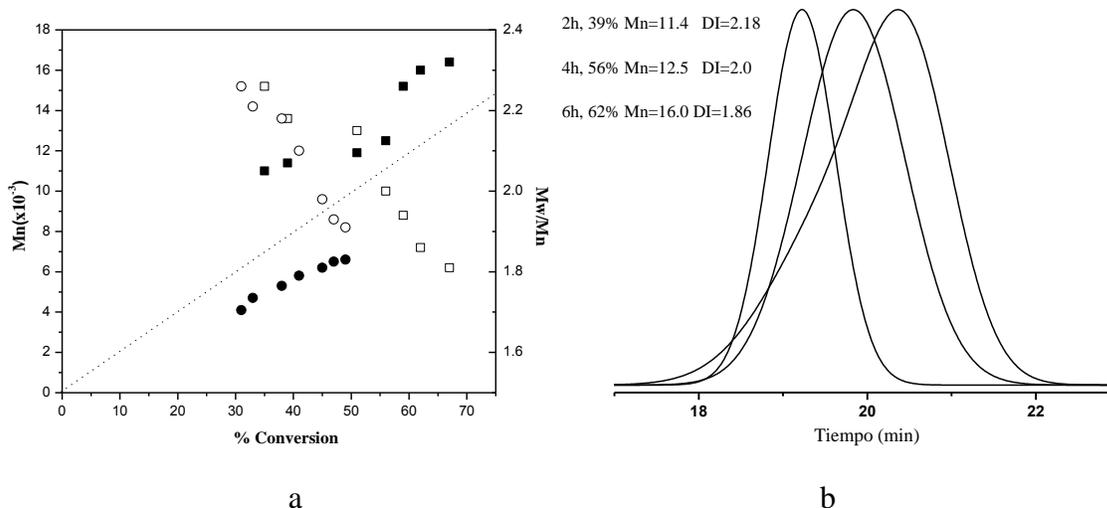


Figura 4.7. (a) Evolución de M_n y M_w/M_n de PMMA obtenido con II en tolueno a 80 °C (■), y en MEK a 70°C (●); (MMA/disolvente 50% v/v). (b) Perfiles de GPC de PMMA obtenido con II en tolueno.

Como se puede observar en la Figura 4.7 a, el peso molecular para la reacción en tolueno incrementa con la conversión, aunque se aleja ligeramente del valor teórico. Para la reacción llevada a cabo en MEK, la conversión y el peso molecular fueron menores. En la Figura 4.7 b, se puede observar la evolución de las curvas de GPC para la reacción en tolueno. Como se aprecia, el peso molecular comienza a incrementarse conforme pasa el tiempo de reacción y se puede notar cómo se va haciendo más estrecha la dispersidad. Lo anterior indica un mejor control en la reacción llevada a cabo en tolueno en comparación con MEK.

Se realizó la comparación de las cinéticas con I y II en tolueno. Los resultados se muestran en la Figura 4.8.

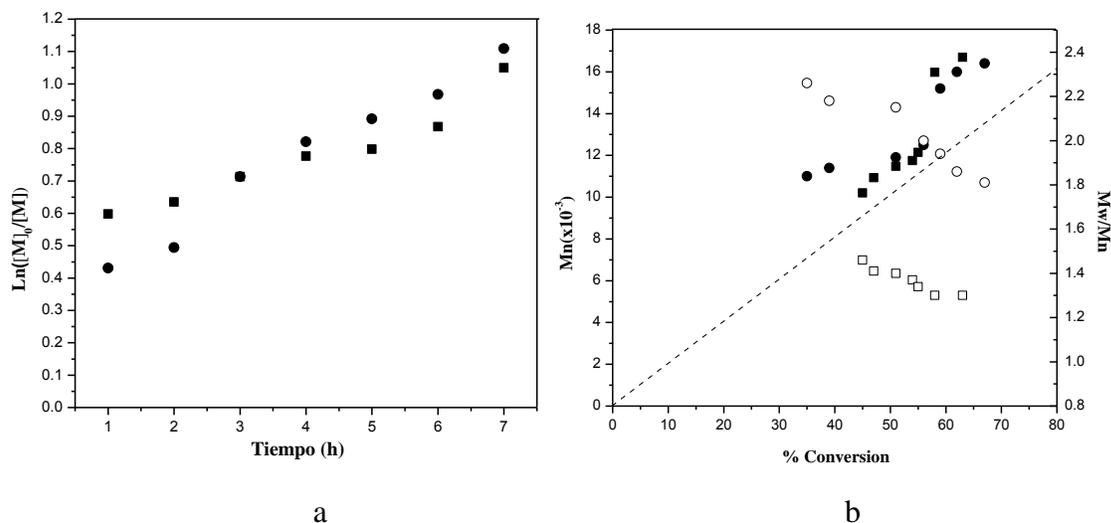


Figura 4.8. (a) Estudio cinético de la polimerización de MMA iniciada por EB*i*B en tolueno a 80 °C con I (■) y II (●). (b) Evolución de M_n y M_w/M_n de PMMA obtenido con I (■) y II (●) en tolueno a 80 °C.

Se puede apreciar que para ambos catalizadores la concentración en coordenadas semilogarítmicas vs tiempo no fue completamente lineal desde el inicio, lo cual hace suponer que el “aumento brusco” o periodo de inducción se da con ambos catalizadores. Además, la rapidez de polimerización es muy similar en ambos casos; desde el inicio de la reacción se tienen altas conversiones. A pesar de esto, el peso molecular aumentó con la conversión y tuvo una ligera desviación respecto del valor teórico, siendo mayor para la reacción con I (Figura 4.8 b). Las dispersidades también disminuyeron con el avance de la reacción; no obstante, los valores más bajos se obtuvieron con I.

4.4 Polimerización de acrilato de butilo con II

Esta cinética se llevó a cabo en tolueno y en MEK a 80 y 70°C. La relación molar usada fue la misma que en los experimentos anteriores $[\text{Monómero}]_0/[\text{Ru}^{\text{II}}]_0/[\text{EB}i\text{B}]_0 = 200/1/1$. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4 y las Figuras 4.10 y 4.11.

Tabla 4.4. Polimerización de AB

Tiempo (h)	Conv (%)	Disolvente	$M_{n,th} \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	58	MEK	14.8	4.5	3.82
2	61		15.6	5.1	3.74
3	65		16.6	6.2	3.65
4	69		17.6	7.8	3.46
5	71		18.1	8.2	3.3
6	77		19.71	9.0	3.01
7	85		21.7	9.8	2.91
1	59	Tolueno	15.1	5.2	2.57
2	63		16.1	7.6	2.45
3	71		18.1	8.4	2.34
4	85		21.7	8.9	2.1
5	88		22.5	9.5	2
6	91		23.2	11.7	1.97
7	94		24.0	12.0	1.99

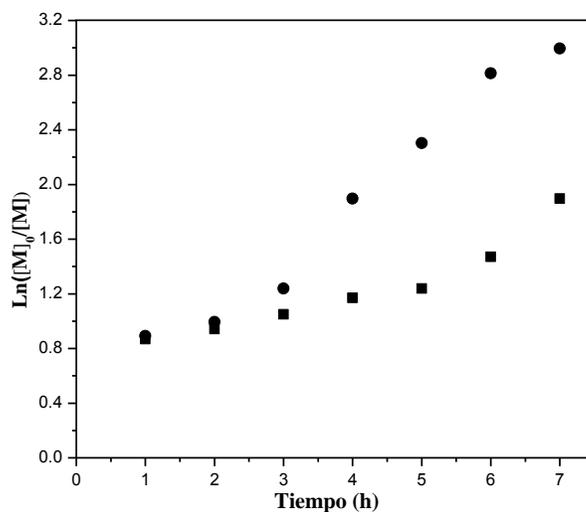


Figura 4.10. Estudio cinético de la polimerización de AB iniciada por EBiB en MEK a 70°C (■), y en tolueno a 80°C (●); (AB/disolvente 50% v/v).

Al igual que en la polimerización de MMA; para la polimerización de AB se tienen altas conversiones desde el inicio de la reacción. La cinética en tolueno y en MEK mostró que su concentración en coordenadas semilogarítmicas vs tiempo no es lineal desde el principio; la reacción realizada en tolueno fue más rápida.

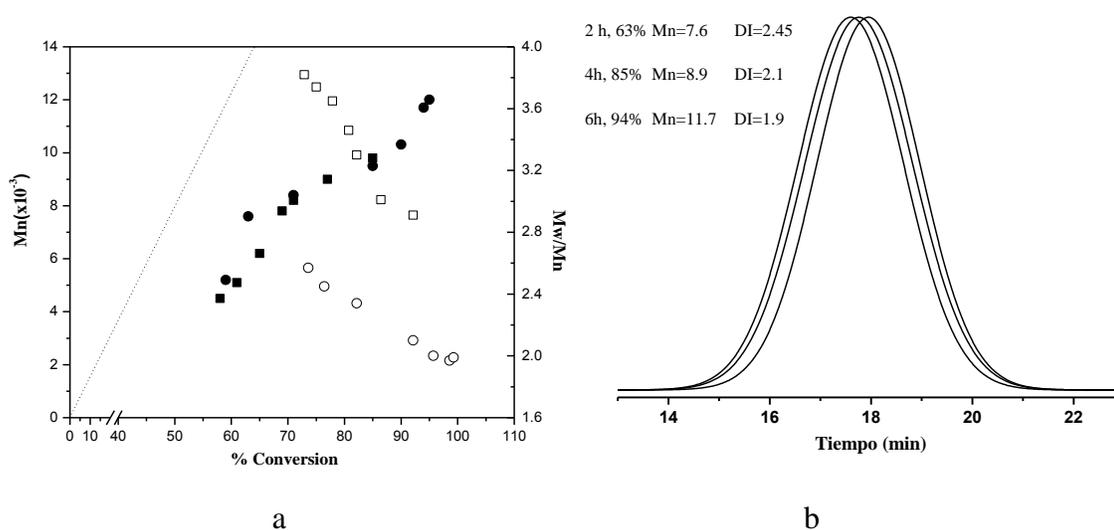


Figura 4.11. (a) Evolución de Mn y M_w/M_n de PAB en MEK (■) a 70°C y tolueno (●) a 80°C. La línea punteada muestra el peso molecular teórico calculado (Mn-t). (b) GPC de PAB obtenido con II y EB*i*B en tolueno a 80 °C.

Por otro lado, en la Figura 4.11 a se aprecia que los pesos moleculares, aunque se incrementan con la conversión, se desvían del valor teórico, manteniéndose por debajo de éste. Una posible razón es que ocurren reacciones de terminación que son más perceptibles a altas conversiones. Mientras tanto, los valores de dispersidad disminuyen conforme transcurre el tiempo de reacción, siendo altos al inicio de la polimerización y más estrechos a altas conversiones; sin embargo, para una reacción bien controlada estos valores se encuentran muy por encima de lo esperado. Finalmente, los perfiles de GPC para la reacción en MEK se observan monomodales y un ligero desplazamiento hacia pesos moleculares mayores.

Por último, se realizó la comparación de las cinéticas con I y II en tolueno. Los resultados se muestran en la Figura 4.12.

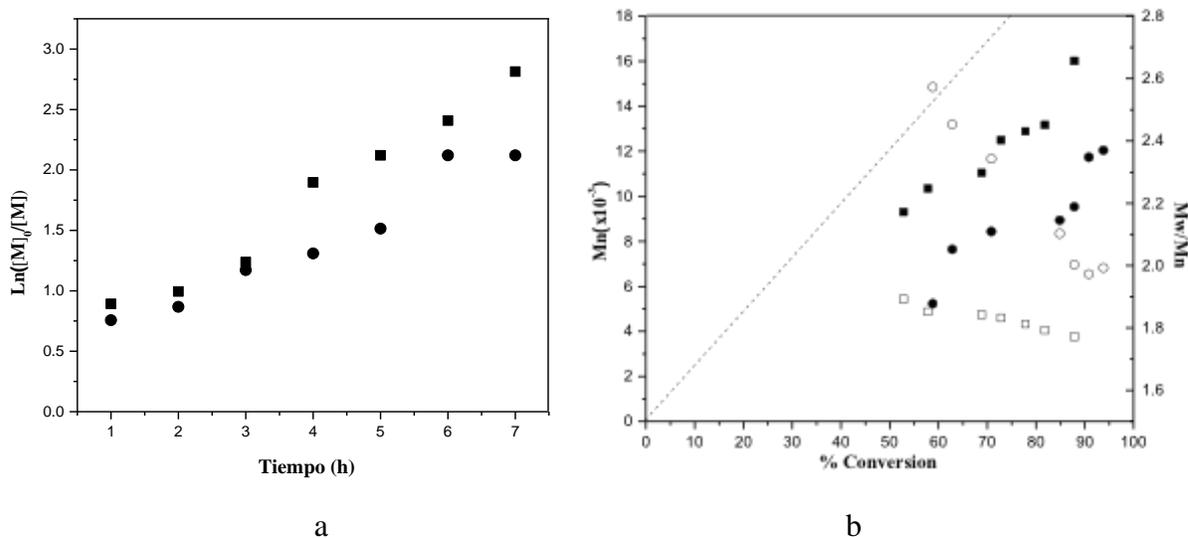


Figura 4.12. (a) Estudio cinético de la polimerización de AB iniciada por EBiB con I (●) y II (■) en tolueno a 80°C, (AB/disolvente 50% v/v). (b) Evolución de M_n y M_w/M_n de PAB obtenido con I (■) y II (●).

La rapidez fue ligeramente mayor con I que con II, sin embargo, en ambos casos se mantiene el “brinco” al inicio de la polimerización. Mientras que los pesos moleculares se incrementan con la conversión manteniéndose por debajo del valor teórico.

Tomando en cuenta todos estos resultados, se puede decir que ambos catalizadores son muy activos en ATRP de los tres monómeros; se obtienen altas conversiones en intervalos cortos de tiempo (entre 6 y 10 h). Se tienen polimerizaciones controladas; los pesos moleculares aumentan con la conversión y las dispersidades disminuyen. Sin embargo, tanto con el uso de I y II se presentan altas conversiones en intervalos de tiempo cortos.

Anteriormente fue publicado por Vargas N. *et. al.* [16] la CRP de tres monómeros vinílicos típicos (St, MMA y AB) bajo irradiación con luz visible usando el complejo I. Al llevar a cabo las polimerizaciones aparece una señal en 2.09 ppm en el espectro de ^1H NMR, correspondiente a acetonitrilo libre durante el desarrollo de las reacciones, por lo cual se propuso una posible solvólisis inducida fotoquímicamente para explicar la aparición de dicha señal. Lo anterior dio la pauta para suponer que durante el desarrollo de la reacción existe la descoordinación de un acetonitrilo y la formación de un intermediario,

que es el primer paso para la reacción de polimerización radicalica vía transferencia de átomo. Sin embargo, las posibles interacciones del compuesto intermediario con los componentes del sistema de reacción no fueron detalladas.

Por otro lado, paralelamente al desarrollo de este trabajo, Torres E. [105] realizó un estudio de manera profunda sobre la interacción de los complejos I y II con el monómero, iniciador y disolvente.

Se encontró que existe una isomerización del complejo I al II bajo las condiciones empleadas para la polimerización y se propone una ruta mecanística que describe en primer lugar la descoordinación de un ligante acetonitrilo y la formación de un producto intermediario, resultado de la interacción de I con moléculas disolvente o monómero. Posteriormente, se vuelve a coordinar el acetonitrilo libre en posición *trans* al enlace C-Ru. Dicho intermediario se encuentra en equilibrio con el complejo II. Finalmente, se da la reacción con el iniciador y la formación del radical que iniciará la polimerización.

También se encontró que tras la descoordinación del acetonitrilo, es posible la posterior coordinación de una molécula de estireno en posición *trans* al enlace C-Ru. Al coordinarse el estireno al centro metálico se disminuye el tiempo de formación del catalizador activo, lo cual permite al metal oxidarse y reducirse con mayor frecuencia. Sin embargo, el MMA no se comporta del mismo modo, ya que no se coordina al complejo. Esto se puede explicar debido a la mayor disponibilidad de densidad electrónica del estireno en comparación con metacrilato de metilo; lo cual favorece la coordinación del estireno al centro metálico.

Lo anterior indica porque hay un mejor control en la polimerización de estireno con respecto al MMA y AB. Esto también puede explicar el aumento abrupto en la conversión y el peso molecular, que se observa al inicio de las polimerizaciones, ya que hay una activación lenta del complejo I en la polimerización de MMA y AB.

En general, la actividad catalítica del complejo II es comparable a la del complejo I. En algunos experimentos, la conversión y el peso molecular obtenidos con II fue ligeramente mejor que con I; sin embargo, el complejo II no es muy estable en solución,

pues si no es bien desgasificado tiende a descomponerse con el paso el tiempo durante el desarrollo de la reacción, observándose una solución negra.

Por otra parte, en el grupo de trabajo fue reportada previamente la polimerización de estireno mediada por el complejo ciclometalado $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ (III) [14]. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 4.5.

La polimerización mediada por **III** es más lenta en comparación con **I** y **II**; se obtuvo un peso molecular más bajo en un tiempo mayor; sin embargo, la reacción ocurre de manera controlada. También se ha trabajado en la polimerización de MMA y AB empleando este complejo y se encontró que no funciona para promover la polimerización controlada de dichos monómeros.

Tabla 4.5. Polimerizaciones mediadas por III

Monómero	T (°C)	tiempo (h)	% Conv	M_n (GPC) (g/mol) $\times 10^{-3}$	M_n (teo) (g/mol) $\times 10^{-3}$	M_w/M_n
St	100	8	60	10.1	12.5	1.36
MMA	80	6	6	--	--	--
AB	70	6	--	--	--	--

Condiciones: $[\text{Monómero}]_0/[\text{I}]_0/[\text{EBiB}]_0 = 200/1/1$; St/masa; MMA/Tolueno = 50/50 v/v;
AB/MEK = 50/50 v/v.

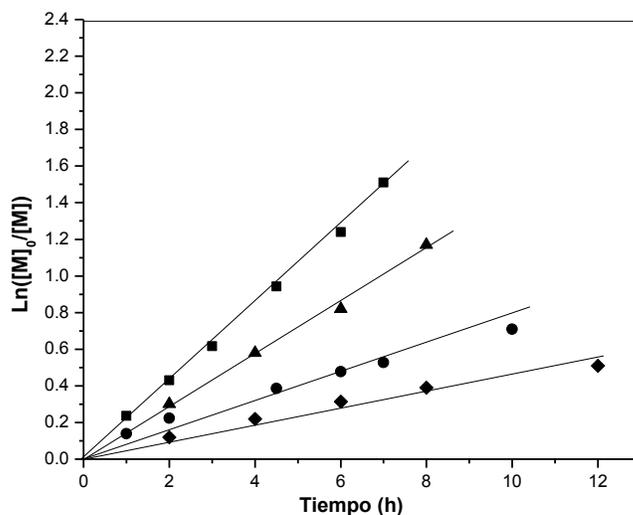
4.5 Mezcla de catalizadores

Con el fin de mejorar el control en las polimerizaciones de los monómeros de estudio y hacer menos evidente el aumento abrupto del peso molecular observado en la polimerización de MMA y AB, tanto con el complejo **I** como con **II**, se probaron distintas condiciones de reacción; incluyendo disolventes y temperatura.

Teniendo en cuenta que con los complejos **I** y **II** el comportamiento fue muy similar, y en cambio con el complejo **III** solo se logró la polimerización exitosa de estireno; se optó por combinar los catalizadores **I** y **III** en diferentes proporciones con la idea de conseguir un comportamiento intermedio en la polimerización de MMA y AB.

4.5.1 Polimerización de estireno.

Para St, la polimerización se controló casi perfectamente usando la mezcla de ambos catalizadores. La gráfica semilogarítmica de conversión frente al tiempo junto con la evolución de los pesos moleculares con la conversión, así como los perfiles de GPC para la polimerización de St mediada por la mezcla de **I** y **III** en diferentes proporciones se presentan en la Figura 4.14 (a, b y c).



a

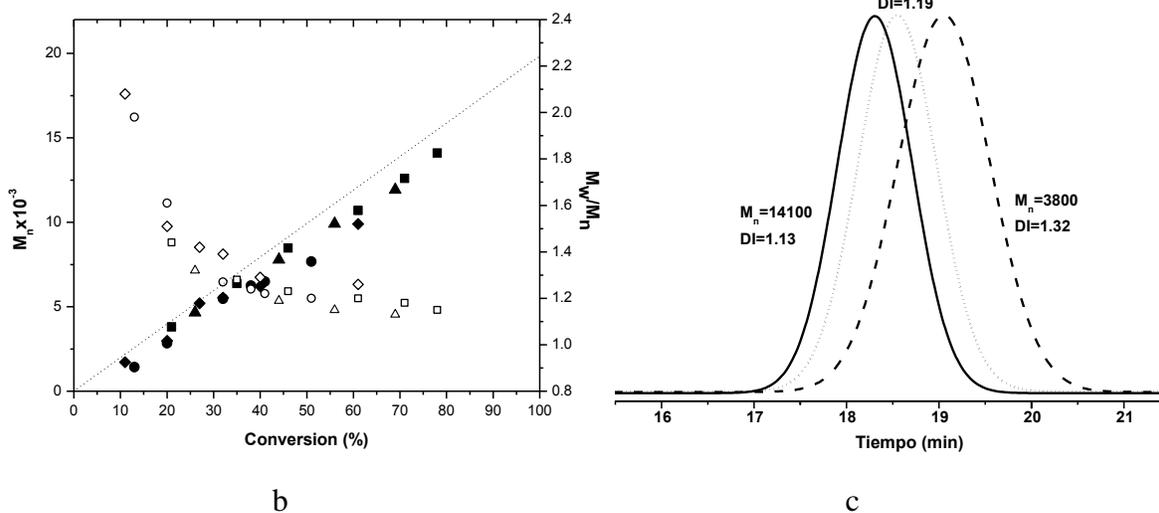


Figura 4.14. (a) Estudio cinético, (b) evolución de M_n (símbolo saturado) y M_w/M_n (símbolo vacío) para la polimerización de St catalizada por la mezcla (I + III) a 100°C en masa; (■□) 80/20, 400/1; (▲△) 50/50, 400/1; (●○) 20/80, 400/1; (◆◇) 50/50, 2000/1. (c) Curvas de GPC para PSt obtenido con $[St]_0/[0.8 \text{ I} + 0.2 \text{ III}]_0 = 400/1$.

El comportamiento cinético de las polimerizaciones fue lineal para todas las mezclas, independientemente de la composición de la combinación de catalizadores; no se observó desviación de la linealidad incluso al inicio de las reacciones. La velocidad de reacción disminuyó al aumentar el contenido del complejo **III** en la mezcla, lo que podría esperarse teniendo en cuenta que la polimerización fue más lenta cuando estaba mediada por **III** puro que cuando estaba mediada sólo por **I**.

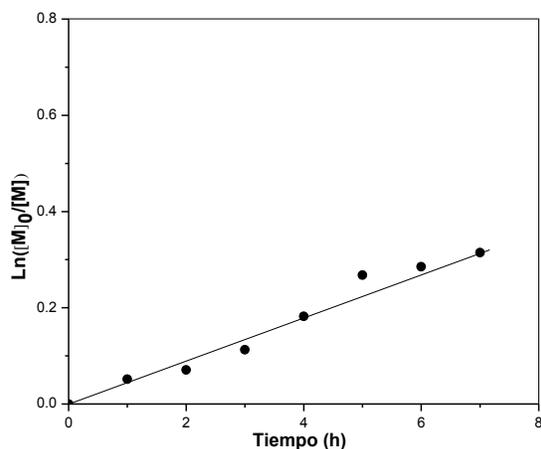
La coincidencia entre pesos moleculares experimentales y teóricos fue mejor y los índices de dispersidad también fueron mucho más estrechos que en el caso de polimerizaciones mediadas por los catalizadores **I** o **III** puros. La reacción más rápida fue la que contiene la mezcla 80/20, de igual modo mostró la mayor conversión y más alto peso molecular.

Los perfiles de GPC del PSt sintetizado en el sistema catalizado por la combinación de **I**: **III** = 0.8:0.20 (Figura 4.14 c) se mostraron monomodales. Adicionalmente, aunque la polimerización fue más lenta con la disminución de la concentración total de catalizador, se

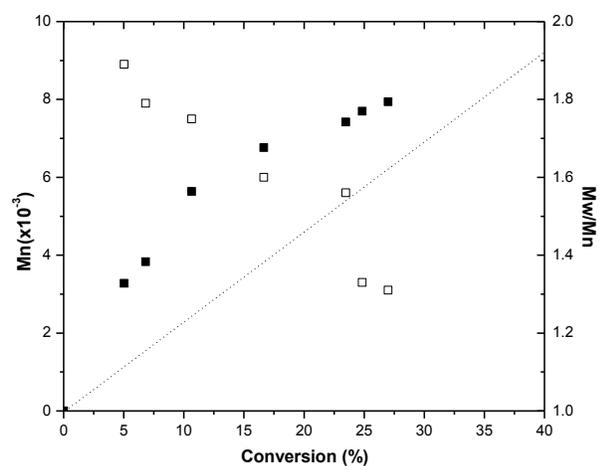
continuó con una velocidad aceptable (conversión del 50% en 12 h) y buen control ($M_w/M_n \sim 1.2$), incluso en la relación molar inicial de $[St]_0: [Ru^{II}]_0 = 2000:1$.

4.5.2 Polimerización de metacrilato de metilo y acrilato de butilo.

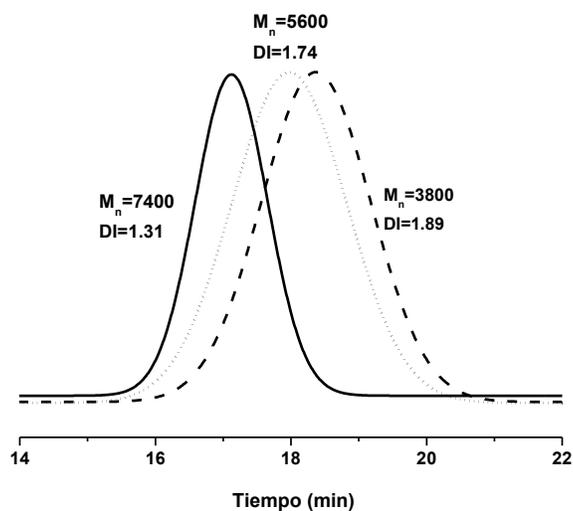
Las polimerizaciones de MMA y AB también se analizaron usando mezclas de **I** y **III**. El comportamiento cinético junto con la evolución de los pesos moleculares con la conversión, así como los perfiles de GPC para ambas polimerizaciones efectuadas con el catalizador mixto (0,9 **I** + 0,1 **III**) se muestran en las Figuras 4.15 y 4.16, correspondientemente.



a



b



c

Figura 4.15 (a) Estudio cinético, (b) evolución de M_n (símbolo saturado) y M_w/M_n (símbolo vacío), (c) Curvas de GPC para la polimerización de MMA mediada por el catalizador mixto (0.9 I + 0.1 III) a 80°C en tolueno (50/50=v/v), $[MMA]_0:[EBiB]_0:[Ru^{II}]_0 = 200:1:1$.

Curiosamente, ambas polimerizaciones se ralentizaron significativamente incluso en presencia de solo el 10% de III en la mezcla, en comparación con las polimerizaciones mediadas únicamente por I. Tal efecto no podría ser la consecuencia de una disminución en el contenido de I, debido a que la variación dentro del 10% de la concentración de catalizador tuvo muy poca influencia en el carácter de la polimerización. Sin embargo, los cambios en la cinética de las polimerizaciones fueron muy significativos. Ambas polimerizaciones procedieron mucho más suavemente sin el aumento dramático al principio observado en aquellas catalizadas por I puro. Además, se obtuvieron valores más bajos de índices de dispersión y mejor coincidencia entre los pesos moleculares calculados y experimentales de ambos polímeros, PMMA y PAB, usando el catalizador mixto. Por lo tanto, se puede concluir que el control también se mejoró en estas polimerizaciones.

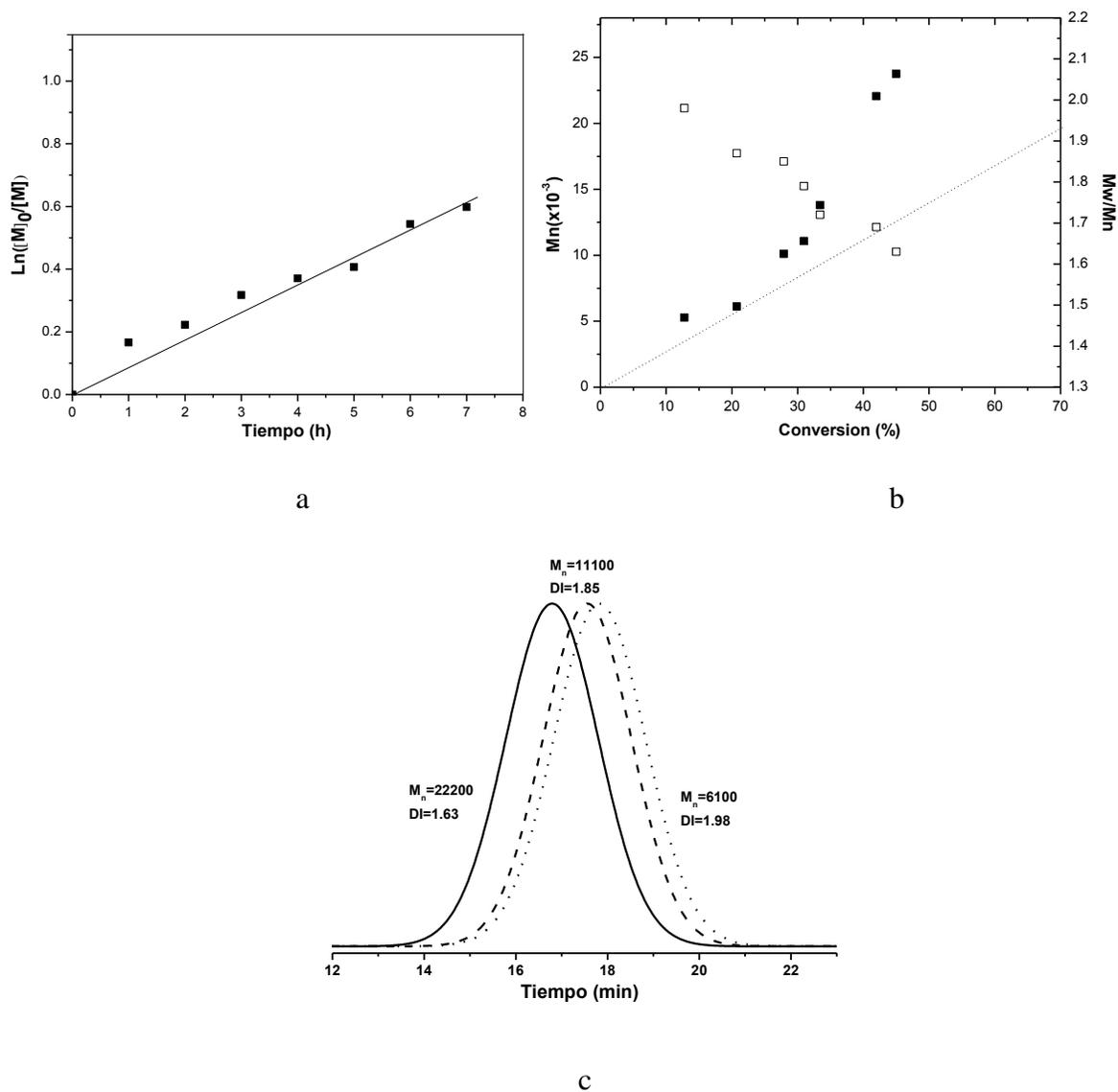


Figura 4.16. (a) Estudio cinético, (b) evolución de M_n (símbolo saturado) y M_w/M_n (símbolo vacío), (c) Curvas de GPC para la polimerización de AB mediada por el catalizador mixto (0.9 I + 0.1 III) a 80°C en tolueno (50/50=v/v), $[AB]_0:[EBiB]_0:[Ru^{II}]_0 = 200:1:1$.

4.5.3 Consideraciones mecanísticas

Si bien la presencia de pequeñas cantidades del catalizador **III** en la mezcla de reacción resultó en un mejor control de las polimerizaciones de los tres monómeros; el mecanismo puede ser complejo y bastante diferente en el caso de St y en el de MMA y AB.

Primero, la desaceleración de la velocidad de polimerización en presencia de 10% de **III** fue observada sólo para MMA y AB, más no para St. Segundo; como ya fue mencionado, el complejo **III** catalizó eficientemente la polimerización radicalaria controlada de estireno; sin embargo, no fue activo en la polimerización de MMA y AB.

La activación del complejo **III** en la polimerización de estireno se explicó mediante la posible generación de un sitio vacío generado por la descoordinación del átomo de nitrógeno de un ligando de fenantrolina que se encuentra en la posición trans del enlace Ru-C [14]. La mejor capacidad estabilizadora del estireno puede facilitar dicha disociación, en contraste con MMA y AB.

Algunos experimentos realizados para explicar el comportamiento catalítico inusual de la mezcla de ambos complejos de rutenio (**II**), son los siguientes:

- 1) Se hizo una mezcla 1:1 de los complejos **I** y **III** y se agitó durante 48 horas a temperatura ambiente en varios disolventes (CD_3CN , CDCl_3 , acetona- d_6), después de este tiempo se realizó ^1H NMR de la mezcla sin detectar algún cambio.
- 2) Cuando la misma mezcla en acetona- d_6 se calentó a 60°C durante 24 horas, el complejo **III** permaneció intacto, mientras que el complejo **I** se isomerizó a su isómero trans, lo cual coincide con informes anteriores [17]. Por lo tanto, bajo esas condiciones, la generación de una nueva especie proveniente de la reacción entre los metalociclos **I** y **III** podría descartarse. Sin embargo, para tener un efecto tan importante en la cinética de las polimerizaciones, el complejo **III** debería estar involucrado en el equilibrio redox entre las especies Ru (**II**) y Ru (**III**).

El complejo **III**, compuesto por ligantes fuertemente enlazados debería ser mucho menos reactivo para la sustitución de ligantes que **I**; por lo tanto, podría ser capaz de

generar desactivadores de Ru (III) tales como $[\text{Ru}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-2-py})(\text{phen})_2]^{2+}(\text{X}^-)_2$ ($\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ y / o Br^-) a través de un mecanismo de transferencia de electrones (outer sphere); atrapando el contraión proveniente de **I** o reaccionando con el iniciador. La formación de dicho desactivador debería afectar el equilibrio de ATRP, cambiando a especies inactivas y, por lo tanto, logrando un proceso más lento y mejor controlado.

Finalmente, cuando una mezcla 1:2 de **III** y EBiB se calentó a 60 ° C en acetona- d_6 durante una hora, se observó que las señales de $^1\text{H-NMR}$ correspondientes a **III** desaparecen, junto con la generación de una serie de nuevas señales amplias, lo que podría ser indicativo de la formación de una especie de Ru (III). No obstante, no ha sido posible aislar y caracterizar por completo el nuevo compuesto.

4.6 Grupos terminales

Determinar el carácter viviente de una polimerización es difícil, y preferiblemente debe medirse por el porcentaje de cadenas con grupos terminales funcionales. El análisis de grupos terminales es un método que ayuda a confirmar el mecanismo de ATRP. Dicho análisis se realiza mediante $^1\text{H NMR}$, para ello se requieren polímeros de bajo peso molecular (debido a la concentración relativamente baja de grupos terminales en comparación con la columna vertebral del polímero) de aproximadamente $M_n = 5000$ g/mol. Una prueba adicional para corroborar la funcionalización de las cadenas es realizar una extensión de cadena, lo cual implica llevar a cabo la homopolimerización y usar el polímero resultante como iniciador agregando más monómero. Si un número significativo de cadenas contienen el grupo funcional terminal, entonces estas cadenas de polímero aumentarán de peso molecular durante la prueba de extensión de cadena; esto puede ser seguido mediante GPC.

Para corroborar que la mayoría de las cadenas fueron funcionalizadas, se obtuvieron polímeros de bajo peso molecular empleando las condiciones de homopolimerización y se caracterizaron por GPC y $^1\text{H NMR}$. Los datos más relevantes se observan en la tabla 4.6

Tabla 4.6 Síntesis de macroiniciadores

Macroiniciador	T (°C)	tiempo (h)	% Conv	M _n (GPC) (g/mol)	M _n (th) (g/mol)	M _n (RMN)	M _w /M _n
PSt-Br ^(a)	100	1.5	28	8080	7487	7811	1.21
PMMA-Br ^(b)	80	1	27	4800	5019	5006	1.66
PBA-Br ^(b)	70	1.5	29	5500	6190	6408	2.08

a) Masa; mezcla de I y II en proporción 80:20

b) Tolueno 50/50 v/v; mezcla de I y II en proporción 90:10

El peso molecular calculado por medio de ¹H NMR se realiza mediante una relación de las integrales de las señales correspondientes a los protones característicos de cada unidad monomérica y los protones α al halógeno.

La Figura 4.17 muestra el espectro de RMN de protón para poliestireno; las señales que se observan concuerdan con lo descrito en la literatura [106, 107]. Se aprecian los protones aromáticos en δ 6.2-7.3 ppm (b), el multiplete en δ 4.1-4.6 ppm (a) correspondiente al protón del grupo metino adyacente al halógeno; el desplazamiento en δ 3.5 ppm (c) es asignado a los protones etil éster del iniciador y finalmente la señal en δ 0.8-2.1 ppm (d) corresponde a los protones de la cadena principal.

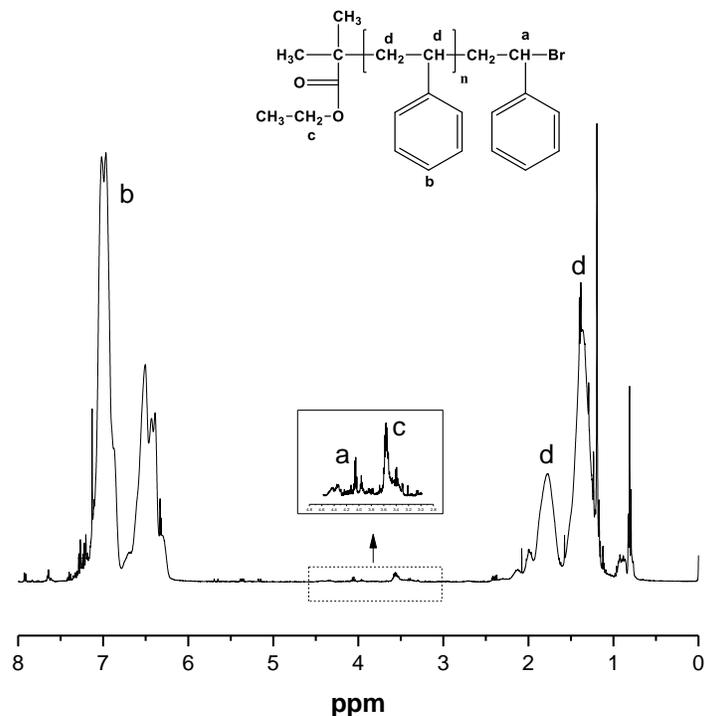


Figura 4.17. Espectro de RMN de ^1H de PSt en CDCl_3

El peso molecular estimado de la relación de intensidades de las señales de los protones aromáticos y la del protón del grupo terminal fue de 7811 (75 unidades de monómero) y tuvo buena concordancia con el obtenido mediante GPC. La concordancia entre estos valores indica que la mayoría de las cadenas poliméricas contienen un halógeno terminal lo cual da la pauta para la síntesis de copolímeros en bloque.

En la Figura 4.18 se muestran los espectros de RMN de ^1H del PMMA y PAB sintetizados. En concordancia con lo reportado en la literatura [108], se observaron las señales características esperadas para ambos polímeros. Para el PMMA se aprecia la señal en δ 4.1 ppm (c) correspondiente a los protones del grupo etil éster de la fracción del iniciador; también se observa una pequeña señal en δ 3.7 ppm (b) que se atribuye a los protones metoxi ω -terminales adyacentes al átomo de bromo; la señal intensa en δ 3.5 ppm (a) corresponde a los protones del grupo metil éster de la cadena principal. El peso molecular estimado fue de 5006 (50 unidades de monómero) y tuvo una adecuada concordancia con el obtenido por GPC.

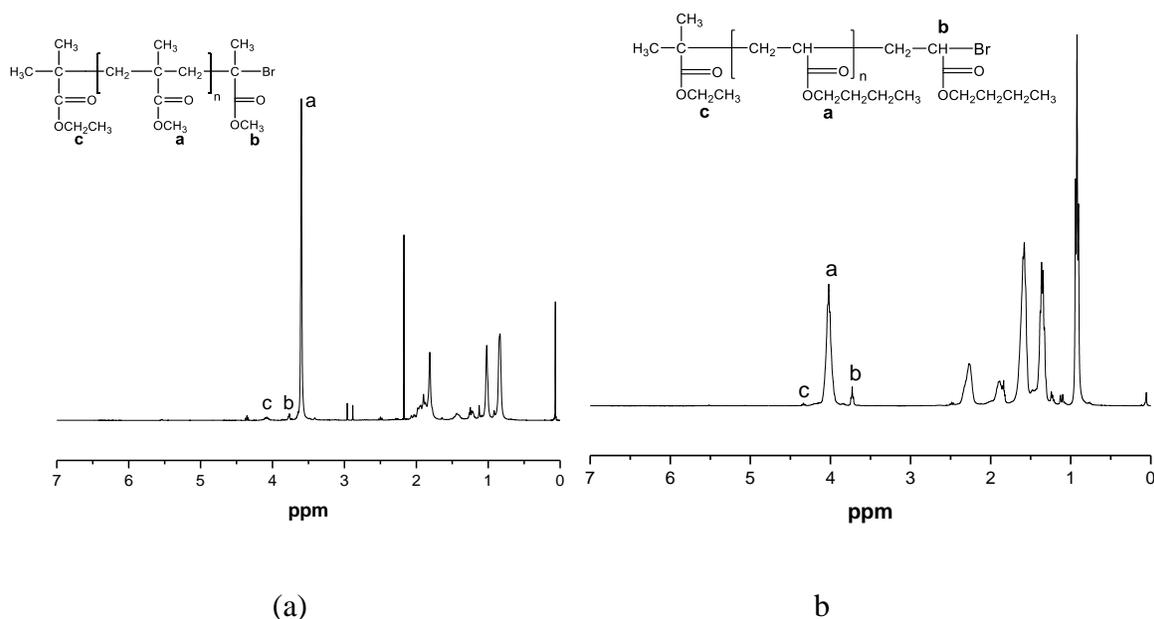


Figura 4.18. Espectro de RMN de ^1H de (a) PMMA y (b) PAB en CDCl_3

Finalmente, en el espectro del PAB (Figura 4.18 b) se aprecian las principales señales; en δ 4.34 ppm (c) correspondiente a los protones del grupo etil éster de la fracción del iniciador, el desplazamiento químico en δ 3.71 ppm (b) es asignado al protón del grupo metino en el extremo de la cadena adyacente al átomo de bromo ω -terminal y la señal en δ 4.0 ppm (a) que es asignada a los protones $-\text{OCH}_2-$ del grupo butil éster de la cadena principal, lo cual se encuentra en correspondencia con lo reportado [109]. El peso molecular estimado fue de 6408 (50 unidades de monómero) y tuvo una adecuada concordancia con el obtenido por GPC.

Los polímeros sintetizados tuvieron un peso molecular predeterminado y concuerda en buena manera con el medido por GPC, además de baja dispersidad, lo cual indica que la mayoría de las cadenas fueron funcionalizadas y pueden ser capaces de iniciar la polimerización de un segundo bloque; excepto para PAB-Br; probablemente porque el acrilato de butilo es el monómero más reactivo con una alta constante de propagación [110] comparado con St o MMA, lo cual fomenta reacciones de terminación y una dispersidad amplia.

4.7 Síntesis de copolímeros

Como se mencionó en el capítulo 1, han sido sintetizados una gran variedad de copolímeros en bloque mediante ATRP con complejos de cobre, debido a la gran flexibilidad del método y a la amplia gama de monómeros que pueden ser polimerizados.

Los copolímeros en bloque pueden ser preparados de dos maneras: 1) a través del uso de un macroiniciador, el cual es aislado y empleado para la polimerización del segundo monómero. 2) La adición secuencial de otro monómero al medio de reacción cuando el primer monómero se ha polimerizado casi por completo.

Con la certeza de que los homopolímeros o macroiniciadores previamente sintetizados contienen en el extremo la funcionalidad halógena y pueden ser útiles en la síntesis de copolímeros en bloques, hemos examinado la posibilidad de generar copolímeros de dibloque AB que emplean los monómeros más representativos, St, MMA y AB, variando la secuencia de adición.

Para tal efecto se realizaron varios experimentos para examinar la efectividad de dichos macroiniciadores. En la tabla 4.7 se resumen los resultados de los distintos copolímeros sintetizados, la conversión que se alcanzó, así como el peso molecular obtenido por GPC.

Tabla 4.7 Síntesis de copolímeros en bloque

Macroiniciador	Monómero adicionado	T (°C)	tiempo (h)	% Conv	Mn _(GPC) inicial	Mn _(GPC) ext.	M _w /M _n
PSt-Br	MMA	80	6	40	8000	16200	1.49
PSt-Br	BA	80	6	44	7400	bimodal	3.71
PMMA-Br	St	100	9	65	16100	30300	1.80
PMMA-Br	BA	80	20	18	4800	7400	1.49
PBA-Br	MMA	80	6	29	2600	4900	3.31
PBA-Br	St	100	6	35	5500	8900	2.62

Condiciones de las extensiones: [Macroiniciador]₀: [I]₀: [monómero]₀ = 1: 1: 200; 80 °C para extensiones con MMA y BA; 100 °C para extensiones con St.

4.7.1 Copolímeros en bloque de PSt

El macroiniciador de PSt-Br se empleó en la polimerización de MMA y AB. Las condiciones de las segundas polimerizaciones fueron muy similares a las de las homopolimerizaciones. El copolímero obtenido fue purificado y caracterizado por ¹H NMR y GPC. Los resultados se muestran en la Figura 4.19. La extensión de cadena con MMA fue bastante exitosa, se alcanzó un 40% de conversión después de 6 h de reacción y un incremento del peso molecular de 8,000 a 16,200 (tabla 4.7). Las curvas de GPC se observan simétricas, lo cual indica que la gran mayoría de las cadenas de PSt se extendieron con éxito.

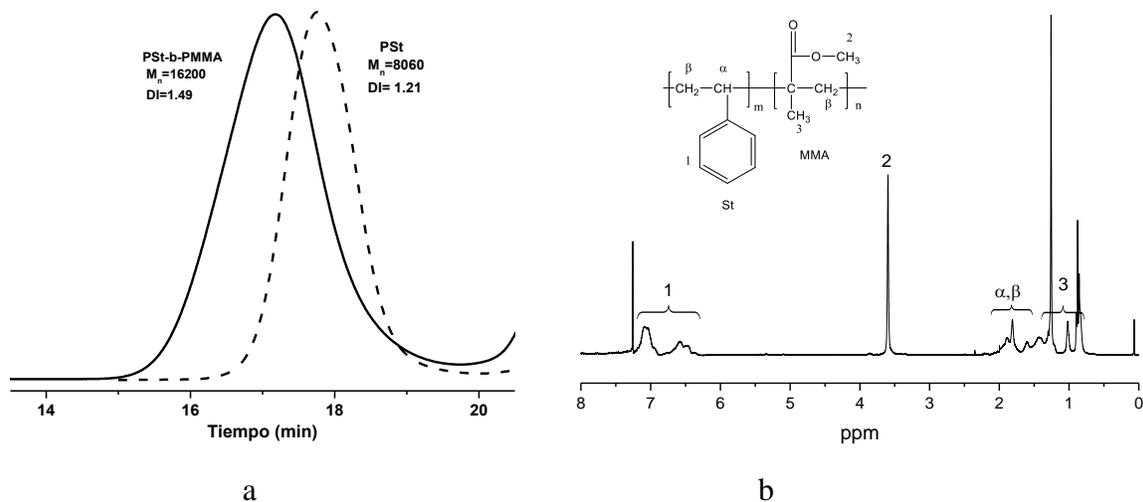


Figura 4.19. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador PSt y PSt-b-PMMA; (b) ^1H NMR (CDCl_3) del copolímero PSt-b-PMMA.

En el espectro de RMN se observaron las señales características de PSt y PMMA, lo cual indica que ambos polímeros se encuentran presentes en la estructura del copolímero sintetizado. La señal ancha alrededor de δ 1.6-2 ppm se atribuye a los protones α -CH y β -CH₂ de la cadena principal de ambos polímeros. También se observa otra señal ancha entre δ 6.3-7.2 ppm que se debe a los protones aromáticos presentes en el estireno. Finalmente se aprecia un singulete en δ 3.5 ppm que corresponde a los protones del éster metílico (3H) en la unidad de MMA. Las fracciones molares obtenidas fueron de $F_{\text{PSt}} = 0,48$ y $F_{\text{PMMA}} = 0,52$, que coinciden bien con un aumento de 2 veces en los pesos moleculares obtenidos por GPC.

No obstante, la extensión de cadena con AB no fue buena. La segunda etapa de la polimerización fue muy lenta y resulto en un copolímero con una distribución de peso molecular bimodal (Figura 4.20).

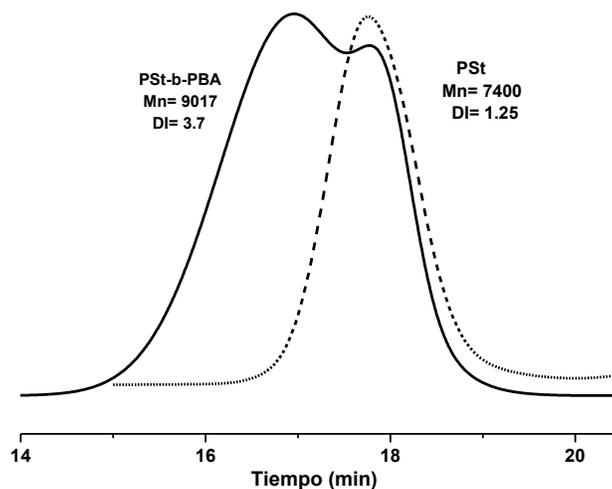


Figura 4.20. Perfiles de GPC del macroiniciador PSt y PSt-b-PAB

4.7.2 Copolímeros en bloque de PMMA

Para sintetizar el copolímero PMMA-b-PSt, se utilizó una muestra de PMMA no purificada obtenida al ~ 70% de conversión. Los perfiles de GPC del PMMA sin purificar y del polímero obtenido en la segunda etapa de reacción se muestran en la figura 4.21. Como puede verse, ambas curvas fueron monomodales y se detectó un incremento significativo del peso molecular de 16100 a 30300 después de la segunda etapa de polimerización. Es importante mencionar que el equipo de GPC se calibró con un estándar de PMMA, el cual generalmente da un peso molecular cerca del 30 % más alto para St; considerando lo anterior, el aumento del peso molecular determinado por GPC estuvo de acuerdo con la cantidad de unidades de St en el copolímero obtenido a partir de los datos de RMN. También es posible apreciar un incremento en la dispersidad

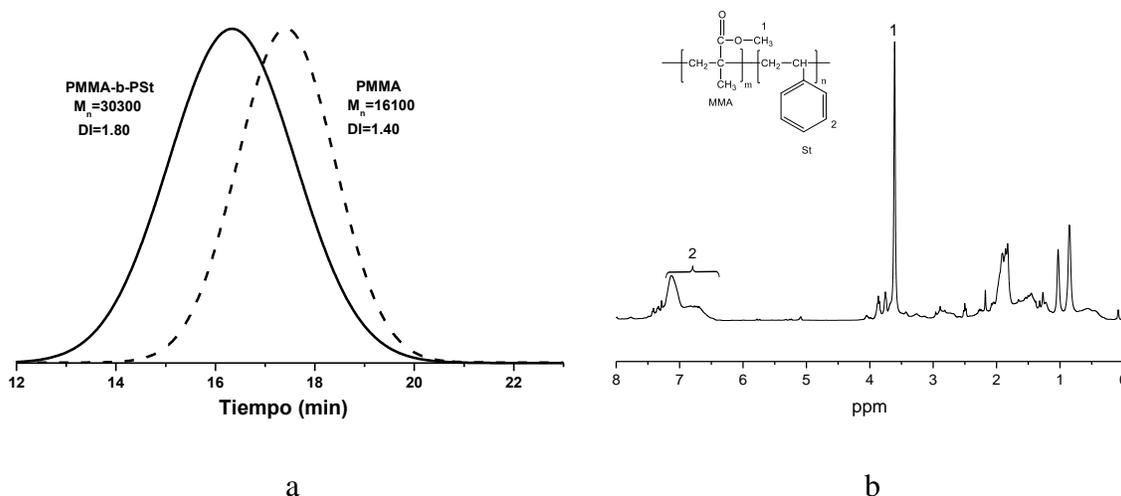


Figura 4.21. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador de PMMA y el copolímero PMMA-b-PSt; (b) Espectro ^1H NMR (CDCl_3) de PMMA-b-PSt.

El análisis mediante ^1H NMR mostró claramente la presencia de PMMA y PSt en el copolímero. La cantidad de unidades de St en el copolímero determinadas a partir del espectro fue casi igual a la cantidad de unidades MMA ($F_{\text{PSt}} = 0,50$ y $F_{\text{PMMA}} = 0,50$), lo que coincide bastante bien con el aumento en el peso molecular detectado por GPC. Sin embargo, la distribución de peso molecular del copolímero PMMA-b-PSt resultó más amplia que la del PMMA; esto puede indicar que la iniciación de la polimerización de St por PMMA-Br no fue completa, aunque no se observó algún hombro visible de bajo peso molecular en la curva de GPC del copolímero.

Para la obtención del copolímero PMMA-b-PAB se utilizó el macroiniciador de PMMA con $M_n = 4800$ y $M_w/M_n = 1.66$ para iniciar la polimerización de AB. Los perfiles de GPC del macroiniciador y del copolímero resultante, así como su espectro de ^1H NMR se muestran en la Figura 4.22.

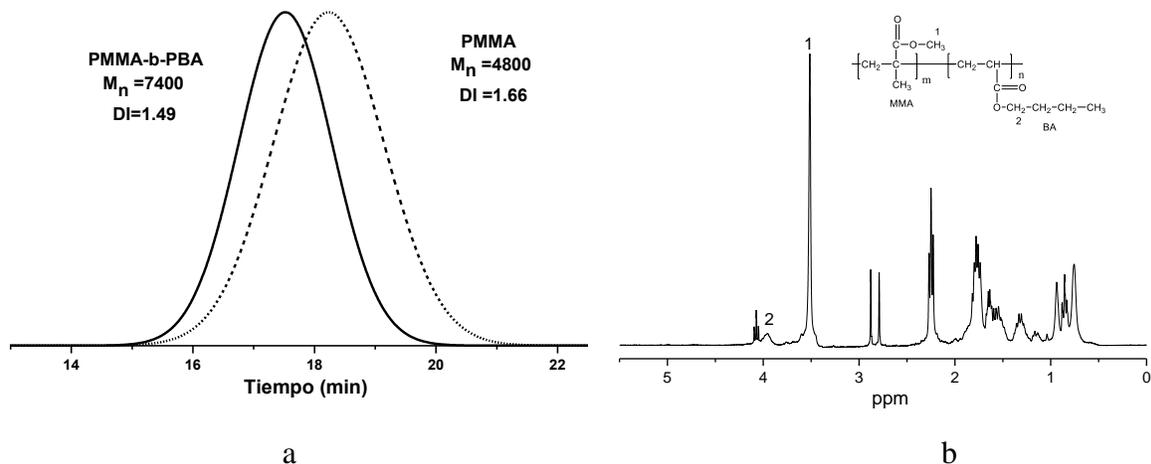


Figura 4.22. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador PMMA y PMMA-b-PBA; (b) Espectro ^1H NMR (CDCl_3) del copolímero PMMA-b-PBA.

La curva de GPC del copolímero es monomodal e indica un aumento del peso molecular hasta 7400. Además, la distribución de peso molecular del copolímero es más estrecha que la del macroiniciador, es decir, hubo una iniciación efectiva en la polimerización de AB.

Las señales de ambas unidades monoméricas de MMA y AB se detectaron en el espectro de ^1H NMR y la relación entre las integrales de los singuletes a δ 3.7 ppm asignados a los protones del éster metílico (3 H, MMA) y a δ 4.10 ppm de las unidades de metileno de AB (2 H) permiten estimar el contenido de la fracción de PMMA y PAB en el copolímero resultando en $F_{\text{PMMA}} = 0.85$ y $F_{\text{PAB}} = 0.15$ que está en buen acuerdo con el resultado de GPC.

4.7.3 Copolímeros en bloque de PAB

La polimerización de AB fue la más compleja de controlar usando tanto el catalizador I puro como la mezcla de I + III. La distribución de pesos moleculares del macroiniciador de PAB resultante fueron siempre más amplias que las de PSt y PMMA. Por lo tanto, no se esperaba una alta eficiencia de propagación en las segundas polimerizaciones iniciadas por PAB. De hecho, la extensión de PAB con MMA produjo un

copolímero con una distribución de peso molecular muy amplia ($M_w/M_n = 3.3$) como se muestra en la Figura 4.23. Incluso se observó un aumento en el peso molecular después de la extensión, pero fue difícil evaluar la eficiencia de la misma debido a la amplia distribución de peso molecular.

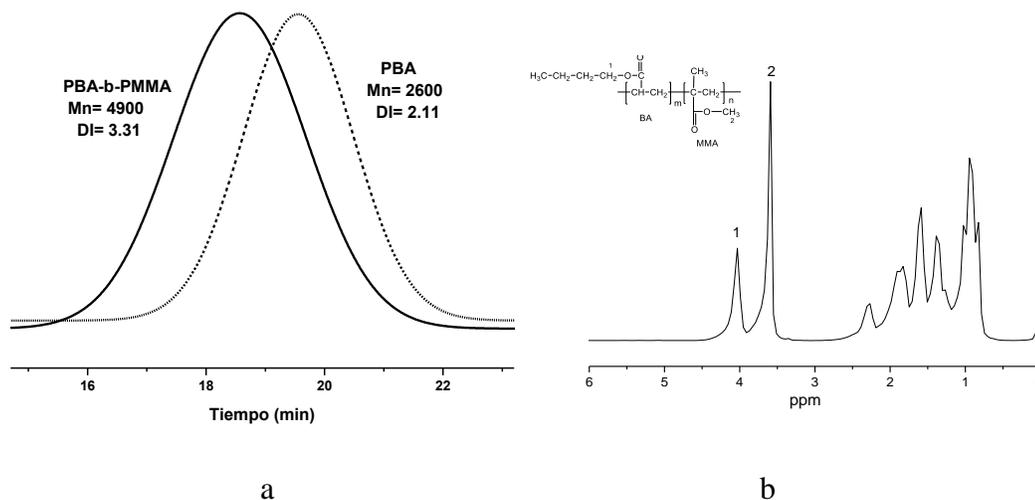


Figura 4.23. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador de PAB y PBA-b-PMMA; (b) Espectro de ^1H NMR en CDCl_3 del copolímero PBA-b-PMMA.

En el espectro de resonancia se detectaron las señales de PMMA (singlete en δ 3,7 ppm) en el copolímero, confirmando la formación de PBA-b-PMMA.

El mejor resultado se obtuvo cuando se utilizó el macroiniciador PBA para la polimerización de St. A pesar del alto valor de M_w / M_n obtenido, la curva de GPC del copolímero fue simétrica y monomodal, como se puede ver en la Figura 4.24. Además, la distribución de peso molecular del copolímero PAB-b-PSt no era tan amplia como la del PBA-b-PMMA, y se observó un incremento del peso molecular en la segunda etapa de la polimerización.

El análisis de la estructura del copolímero por ^1H NMR confirmó la presencia de PAB y PSt en el copolímero (Figura 4.24 b). La composición del copolímero fue $F_{\text{PBA}} = 0.41$ y $F_{\text{PSt}} = 0.59$ se determinó a partir de la integración de las señales en la región aromática a δ 7.2-6.4 ppm (5 H, PSt) y el singlete a δ 4.1 ppm asignados a O-CH_2- (2 H, PBA). La coincidencia entre los datos de GPC y NMR fue satisfactoria.

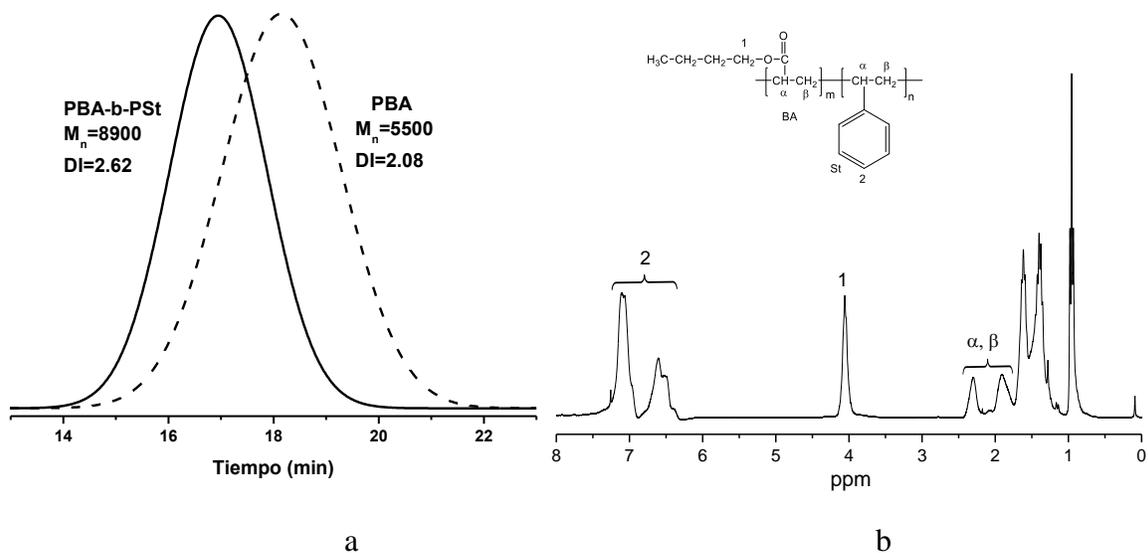


Figura 4.24. (a) Perfiles de GPC de PAB y PAB-b-PSt; (b) Espectro ^1H NMR en (CDCl_3) del copolímero PBA-b-PSt.

4.7.4 Síntesis del terpolímero PSt-b-PMMA-b-PAB

Considerando los datos sobre las extensiones de cadena discutidas anteriormente, se decidió utilizar el copolímero sintetizado de PSt-b-PMMA de aproximadamente 0.5: 0.5 de composición y se extendió por AB con el fin de obtener el copolímero secuencial ABC de tres bloques; los resultados se muestran en la Figura 4.25.

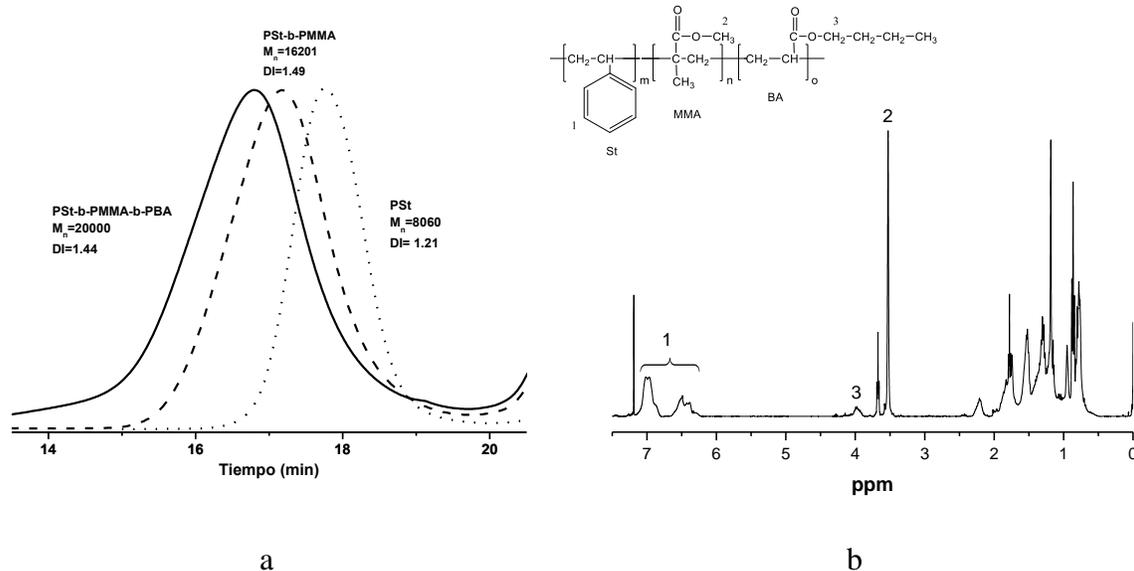


Figura 4.25. (a) Perfiles de GPC del macroiniciador PSt-b-PMMA y PSt-b-PMMA-b-PAB
 (b) Espectro ^1H NMR (CDCl_3) del terpolímero PSt-b-PMMA-b-PAB.

Los perfiles de GPC revelaron un incremento del peso molecular de 16 000 a 20 000 después de la extensión, lo cual coincidió razonablemente bien con el peso molecular calculado de PAB al 25% de conversión. La curva de GPC resultante fue monomodal y la dispersidad no aumentó después de la extensión. El análisis mediante ^1H NMR del tribloque obtenido mostró la presencia de unidades de AB en una cantidad de aproximadamente 20% relativo a PSt (una unidad de AB por 5 unidades de St), que también está en buena concordancia con los datos de GPC.

4.8 Copolimerización simultánea St-MMA

Las conversiones medidas por CG mostraron que el consumo de St y MMA fue de 20 % y 33 % respectivamente, resultando en 53% de conversión total después de 20 h. Hubo un incremento bajo del peso molecular (hasta 6 050 g/mol); la dispersidad se mantuvo alta (2.25-2.0) y la distribución de pesos moleculares fue monomodal (Figura 4.26 a).

Es interesante el hecho de que con el mismo sistema de iniciación ambos monómeros polimerizan con distintas velocidades de manera individual, pero al estar al mismo tiempo en el sistema de reacción la velocidad se ralentiza, dando conversiones bajas en largos periodos de reacción; además el crecimiento también es bajo.

Este sistema de copolimerización, catalizado por complejos de cobre (Cu(0), PMDETA, DCAP como iniciador y DMF a 25 °C), con la misma concentración inicial de monómero (50/50) dio como resultado polímeros con un peso molecular de 8000 g/mol en 20 h, con una conversión de 24% y dispersidad de 1.37 [111]. Mientras que para el sistema reportado con rutenio (RuCl₂(PPh₃), Al(OiPr)₃, CH₃CH(Ph)Br como iniciador en tolueno a 100 °C) se obtuvo alrededor de 80% de conversión en 10 h; peso un molecular de 10 000 g/mol y dispersidad de 1.42 [112]. Una posible explicación a la diferencia con nuestro sistema se puede atribuir a que algunas moléculas de estireno se pueden coordinar al catalizador, haciendo que la propagación cruzada no sea tan eficiente; además de la influencia del disolvente y la temperatura de reacción. No obstante, este hecho no se estudió a profundidad.

Por otro lado, en el espectro de ¹H RMN (Figura 4.26 b) se aprecian las señales características de ambos monómeros. Cabe resaltar la presencia de la señal a δ 2.7 ppm, la cual no puede ser encontrada en el espectro de ninguno de los dos homopolímeros y tampoco en el espectro de los respectivos copolímeros en bloque. Esta señal asignada al grupo -OCH₃ del MMA enlazado al estireno indica la formación de copolímeros al azar y coincide con lo reportado en la literatura [111].

La composición del copolímero se determinó a partir de la relación de intensidades de la señal correspondiente a los protones aromáticos (6.4-7.3 ppm, 5H) y los protones del grupo -OCH₃ (2.5-3.8 ppm, 3H), resultando en $m_{st}=0.51$ y $m_{MMA}=0.49$, lo cual indica que por cada unidad de estireno se incorporó una unidad de metacrilato de metilo; esto sugiere que ambos monómeros pueden copolimerizar a velocidades similares y que ambos se incorporan a las cadenas de polímero; además, las reactividades relativas reportadas para este sistema en la polimerización por radicales libres convencional a 60°C son: metacrilato de metilo $r_1= 0.46$ y estireno $r_2= 0.52$ respectivamente [112], lo cual indica que ambos monómeros se consumen casi al mismo tiempo. No obstante, es necesario realizar mas experimentos variando la concentración de las mezclas.

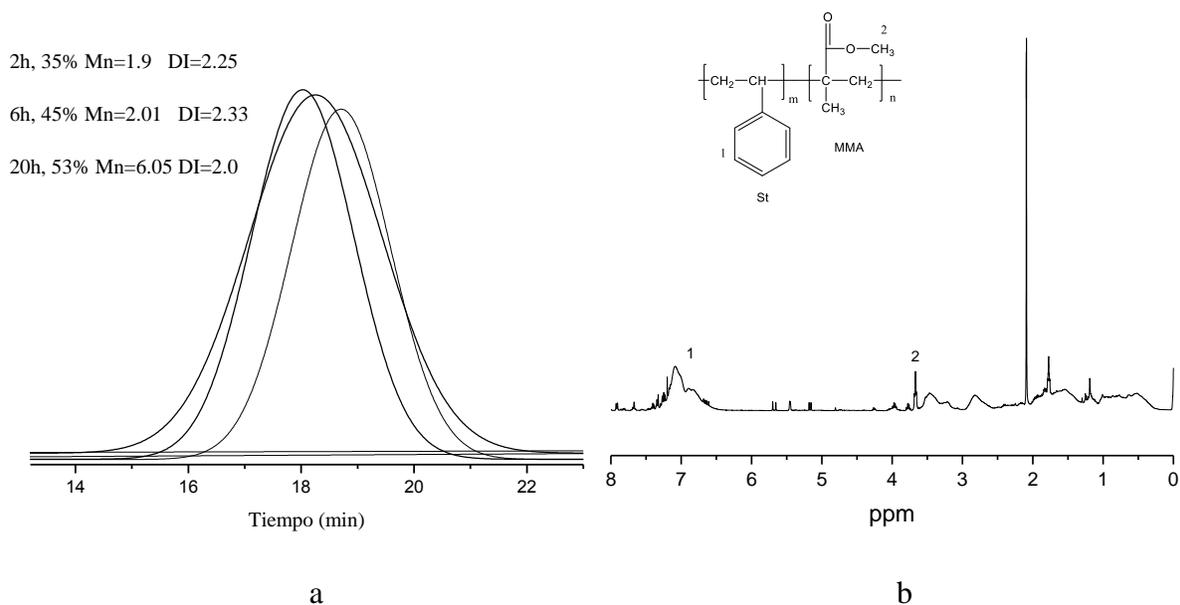


Figura 4.26. (a) Perfiles de GPC de copolímero de MMA y St obtenido por polimerización simultánea. (b) Espectro ¹H NMR (CDCl₃) del copolímero de MMA y St.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Capítulo 5. Conclusiones

- Los complejos de Ru (II), I, II fueron capaces de catalizar la polimerización radicalaria controlada de tres monómeros representativos: St, MMA y AB bajo condiciones muy similares.
- La polimerización de St con el complejo I se controló mejor que las polimerizaciones de los otros dos monómeros. El control se mejoró significativamente en presencia de pequeñas cantidades de otro complejo ciclotmetalado de Ru que contiene en su estructura ligandos de pphp y phen, que se encuentran fuertemente enlazados.
- La homopolimerización de St se mantuvo como el proceso mejor controlado, cuyo índice de dispersidad fue de $M_w/M_n = 1.15-1.12$, mientras que la polimerización de AB resultó en un polímero con la distribución de peso molecular más amplia $M_w/M_n = 1.98-1.63$.
- El complejo II presentó un comportamiento semejante en la polimerización radicalaria controlada de monómeros representativos en comparación con el isómero I. No obstante, su uso requiere mucho cuidado, ya que no es tan estable como el isómero I en solución.
- Los análisis de grupos terminales mediante $^1\text{H-NMR}$ indicaron que la mayoría de las cadenas fueron funcionalizadas con un halógeno terminal (Br).
- Se investigó la síntesis de los copolímeros en bloques secuenciales basados en estos sistemas catalíticos. Se encontró que PSt puede extenderse en bloque exitosamente con MMA, pero su extensión con AB dió como resultado un copolímero con distribución bimodal debido a una propagación cruzada ineficiente. Por otro lado, la extensión de cadena de PMMA fue posible tanto por St como por AB, aunque el copolímero de PMMA-b-PSt resultante mostró un alto índice de dispersidad $M_w/M_n = 1.80$ que puede enmascarar cadenas de PMMA sin reaccionar.
- De igual forma, fue posible obtener copolímeros en bloque iniciados a partir de PAB y aunque ambos, PAB-b-PSt y PAB-b-PMMA, se caracterizaron por tener una distribución de peso molecular amplia, la extensión por St fue más efectiva que la de MMA.

- Adicionalmente, el copolímero en tribloques de PSt-b-PMMA-b-PBA se sintetizó con éxito utilizando el orden de la adición de monómero descrito anteriormente.
- Finalmente, se presenta la obtención de copolímeros al azar empleando el mismo sistema catalítico.

Bibliografía

1. Mankowich, A. M. Micellar Molecular Weights of Selected Surface Active Agents. *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 1027–1030.
2. Vaughn, T. H.; Suter, H. R.; Lundsted, L. G.; Kramer, M. G. Properties of Some Newly Developed Nonionic Detergents. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1951**, 28, 294–299.
3. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656–2657.
4. Shipp, D. A. Reversible-Deactivation Radical Polymerizations. *Polymer Reviews*, **2011**, 51, 99–103,
5. Matyjaszewski K.; Xia J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
6. Hula A. Block and graft copolymerization by controlled/living radical polymerization methods. Chapter 13. Intech
7. Can, A.; Altuntas, E.; Hoogenboom, R.; Schubert, U.S. Synthesis and MALDI-TOF-MS of PS-PMA and PMA-PS block copolymers. *Eur. Polym J.* **2010**, 46, 1932–1939
8. Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4963.
9. Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. Highly Efficient Ruthenium-based Catalytic Systems for the Controlled Free-radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 538.
10. Senoo M.; Kotani Y.; Kamigaito M.; Sawamoto M. Ru(II)-mediated living radical polymerization: block and random copolymerizations of N,N-dimethylacrylamide and methyl methacrylate. *Macromol. Symp.* **2000**, 157, 193–200.
11. Ryabov, A. D.; Sukharev, V S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. New Synthesis and new Bio-Applications of Cyclometalated Ruthenium (II) complexes for Fast Mediated Electron Transfer with Peroxidasa and Glucose Oxidase. *Inorg Chem* **2001**, 40, 6529-6532.

12. Ryabov, A.D.; Le Lagadec, R.; Estevez, H.; Toscano, R.A.; Hernandez, S.; Alexandrova, L.; Kurova, V.S.; Fischer, A.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. Synthesis, characterization, and electrochemistry of biorelevant photosensitive low-potential orthometalated ruthenium complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1626-1634.
13. Diaz Camacho, F.; Le Lagadec, R.; Ryabov A. D.; Alexandrova, L. Cyclometalated 2- phenylpyridine complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ as a tunable catalyst for living radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part A.* **2008**, 46, 4193-4204.
14. Aguilar Lugo, C.; Le Lagadec, R.; Ryabov A. D.; Cedillo Valverde, G.; Lopez Morales, S.; Alexandrova, L. "Living" radical polymerization of styrene catalyzed by cyclometalated ruthenium(II) complexes bearing nonlabile ligands *J. Polym. Sci. Part A.* **2009**, 48, 3814-3828.
15. Vargas Alfredo, N.; Aguilar Lugo, C.; Gonzalez Diaz, O.; Le Lagadec, R.; Alexandrova L. Cyclometalated Ruthenium(II) Complex as a Versatile Catalyst for Living/Controlled Radical Polymerization of Hydrophobic and Hydrophilic Monomers *Macromol. Symp.* **2013**, 325-326, 10-20.
16. Vargas Alfredo, N.; Espinosa Jalapa, N.; Lopez Morales, S.; Ryabov A. D.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. Light-Driven Living/Controlled Radical Polymerization of Hydrophobic Monomers Catalyzed by Ruthenium(II) Metalacycles. *Macromolecules* **2012**, 45, 8135-8146.
17. Boff B, Ali M, Alexandrova L.; Espinosa-Japala, N.A.; Saavedra-Diaz, R.O.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. Rational Synthesis of Heteroleptic Tris(chelate) Ruthenium Complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(2\text{-Ph-2'-Py})(\text{L}^{\wedge}\text{L})(\text{L}'^{\wedge}\text{L}')] \text{PF}_6$ by Selective Substitution of the Ligand Trans to the Ruthenated Phenyl Ring. *Organometallics.* **2013**, 32, 5092–5097.
18. Muller, H.E.; Matyjaszewski K. *Controlled and living polymerizations.* **2009**. Wiley-VCH. pp 103- 166
19. Szwarc, M. Living Polymers. *Nature* **1956**, 178 (4543), 1168–1169.
20. (a) Ouchi, M.; Sawamoto, M. 50th Anniversary Perspective: Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Discovery and Perspective. *Macromolecules* **2017**, 50, 2603-2614. (b) Allan, L.E.N.; Perry, M.R.; Shaver, M. P. Organometallic mediated radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 127-156.

21. Braunecker, W.A.; Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93-146.
22. Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, 45, 4015–4039.
23. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, 10, 3689-3745.
24. Matyjaszewski K.; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
25. Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerizations process. *Macromolecules*, **1993**, 26, 2987-2988.
26. Wang, J.-S., Matyjaszewski, K. Controlled/"living" radical polymerization atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614-5615.
27. Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Roshan T. A.; Gordon F. Meijs, F.G.; Moad, L. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, H. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT process. *Macromolecules*, **1998**, 31, 5559-5562
28. Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization. *ACS Symposium Series*, Vol. 768. American Chemical Society. Washington, DC. **2000**, Chapter 1, pp: 2-26.
29. Matyjaszewski, K. Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization. *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. **2012**, 1-28.
30. Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide. *Macromolecules*, **2017**, 50, 7433–7447
31. Focsaneanu, K. Scaiano, J.C. The Persistent Radical Effect: From Mechanistic Curiosity to Synthetic Tool. *Helv. Chim. Acta.* **2006**, 89, 2473-2482
32. Goto a. Fukuda T. Kinetics of living radical polymerization. *Prog. Polym Sci.* 2004, 29, 329-385.

33. Moad, G. RAFT Polymerization-Then and now. Controlled Radical Polymerization: Mechanisms. *ACS Symposium Series*. **2015**, 1187. Chapter 12, 211-246.
34. Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. Atom Transfer radical addition and polymerization reactions catalyzed by ppm amounts of copper complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087-1097.
35. Simal, F.; Wlodarczak, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. Highly efficient Kharasch addition catalysed by RuCl(Cp*)(PPh₃)₂. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*. 60-71-6074.
36. Kato, M. Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Higashimura, T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1721-1723.
37. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.
38. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Metal Alkoxides as Additives for Ruthenium (II)-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6732-6737.
39. Tang, H.; Shen, Y.; Li, B.-G.; Radosz, M. Tertiary Amine-Enhanced Activity of ATRP Catalysts CuBr/TPMA and CuBr/Me₆TREN. *Macromol. Rapid. Comm.* **2008**, *29*, 1834-1838.
40. Matyjaszewski, K. Inner Sphere and Outer Sphere Electron Transfer Reactions in Atom Transfer Radical Polymerization *Macromol. Symp.* **1998**, *134*, 105-118
41. Percec, V.; Guliashvili, T.; Stjerndahl, A.; Sienkowska, M.J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S. Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Mass Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25 °C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*,14156-14165.
42. Haddleton, D. M.; Crossman, K. H.; Hunt, C.T.; Waterson, C.; Suddaby, K. Identifying the Nature of the Active Species in the Polymerization of Methacrylates: Inhibition of Methyl Methacrylate Homopolymerizations and Reactivity Ratios for Copolymerization of Methyl Methacrylate/n-Butyl Methacrylate in Classical Anionic, Alkylolithium/Trialkylaluminum-Initiated, Group Transfer Polymerization,

- Atom Transfer Radical Polymerization, Catalytic Chain Transfer, and Classical Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 3992-3998.
43. Roos, S.G. Mueller, A. Matyjaszewski, K. Copolymerization of n-butyl acrylate with methyl methacrylate and PMMA macromonomers: comparison of reactivity ratios in conventional and atom transfer radical copolymerization. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8331-5.
44. Matyjaszewski, K. Mechanistic features and radical intermediates in atom transfer radical polymerization. *Macromol Symp*, **2002**, *183*, 71-78.
45. Matyjaszewski, K.; Kajiwar, A. EPR Study of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Styrene. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 548-550.
46. Braunecker, W.A.; Tsarevsky, N.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Thermodynamic Components of the Atom Transfer Radical Polymerization Equilibrium: Quantifying Solvent Effects. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6348-6360.
47. Qiu, J. and Matyjaszewski, K. Polymerization of Substituted Styrenes by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5643.
48. Coca, S.; Jasieczek, C.B.; Beers, K.L.; Matyjaszewski, K. Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. Homopolymerization of 2-Hydroxyethyl acrylate. *J Polym Sci A1*. **1998**, *36*, 1417-1424.
49. Matyjaszewski, K., Jo, S.M., Paik, H.-J. and Gaynor, S.G. Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6398-6400.
50. Wang, J.-L., Grimaud, T., Shipp, D.A. and Matyjaszewski, K. Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1527-1534.
51. Davis, K.A., Paik, H.-J. and Matyjaszewski, K. Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1767-1776.
52. Mori, H. and Mueller, A.H.E. New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments. *Prog. Polym. Sci*, **2003**, *28*, 1403-1439.
53. Tsarevsky, N.V., Braunecker, W.A., Brooks, S.J. and Matyjaszewski, K. Rational Selection of Initiating/Catalytic Systems for the Copper-Mediated Atom Transfer

- Radical Polymerization of Basic Monomers in Protic Media: ATRP of 4-Vinylpyridine. *Macromolecules*, **2006**, 39, 6817-6824.
54. Tang, H., Radosz, M. and Shen, Y. Atom transfer radical polymerization and copolymerization of vinyl acetate catalyzed by copper halide/terpyridine. *AIChE J.* **2009**, 55, 737-746.
55. Percec, V., Popov, A.V., Ramirez-Castillo, E. and Hinojosa-Falcon, L.A. Synthesis of poly(vinyl chloride)-b-poly(2-ethylhexylacrylate)-b-poly(vinyl chloride) by the competitive single-electron-transfer/degenerative-chain-transfer mediated living radical polymerization of vinyl chloride initiated from α,ω -di(iodo)poly(2-ethylhexyl acrylate) and catalyzed with sodium dithionite in water. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 2276.
56. Kabachii, Y.A., Kochev, S.Y., Bronstein, L.M., Blagodatskikh, I.B., Valetsky, P.M. Atom Transfer Radical Polymerization with Ti(III) Halides and alkoxides. *Polym. Bull.*, **2003**, 50, 271-278.
57. Le Grogneq, E., Claverie, J., Poli, R. Radical Polymerization of Styrene Controlled by Half-Sandwich Mo(III)/Mo(IV) Couples: All Basic Mechanisms are possible. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9513-9524.
58. Brandts, J.A.M., van de Geijn, P., van Faassen, E.E., Boersma, J. and Van Koten, G. Controlled radical polymerization of styrene in the presence of lithium molybdate (V) complexes and benzylic halides. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 584, 246-253.
59. Kotani, Y., Kamigaito, M. and Sawamoto, M. (1999) *Macromolecules*, **32**, 2420.
60. Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. and McDermott, N.E. Controlled/Living Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes. *Macromolecules*, **1997**, **30**, 8161.
61. Ando, T., Kamigaito, M. and Sawamoto, M. Iron (II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, **1997**, 30, 4507-4510.
62. Teodorescu, M., Gaynor, S.G. and Matyjaszewski, K. Halide Anions as Ligands in Iron-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **2000**, 33, 2335-2339.

63. Uchiike, C., Ouchi, M., Ando, T., Kamigaito, M. and Sawamoto, M. Evolution of Iron Catalysts for Effective Living Radical Polymerization: P-N Chelate Ligand for Enhancement of Catalytic Performances. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 6819-6827.
64. Braunecker, W.A., Itami, Y. and Matyjaszewski, K. Osmium-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules*, **2005**, 38, 9402-9404.
65. Kameda, N. Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with a Rhodium (III) Complex-Organic Halide System in Dimethyl Sulfoxide. *Polymer Journal*. **2006**, 38, 516-522.
66. Wang, B., Zhuang, Y., Luo, X., Xu, S. and Zhou, X. Controlled/"Living" Radical Polymerization of MMA Catalyzed by Cobaltocene. *Macromolecules*, **2003**, 36, 9684-9686.
67. Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. and Teyssie, P. Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel (II) Complex and Different Activated Alkyl Halides. *Macromolecules*, **1996**, 29, 8576-8582.
68. Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigaito, M. and Sawamoto, M. Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, **1997**, 30, 2249-2253.
69. Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P. and Jerome, R. Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride. *Macromolecules*. **1997**, 30, 7631-7633.
70. Tang H., Arulsamy N., Radosz M., Shen Y., Tsarevsky N. V., Braunecker W. A., Tang W., Matyjaszewski K. Highly active copper-based catalyst for atom transfer radical polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16277-85.
71. Nonaka, H.; Makoto, O.; Kamigaito, M., Sawamoto, M. MALDI-TOF-MS Analysis of Ruthenium (II)-Mediated Living Radical Polymerizations of Methyl Methacrylate, Methyl Acrylate, and Styrene. *Macromolecules*, **2001**, 34, 2083-2088.

72. Simal, F., Demonceau, A. and Noels, A.F. Highly Efficient Ruthenium-Based Catalytic Systems for the Controlled Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 538.
73. Magenau A. J. D.; Kwak, Y.; Schroder, K.; Matyjaszewski K. Highly Active Bipyridine-Based Ligands for Atom Transfer Radical Polymerization. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 508–512
74. Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Nicolay, V.; Tsarevsky, M.; Coote, M.; Matyjaszewski K. Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10702–10713.
75. Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S. Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599-2660
76. Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex: Formation of Polymers with Controlled Molecular Weights and Very Narrow Distributions. *Macromolecules*, **1996**, 29, 1070-1072.
77. Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Half-Metallocene-Type Ruthenium Complexes as Active Catalysts for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene. *Macromolecules* **1999**, 32, 3820-3823
78. Tsuyoshi Ando, Masami Kamigaito, and Mitsuo Sawamoto. Catalytic Activities of Ruthenium(II) Complexes in Transition-Metal-Mediated Living Radical Polymerization: Polymerization, Model Reaction, and Cyclic Voltammetry *Macromolecules*, **2000**, 33, 5825-5829
79. Yasuhiro Watanabe, Tsuyoshi Ando, Masami Kamigaito, and Mitsuo Sawamoto. Ru(Cp*)Cl(PPh₃)₂: A Versatile Catalyst for Living Radical Polymerization of Methacrylates, Acrylates, and Styrene. *Macromolecules* **2001**, 34, 4370-4374.
80. Makoto, O.; Takaya, T.; Sawamoto, M. Precision Control of Radical Polymerization via Transition Metal Catalysis: From Dormant Species to Designed Catalysts for Precision Functional Polymers. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41 (9), pp 1120–1132
81. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Living Radical Polymerization with Designed Metal Complexes. *Advances in Controlled/Living Radical*

- Polymerization. ACS Symposium Series 854*; Washington, DC, **2003**; Chapter 8, pp 102–115.
82. Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. A New Ruthenium Complex with an Electron-Donating Aminoindenyl Ligand for Fast Metal-Mediated Living Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9994-9995.
83. Kamigaito, M. Recent developments in metal-catalyzed living radical polymerization. *Polym. J.* **2011**, *43*, 105–120.
84. Fujimura, K.; Ouchi, M.; Tsujita, J.; Sawamoto, M. Cationic Cp*-Ruthenium Catalysts for Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Cocatalyst-Independent Catalysis Tuned by Counteranion. *Macromolecules*, **2016**, *49*, 2962-2970.
85. Gonzalez Diaz, O.; Lopez Morales, S.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. Homogeneous radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate mediated by cyclometalated cationic Ruthenium (II) complexes with PF₆⁻ and Cl⁻ in protic media. *J. Polym. Sci. Part A.* **2011**, *49*, 4562-4577.
86. Olvera Mancilla, J.; Lopez Morales, S.; Palacios Alquisira, J.; Morales Morales, D.; Le Lagadec, R.; Alexandrova L. Thermal and microwave assisted polymerization of vinyl acetate catalyzed by cyclometalated ruthenium (II) complexes. *Polymer.* **2014**, *55*, 1656-1665.
87. Cornejo Martinez V.; Olvera Mancilla J.; Lopez Morales S.; Oviedo Fortino J.A.; Hernandez 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*, 299-310.
88. Fernandez S., Pfeffer M., Ritleng V., Sirlin C., An effective route to Cycloruthenated N-Ligands under Mild Conditions. *Organometallics* **1999**, *18*, 2390-2394.
89. Darling, S.B. Directing the self-assembly of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1152–1204.
90. Odian G. Principles of polymerization. John Wiley & Sons, INC., New Jersey. Fourth Edition. 2004.

91. Shipp, D.A.; Wang, J.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1998**, *23*, 8005-8008.
92. Wang, J. S.; Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Polym . Mater. Sci. Eng.* **1995**, *73*, 416.
93. Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. Block Copolymers. Synthetic Strategies, Physical Properties, and applications. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey. Fourth Edition. 2003.
94. Chi-How P.; Kong, J.; Seeliger, F.; Matyjaszewski, K. Mechanism of halogen exchange in ATRP. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 7546–7557.
95. Haddleton, D.M.; Jackson, S.G.; Stefan A. F. Bon. Copper(I)-Mediated Living Radical Polymerization under Fluorous Biphasic Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1542-1543.
96. Kotani, Y.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Living Radical Polymerization of Alkyl Methacrylates with Ruthenium Complex and Synthesis of Their Block Copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6979-6982.
97. Duquesne, E.; Habimana, J.; Degee, P.; Dubois, P. Nickel-Catalyzed Supported ATRP of Methyl Methacrylate Using Cross-Linked Polystyrene Triphenylphosphine as Ligand. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 9999-10006.
98. Sawamoto, M. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **2005**, *46*, (2), 476.
99. Davis K.; Matyjaszewski, M. Atom Transfer Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate and Preparation of block Copolymers. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4039-4047.
100. Fuji, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M. Sawamoto, M. Iron-Catalyzed Suspension Living Radical Polymerizations of Acrylates and Styrene in Water. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2949-2954
101. (a) Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth) acrylates and Related Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4482 –4486. (b) Ramakrishnan, A.; Dhamodharan, R. Facile Synthesis of ABC and CBABC

- Multiblock Copolymers of Styrene, tert-Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate via Room Temperature ATRP of MMA. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1039-1046
102. Niibayashi, S.; Hayakawa, H.; Ren-Hua Jin, R.; Nagashima, H. Reusable and environmentally friendly ionic trinuclear iron complex catalyst for atom transfer radical polymerization. *Chem. Commun.*, **2007**, 1855–1857.
103. Niitani, T.; Shimada, M.; Kawamura, K.; Kanamura, K. Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure. *J. Power Sources*, **2005**, *146*, 386–390.
104. Kelly A. D.; Matyjaszewski, K. ABC Triblock Copolymers Prepared Using Atom Transfer Radical Polymerization Techniques. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 2101-2107.
105. Torres González, J.E. Tesis de Maestría, IQ. UNAM, 2018.
106. Lutz, J.F.; Matyjaszewski, K. Nuclear Magnetic Resonance Monitoring of Chain-End Functionality in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *J. Polym. Sci. A*, **2005**, *43*, 897–910.
107. Matyjaszewski K. Nakagawa Y. Synthesis of well-defined allyl end-functionalized polystyrene by atom transfer radical polymerization with an allyl halide initiator. *Polym J.* **1998**, *30*, 138-141
108. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Iron (II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, **1997**, 4507-4510.
109. Wang, G. Synthesis of Poly(n-butyl acrylate) Homopolymers by Activators Generated by Electron Transfer (AGET) ATRP Using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Succinic Acid Catalyst. *Iranian Polymer Journal*, 2011, *11*, 931-938
110. Mark, J.E. *Polymer Data Handbook*. 2nd Edition. **2009**. Oxford University Press.
111. Gao, J.; Zhang, Z.; Zhou, N.; Zhenping, C.; Zhu, J.; Zhu, X. Copper (0)-Mediated Living Radical Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate at Ambient Temperature. *Macromolecules*. **2011**, *44*, 3227-3232.

112. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Living radical copolymerization of styrene and methyl methacrylate with a Ru(II) complex and synthesis of ABC-Type “Block-Random” copolymers. *Macromolecules*. **1998**, 31, 5582-5587.
113. Billmeyer, F.; Ciencia de los polímeros. Editorial Reverté. España. 1975. pp:335-360.



Living radical polymerization of hydrophobic monomers catalyzed by cyclometalated ruthenium(II) complexes: Improved control and formation of block co-polymers



M. García Vargas^a, G. Mendoza Aquino^a, C. Aguilar Lugo^a, S. López Morales^a,
J.E. Torres González^b, R. Le Lagadec^{b,*}, L. Alexandrova^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México City, Mexico

^b Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510 México City, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

ATRP
Ruthenium complexes
Macroinitiator
Block co-polymer
Terpolymer

ABSTRACT

Living radical polymerizations of three representative monomers, styrene (St), methyl methacrylate (MMA) and *n*-butyl acrylate (BA) catalyzed by cyclometalated ruthenium(II) complex, *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆, has been investigated. It has been shown, that the control over all three homo-polymerizations may be significantly improved in the presence of small amounts of another ruthenium(II) complex, Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)₂]PF₆, bearing strongly bound bidentate ligands. Although the mechanism of the phenomenon is rather different in the case of St and in the case of MMA and BA polymerizations. The best control was achieved in polymerization of St, while BA polymerization remained the worst controlled. The possibility of formation of sequential di- and tri-block copolymers from these monomers has been demonstrated.

1. Introduction

The discovery of the concept of reversible deactivation radical polymerization (RDRP) gave a second wind for the polymer synthesis via radical mechanism and resulted in the preparation of functional polymeric materials with desirable molar mass and architecture, which was not possible to obtain using the free radical methodology [1–4].

Among the existing methods of RDRP, transition-metal-catalyzed living radical polymerization or atom-transfer radical polymerization (ATRP) is known as a versatile and robust approach allowing the synthesis of a broad spectrum of well-defined polymers and new materials such as block- and gradient copolymers, dendrimeric or brush macromolecules [3–7].

The method is based on the reversible activation of carbon-halogen polymer terminals by transition metal catalysts through a one-electron redox cycle. If the reversibility is fast enough and the equilibrium shifted to the dormant species, it allows minimizing a proportion of undesirable side reactions leading to the “dead” polymer chains. This is a catalytic process that can be mediated by many redox-active metal complexes, including Cu [3,5,7], Ru [4,6], Fe [8,9], Ni [10], Re [11] and Pd [12] complexes. Copper derivatives are the most often used since they have been found to be very effective catalysts in ATRP of different monomers in various media and, additionally, their synthesis

is usually straightforward [3,5].

The mechanism of the Cu-catalysis has been deeply investigated and the corresponding rules, such as the influence of ligand structure, initiating system and common monomer activities in ATRP have been established [5,7,13]. Although the Ru-based catalysts were among the first applied [14] and many Ru-complexes have been shown to be effective catalysts for living radical polymerization (LRP) of different vinylic and metha/acrylic monomers, they generally need some additives, such as aluminum isopropoxide or alkylamines, in order to promote the polymerization at a reasonable rate [4,6]. The large capacity of the coordination sphere of ruthenium (usually in an octahedral geometry), together with its high tolerance to functional groups, allow the coordination of a wide variety of ligands to the ruthenium center [15,16]. Since the catalytic performance is determined to a great extent by ligand surroundings, ruthenium complexes remain very attractive candidates for searching new active catalysts. Among the available Ru-catalysts half-metallocene Cp* (pentamethylcyclopentadienyl) complexes are particularly promising since they are capable to promote LRP of three representative hydrophobic monomers; methyl methacrylate (MMA), methyl acrylate (MA) and styrene (St) under quite similar conditions [4,17,18].

Recently, a new cationic Cp*-ruthenium(II) complex bearing coordinating labile MeCN ligand has been reported by Sawamoto's group

* Corresponding authors.

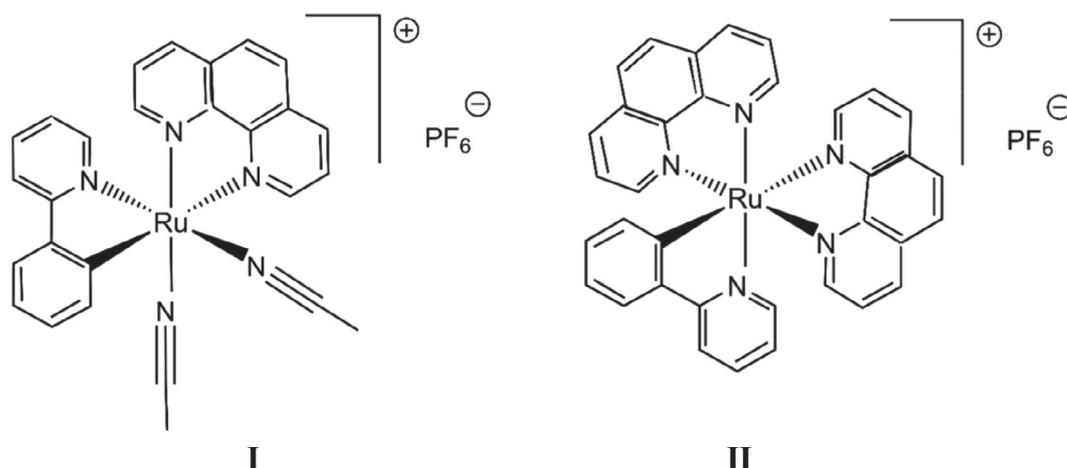
E-mail addresses: ronan@unam.mx (R. Le Lagadec), laz@unam.mx (L. Alexandrova).

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.037>

Received 7 July 2018; Received in revised form 18 August 2018; Accepted 21 August 2018

Available online 24 August 2018

0014-3057/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Scheme 1. Structures of the *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ (I) and [Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)₂]PF₆ (II).

[19]. This compound turned out to be much more effective catalyst in the LRP of MMA and acrylates than its neutral precursors, acting without any additives and its activity could be tuned by the counterion.

Our research group has been working for some time on the use of cyclometalated Ru(II) compounds for LRP of hydrophilic and hydrophobic monomers [20–26]. It has been found that the complexes bearing labile ligands may be useful in LRP of monomers providing active radicals, such as vinyl acetate [20], but their application for polymerizations of conjugated monomers resulted in poorly controlled processes [21]. Additionally, they were not stable under the polymerization conditions, affecting their catalytic efficiency. On the other hand, much more stable complexes composed by strongly bound bidentate ligands as 1,10-phenanthroline (phen) or 2,2'-bipyridine (bpy) have been shown to be effective catalysis for LRP of St [22], but they did not promote LRP of metha/acrylic monomers [23].

Cationic cyclometalated *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ (I) complex (*cis* means that both acetonitrile ligands are in *cis* position relatively to the Ru-C bond [24], see Scheme 1) including strongly bound (*o*-C₆H₄-2-py, phen) and relatively labile MeCN ligands showed the best catalytic behavior so far [25–27]. Complex I was able to catalyze LRP of different monomers being light- and heat-activated. However, the level of control was not always satisfactory, particularly for the heat-activated polymerizations of MMA and *n*-butyl acrylate (BA).

In this paper we wish to report on the improvement of the control in the polymerizations mediated by I in the presence of small amount of another Ru complex bearing only bidentate ligands, [Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)₂]PF₆ (II) (see Scheme 1), and the synthesis of different sequential block copolymers formed by the three representative monomers St, MMA and BA using the same initiating system.

2. Experimental

2.1. Materials

All reagents were acquired from Aldrich Chem. Co. The monomers styrene, methyl methacrylate, and butyl acrylate, were washed with 5% sodium hydroxide solution and dried over magnesium sulfate overnight. They were passed through a column filled with neutral alumina and vacuum distilled under reduced pressure. Toluene (99.9%), 2-butanone (MEK, HPLC, ≥99.7%), MeOH (99%), THF (HPLC grade) and ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB) (98%) were used as received.

2.2. Measurements and characterization

The conversions were determined by gas chromatography (GC)

using Shimadzu GC-2010 gas chromatograph from the residual monomer relative to the internal standard (*n*-decane). The molecular weights and the molecular weight distributions (MWD) of the polymers were determined by GPC chromatography on a Waters 2695 ALLIANCE Separation Module apparatus equipped with two HSP gel columns (HR 4E molecular weight range from 50 to 1×10^5 and HR 5E from 2×10^3 to 4×10^6) in series and a RI Waters 2414 detector. THF was used as an eluent at 35 °C with a flow rate of 1.0 mL/min. Linear PSt and PMMA standards were utilized for the GPC calibrations.

Theoretical molecular weights were calculated according to the following equation: $M_{n,th} = ([\text{Monomer}]_0 / [\text{Initiator}]_0) \times \text{conversion} \times \text{MW}_{\text{monomer}}$ where $0 \leq \text{conversion} \leq 1$.

¹H NMR spectra were obtained in solutions at room temperature on a Bruker Avance 300 MHz spectrometer.

2.3. Synthesis of Ru complexes

The complexes, *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ (I) and [Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)₂]PF₆ (II), were prepared according to the reported procedures [28,29].

2.4. Polymerization procedure

The polymerizations were carried out under argon atmosphere in 15 mL Schlenk glass tubes equipped with a stir bar.

2.4.1. Homopolymerizations

Styrene polymerizations were performed in bulk, all others polymerizations were carried out in solutions (monomer/solvent 50% v/v) with ethyl 2-bromoisobutyrate EBiB as initiator and *n*-decane (0.3 mL) as internal standard. The initial molar ratios in most polymerizations were $[\text{Monomer}]_0 / [\text{EBiB}]_0 / [\text{Ru}^{II}]_0 = 200/1/1$ or $400/2/1$. The typical procedure was performed as follows: I (62 mg, 0.090 mmol) was added to a Schlenk tube under constant flow of argon, MMA (2.0 mL, 18.77 mmol) and toluene (2.0 mL) were introduced by a syringe and the mixture was degassed by freeze-pump-thaw cycles (3 times). After stirring about 15 min to generate homogeneous solutions, EBiB (0.014 mL, 0.093 mmol) was added via syringe and the tube was immersed into an oil bath previously preheated at 80 °C. Samples were taken periodically by N₂ purged syringe. Finally, the resulting polymeric products were precipitated in cold MeOH and analyzed by GPC. The samples for ¹H NMR analysis were passed through a layer of Florisil to remove the catalyst residues. The polymerizations of BA and St were performed similarly, but small amount of DMF (5% v/v) was added in the reaction mixtures of BA in order to improve the solubility of the Ru (II) complexes.

Table 1
Polymerizations mediated by I.

Monomer	t °C	Time (h)	Conv. (%)	$M_{n,GPC} \times 10^{-3}$	$M_{n,th} \times 10^{-3}$	DI
St	100	6	64	16.6	13.0	1.25
MMA	80	6	65	14.3	13.1	1.37
BA	80	6	81	16.0	20.7	1.77

Conditions: $[Monomer]_0/[I]_0/[EBiB]_0 = 200/1/1$; St/bulk; MMA(BA)/toluene = 50/50 v/v.

2.4.2. Synthesis of AB block copolymers

AB block copolymers were prepared by two methods: (1) employing isolated macroinitiator in the subsequent polymerization of another monomer and (2) without isolation of macroinitiator.

The syntheses of the macroinitiators of PSt, PMMA and PBA were carried out under the same conditions as described for the homopolymerizations using a mixture of catalysts I and II in proportions of 80:20 for PSt-Br and 90:10 for PMMA-Br and PBA-Br correspondingly.

The macroinitiators were purified from the catalyst residues by filtration over Florisil. To obtain block copolymer of PSt-*b*-PMMA the procedure was as follows: PSt-Br (323 mg, 0.040 mmol), MMA (0.85 mL, 8.01 mmol) and I (26 mg, 0.040 mmol) were added to the flask and dissolved in toluene (0.9 mL). After stirring to generate homogeneous solutions, the reaction mixture was degassed and placed in an oil bath at 80 °C. After certain period of time the resulting product was precipitated into cold MeOH, filtered off and analyzed by GPC and ¹H NMR. The other block copolymers were obtained similarly using toluene as solvent at 80 °C, except for the extension reactions with St; these were performed in bulk at 100 °C. For the synthesis of PSt-*b*-PBA di-block, the following initial concentrations were used: PSt-Br (272 mg, 0.034 mmol), I (23 mg, 0.034 mmol) and BA (1.0 mL, 6.97 mmol). For PMMA-*b*-PBA di-block, the initial concentrations were: PMMA-Br (163 mg, 0.034 mmol), I (23 mg, 0.034 mmol) and BA (1 mL, 6.97 mmol). For PBA-*b*-PMMA di-block, the initial concentrations were: PBA-Br (120 mg, 0.046 mmol), I (30 mg, 0.046 mmol) and MMA (1 mL, 9.38 mmol). For PBA-*b*-PSt, the initial concentrations were: PBA-Br (237 mg, 0.043 mmol), I (28 mg 0.043 mmol) and St (1 mL, 8.72 mmol).

The synthesis of PMMA-*b*-PSt was performed without purification of the first PMMA block as described below: first, MMA was polymerized at 80 °C for 8.5 h (approx. 70% conversion), then the reaction was cooled to room temperature and evaporated to dryness under reduced pressure at 40 °C. The polymer sample was taken under argon flow for the GPC probe and then a fresh solution of St in toluene (50/50 v/v) was added via syringe. The mixture was stirred at room temperature to

form an homogeneous solution and then immersed into an oil bath preheated at 100 °C. After certain period of time the solution was precipitated into cold MeOH and the resulting polymer was analyzed by GPC and ¹H NMR.

2.4.3. Synthesis of ABC triblock copolymer

Purified by filtration over a layer of Florisil PSt-*b*-PMMA (106 mg, 0.007 mmol) was employed as macroinitiator in the polymerization of BA (0.20 mL, 1.40 mmol) in MEK (0.5 mL, -) and I (8 mg, 0.012 mmol). All the reagents were added to the flask, degassed through the triple vacuum-argon cycle and dissolved at room temperature during 20 min affording an homogeneous solution, then the reaction mixture was heated in an oil bath at 70 °C for 20 h reaching a conversion of BA ~ 25%.

3. Results and discussion

3.1. Homopolymerizations

Cationic cyclometalated *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ (I), which has been used as the principal catalyst in the polymerizations of three representative monomers St, MMA, and BA, reported here is a 18-electron complex composed by two strongly bound (*o*-C₆H₄-2-py and phen) and two more labile MeCN ligands (see Scheme 1 for the structure). The compound is very stable and can be handled without any special precautions in air, additionally, its synthesis is fairly simple and effective [28,29]. LRP of these monomers catalyzed by this complex under visible light irradiation and conventional heating have previously been reported [25–27].

Since the complex is coordinatively saturated it should be activated through the loss of one of the ligands [30,31] and, indeed, selective dissociation of one of the MeCN ligands under visible light was established as the reason of its activity in a number of photo-polymerizations [25,29]. Though the complex is resistant to thermo-substitution, it was also found to be active in radical polymerizations under thermally triggering conditions at 70–100 °C [27]. The main data on the polymerizations of three representative monomers, St, MMA and BA, catalyzed by I are given in Table 1.

Importantly, all the processes were conducted under similar conditions, using the same initiator and without any additives. The polymerizations were rather fast and proceeded to high conversions. However, the level of control was not very good, particularly at the early stages of the polymerizations. The polymerization kinetics plotted in semi-logarithmic coordinate and evolutions of the molecular weights

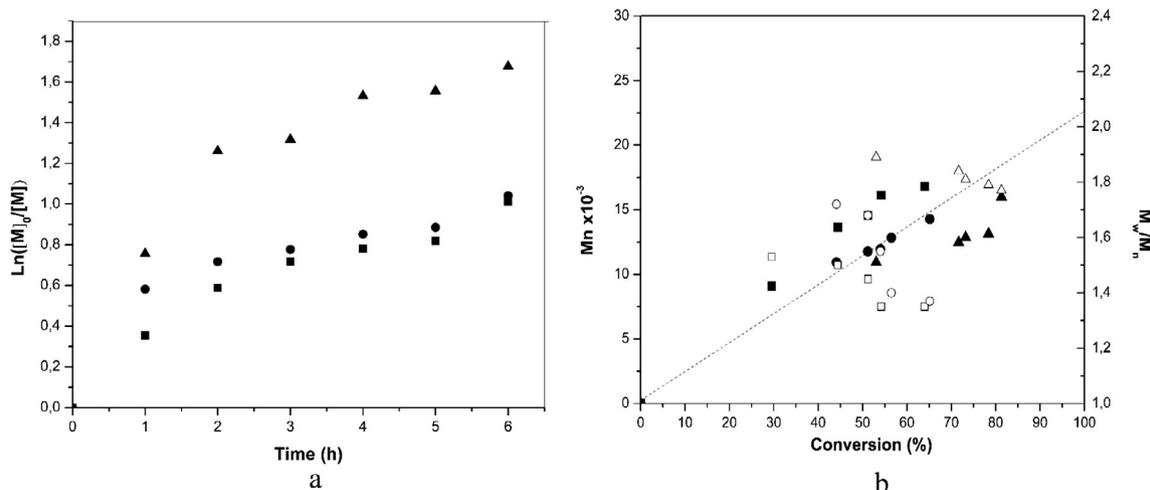


Fig. 1. (a) Kinetic plots and (b) Evolution of the molecular weights (closed symbols) and M_w/M_n (open symbols) with conversion for polymerizations of St (■□), MMA (●○) and BA (▲△) mediated by I. Conditions: St bulk, 100 °C; MMA/toluene (50/50 v/v) 80 °C; BA/toluene (50/50 v/v) 80 °C. $[Monomer]_0/[EBiB]_0/[I]_0 = 200/1/1$.

with conversion are depicted in Fig. 1.

As can be seen from the figure, the kinetic plots of the polymerizations did not pass through the origin of the coordinates (Fig. 1a). Some kind of “jump” in the conversion was observed at the beginning of the reactions, which was more pronounced in the polymerizations of MMA and BA than in the case of St polymerization. The growth in the molecular weights with conversion was observed in all cases, but the molecular weight distribution (MWD) was narrow enough only for PST ($M_w/M_n = 1.25$). For the other two polymerizations, the dispersity indexes were not satisfactorily low, particularly for the BA process. Thus, the polymerization of St was a better controlled process among all others studied.

The abrupt growth in the rate observed at the early stage of the polymerizations may be consequence of the fast generation of radicals by I. The possible loss of one of MeCN ligands can result in a formation of a 16 electron complex with a vacant site in the coordination sphere capable to interact with an alkyl halide initiator (EBiB in our system) affording 17-electron Ru(III)-Br complex and initiating radical. The investigation of the behavior of I in different reaction media and using model reactions made us suspect that the unsaturated complex derived from I could be more stable in St than in MMA or BA. For example, the structural isomer of I, *trans*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆ with one MeCN ligand in *trans*-position of the Ru-C bond, was also tested in LRP of these monomers. It is known that, due to a strong *trans* influence, the *trans* isomer is much more active towards ligand substitution than its *cis*-analogue [24], and as such was expected to be more active catalyst.

However, it was able to mediate the polymerization of St with fairly the same level of control and rate as I (*cis*-isomer), but the polymerizations of MMA and BA did not proceed with this complex because of its very fast decomposition under the reaction conditions. This result may be considered as an indirect evidence that St was somehow able to stabilize the complex. We have now been able to obtain direct evidence of the stabilization of the unsaturated species derived from I by coordination of the styrene vinyl double bond that will be described in a forthcoming article.

On one hand, such stabilization allows the prolongation of the life of the 17-electron species, but, on the other hand, can decrease its activity or ability to interact with EBiB, that makes I to be more active in MMA and BA polymerizations. It may generate high radical concentration at the beginning of the reaction, resulting in the observed rate increase in both polymerizations.

A few years ago, we reported LRP of St catalyzed by another cyclometalated complex of [Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)₂]PF₆ (II) bearing only strongly bound bidentate ligands [22]. In spite of the strong bonds between the Ru center and the ligands, the complex was surprisingly active in the polymerization of St, but it was not able to mediate polymerizations of acrylate and methacrylate monomers [23].

In an attempt to improve the control and get smoother polymerizations several approaches were tested, including different temperature regimes, different solvents and variations of the Ru(II) catalysts. The best results were obtained when the complexes I and II were combined. The polymerization of St was almost perfectly controlled using a mixture of both catalysts. Semilogarithmic plots of conversion vs time together with evolution of the molecular weights with conversion for polymerization of St mediated by mixture of I and II in different ratios are presented in Fig. 2(a and b). The reaction proceeded very smoothly, the kinetic plots passed through the origin and no deviation from linearity even at the start was observed. The kinetic plots were linear independently on the composition of the combination of the catalysts. The reaction rate decreased when increasing the content of complex II in the mixture, which could be expected taking into account that the polymerization was slower when mediated by pure II than when mediated by pure I. The polymerization was fast and proceeded to high conversion in 6–8 h in the presence of 20%–50% of II in the catalytic mixture (Fig. 2a). The coincidence between experimental and

calculated molecular weights was better and the dispersity indexes were also much narrower than in the case of polymerizations mediated by pure catalysts I or II. The GPC traces of PST synthesized in the process mediated by combination of I:II = 0.8:0.20 are depicted in Fig. 2c. Besides, though the polymerization was getting slower with decreasing the total catalyst concentration, it still proceeded with acceptable rate (conversion of 50% in 12 h) and good control ($M_w/M_n \sim 1.2$) even at initial molar ratio of $[St]_0:[Ru^{II}]_0 = 2000:1$.

The polymerizations of MMA and BA monomers were also tested using mixtures of I and II. The data on polymerizations of MMA and BA conducted by mixed catalyst (0.9 I + 0.1 II) are shown in Figs. 3 and 4, correspondingly. Interestingly, both polymerizations slowed down significantly even in the presence of only 10% of II in the mixture. For example, it took 12 h to reach conversions of 45% ($M_n = 10.9 \times 10^3$ and $DI = 1.29$) and 61% ($M_n = 27.0 \times 10^3$ and $DI = 1.60$) for MMA and BA, respectively, while almost quantitative conversions were obtained for both monomers in 6–7 h under the same conditions but using catalyst I only. After 20 h of reaction, conversions of 60% were obtained for MMA ($M_n = 12.8 \times 10^3$ and $DI = 1.31$) and 88% for BA ($M_n = 42.3 \times 10^3$ and $DI = 1.61$). Such effect could not be the consequence of a decrease in the content of I because variation within 10% of catalyst concentration had very little influence on the character of the polymerization. The changes in the kinetics of the polymerizations were very significant. Importantly, both reactions proceeded in a much smoother way, without the dramatic rise observed at the beginning, than those catalyzed by pure I. In order to demonstrate this effect more clearly the high conversion points are not depicted in the Figs. 3 and 4. As it can be seen from the Figures, lower values of dispersity indexes and better coincidence between the calculated and experimental molecular weights of both polymers, PMMA and PBA, were obtained using the mixed catalyst at low, up to 30–40%, conversions. While this tendency is maintained for high conversions in the case of MMA monomer, the BA monomer started to demonstrate a deviation from linearity at higher conversion, and the deviations increased with increase of the conversion. This effect is probably due to the instability of BA-Br terminals during such a long period of heating and, as a consequence, the growth of termination reactions. Therefore, it may be concluded that the control was also improved in these polymerizations, particularly for MMA and BA to limited conversions. Further increase in the content of II in the catalytic mixture to 20% resulted in very slow polymerizations.

3.2. Mechanistic considerations

Although the presence of small amounts of II in the main catalyst I resulted in better controlled polymerizations of all three monomers, St, MMA and BA, the mechanism may be complex and quite different in the case of St and in the case of MMA and BA polymerizations. First, such deceleration of the polymerization rate in the presence of only 10% of II noticed for MMA and BA was not observed for St. Second, as we already mentioned, complex II efficiently catalyzed the LRP of St, but was not active in the MMA and BA polymerizations. Activation of II in the polymerization of St was explained by the possible generation of one vacant site *via* the decoordination of the nitrogen atom of one phenanthroline ligand lying in *trans*-position of the Ru–C bond [22]. The better stabilizing capacity of St may facilitate such dissociation in contrast to MMA and BA.

Even if detailed mechanistic studies are beyond the scope of the present report, some experiments were performed in order to explain the unusual catalytic behavior of the mixture of two ruthenium(II) complexes. When a 1:1 mixture of complexes I and II was stirred for up to 48 h at room temperature in various solvents (CD₃CN, CDCl₃, acetone-*d*₆), no changes could be detected by ¹H NMR. When the same mixture in acetone-*d*₆ was heated at 60 °C for 24 h, complex II remained intact, while complex I was isomerized into its *trans* isomer, consistent with our previous reports [24]. Thus, under those conditions, the

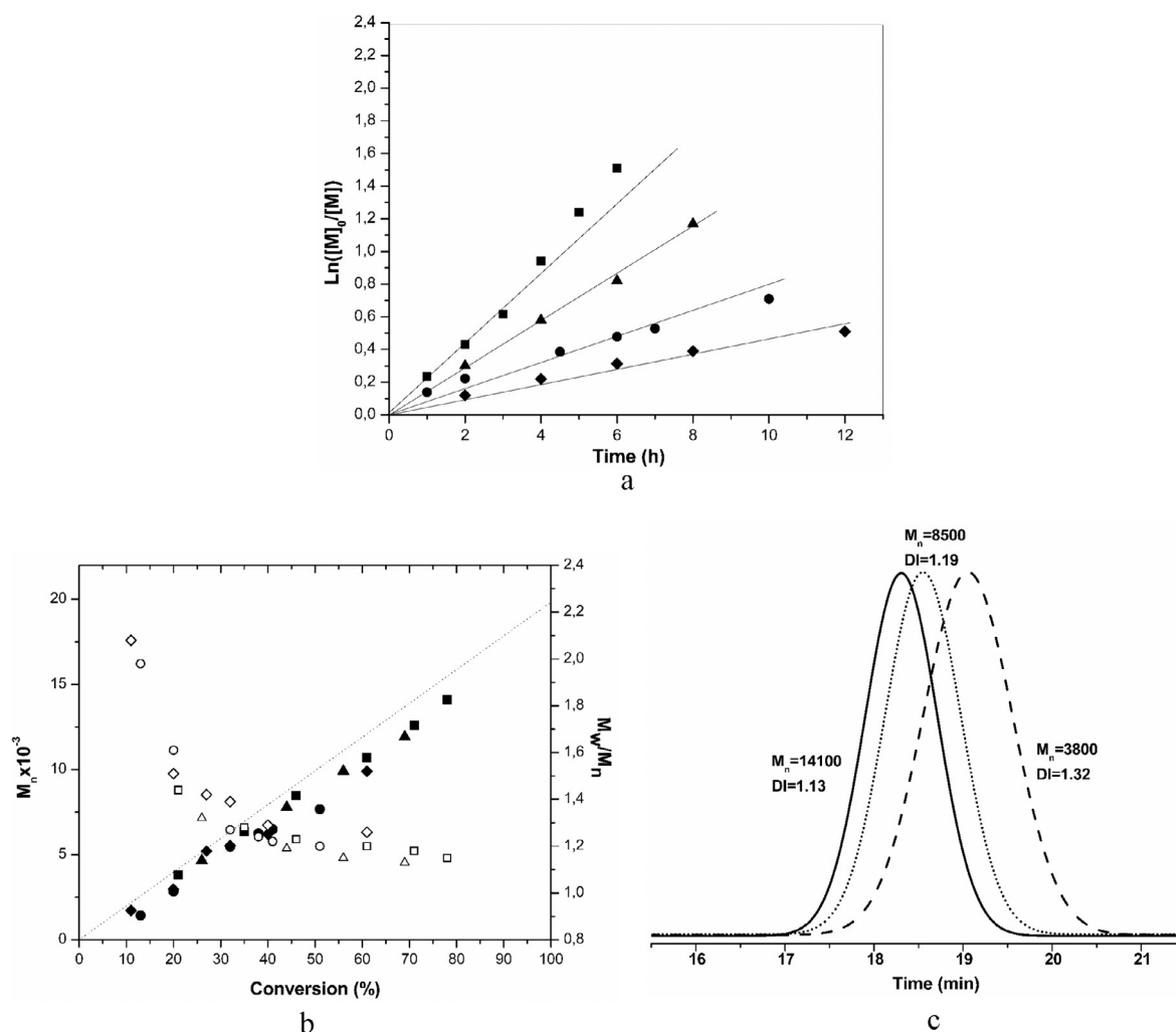


Fig. 2. (a) Kinetic plots, (b) Evolution of molecular weights (closed symbols) and M_w/M_n (open symbols) with conversion for polymerizations of St mediated by mixed (I + II) catalyst at 100 °C in bulk. (■□) $[St]_0/[EBiB]_0/[0.8 \text{ I} + 0.2 \text{ II}]_0 = 400/2/1$; (▲△) $[St]_0/[EBiB]_0/[0.5 \text{ I} + 0.5 \text{ II}]_0 = 400/2/1$; (●○) $[St]_0/[EBiB]_0/[0.2 \text{ I} + 0.8 \text{ II}]_0 = 400/2/1$; (◆◇) $[St]_0/[EBiB]_0/[0.5 \text{ I} + 0.5 \text{ II}]_0 = 2000/20/1$. (c) GPC curves for PSt obtained with $[St]_0/[EBiB]_0/[0.8 \text{ I} + 0.2 \text{ II}]_0 = 400/2/1$.

generation of a new species coming from the reaction between the I and II metalacycles could be discarded. Nevertheless, in order to have such important effect on the kinetics of the polymerizations, complex II should be involved in the redox equilibrium of between Ru(II) and Ru(III) species. Composed by strongly bound ligands, complex II should be much less reactive towards ligand substitution than I and, thus, may be able to generate Ru(III) deactivators such as $[Ru(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-py}(\text{phen})_2]^{2+}(X^-)_2$ ($X^- = \text{PF}_6^-$ and/or Br^-) via a one electron outer sphere mechanism by trapping counterion from decomposed residues of I or reacting with initiator. The formation of such deactivator should affect the ATRP equilibrium, shifting to dormant species and, therefore, achieving slower and better controlled process. When a 1:2 mixture of II and EBiB in acetone- d_6 was heated at 60 °C for one hour, the ^1H NMR signals corresponding to II disappear, along with the generation of a series of new broad signals, which could be indicative of the formation of a Ru(III) species. Unfortunately, we were not able to isolate and fully characterize the new compound.

However, more experiments should be performed in order to confirm the mechanism. The major problem is that the model reactions should be carried out under conditions similar to those of the polymerizations, but the complexes have limited solubility in non-polar organic media that did not allow to run NMR experiments of good quality.

3.3. Synthesis of block-copolymers

One of the principal advantages of RDRP is the possibility to obtain new polymeric materials based on traditional monomers, such as sequential block copolymers, for example. Such copolymers because of the covalent bonding of two or more different monomers exhibit quite unusual morphology that give rise to their unique properties [32–35]. Block copolymers formed by three or more distinct types of blocks (ABC) are of particular interest [36,37]. The syntheses of sequential block copolymers *via* ionic living polymerization frequently require rigorous conditions and, besides, may only be applied to a limited range of monomers [34,38]. RDRP methodologies allowed the preparation of a broad suite of new block copolymers under significantly less stringent reaction conditions [1–7,39]. Recent development in ATRP has successfully enlarged monomer combination for block-copolymers [3,6,7]. High-end functionality in the 1st block is an indispensable condition for the formation of well-defined block-copolymers. However, this may not be sufficient when a combination of monomers with different reactivities is implied. The order of the monomer addition is also very important for the efficient preparation of block-copolymers. Such order is well established for the Cu-catalyzed ATRP as methacrylates > styrene ~ acrylates, meaning that PMMA should be chain-extended by St and not *vice versa*, if the method of halogen exchange is not used for improving cross-propagation [7,40]. Such detailed studies have not been reported for other transition metal catalysts. Therefore, we have

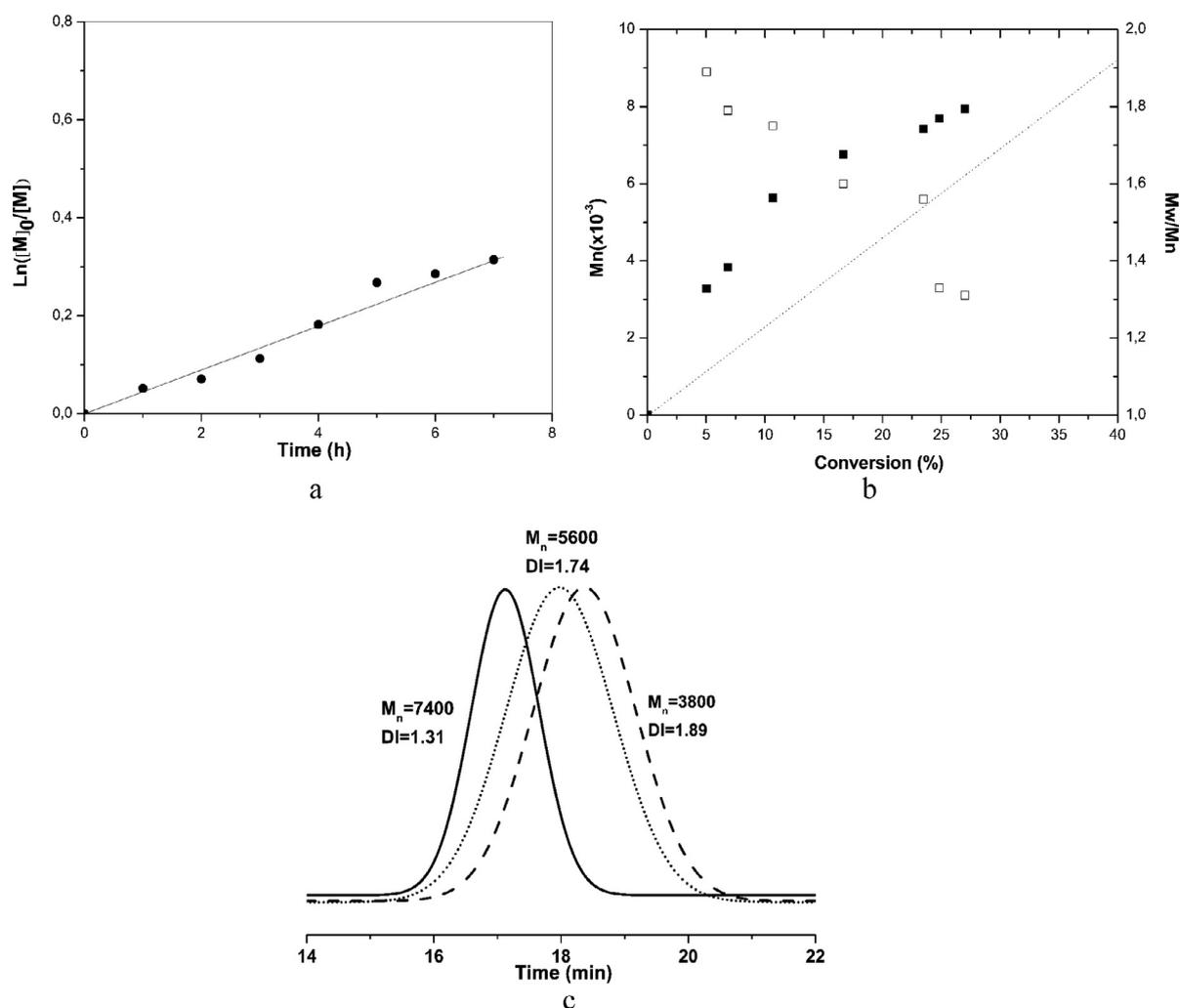


Fig. 3. (a) Kinetic plot of polymerization of MMA mediated by mixed catalyst (0.9 I + 0.1 II) at 80 °C in toluene (50/50 = v/v) with the ratio of $[MMA]_0/[EBiB]_0/[Ru]_0 = 200/1/1$. (b) Evolution of M_n (closed symbols) and M_w/M_n (open symbols) with conversion; (c) Examples of GPCs of PMMA obtained under these conditions.

examined the possibility of generating AB di-block copolymers employing the most representative monomers, St, MMA and BA, varying sequence of addition.

3.3.1. Block copolymers from PSt

Since the polymerization of St was the best controlled process using our Ru(II) catalysts, we decided to start with PSt-Br macroinitiator, that was employed in subsequent polymerization of MMA and BA. The conditions of the second polymerizations were very similar to those of the homopolymerizations. Indeed, the chain extension with MMA was quite successful; the conversion reached 40% after 6 h of the second polymerization and a two-fold increase in the molecular weights from 8,000 to 16,000 was obtained in this reaction time according to the GPC analysis, as can be seen from data presented in Table 2 and Fig. 5. Furthermore, the GPC curve after the second polymerization (Fig. 5a) was quite symmetrical meaning that the grand majority of the PSt-chains were successfully extended.

Analysis of the block co-polymer by 1H NMR spectroscopy exhibited the presence of the characteristic signals from both PSt and PMMA structures (see Fig. 5b) according to the data reported in the literature [41–45]. The group of signals around δ 1.5–2.2 ppm was attributed to the protons α -CH and β -CH₂ from both monomer units. Another group of signals observed between δ 6.3 and 7.2 ppm was assigned to the aromatic protons of the styrene units and, finally, the characteristic singlet from the methoxy group of PMMA was detected at δ 3.7 ppm.

The ratio of the integrals of the aromatic signals from PSt (5 protons) and the singlet from PMMA at δ 3.7 ppm (3 protons) resulted in values of molecular fractions of $F_{PSt} = 0.48$ and $F_{PMMA} = 0.52$, that coincides well with 2-fold increase in the molecular weights obtained by GPC.

However, when the PSt-Br was employed as a macroinitiator in the polymerization of BA, the second polymerization was very slow and resulted in the copolymer with bimodal MWD (see Fig. 6); thus, GPC analysis reveal very slow initiation of BA polymerization by PSt-Br as most of the PSt chains remained unreacted with BA.

3.3.2. Block copolymers from PMMA

In order to synthesize PMMA-*b*-PSt copolymer we used an unpurified PMMA sample obtained at $\sim 70\%$ of conversion as described in the Experimental Section. After evaporation to dryness in vacuum at 40–45 °C (no polymerization was observed at this temperature), the residual PMMA was dissolved in toluene at room temperature and a fresh portion of St was added via syringe. Then the Schlenk flask with the reaction mixture was placed at 100 °C for another 9 h in order to obtain a reasonably high conversion of $\sim 65\%$. The GPC traces of both polymers, initiating PMMA and obtained after the second St polymerization, are shown in Fig. 7a. As can be seen, both curves were monomodal and a significant increase of the molecular weights from 16,100 to 30,300 was detected after the second polymerization. The 1H NMR analysis clearly showed the presence of PMMA and PSt in the copolymer. Amount of the St units in the copolymer determined from

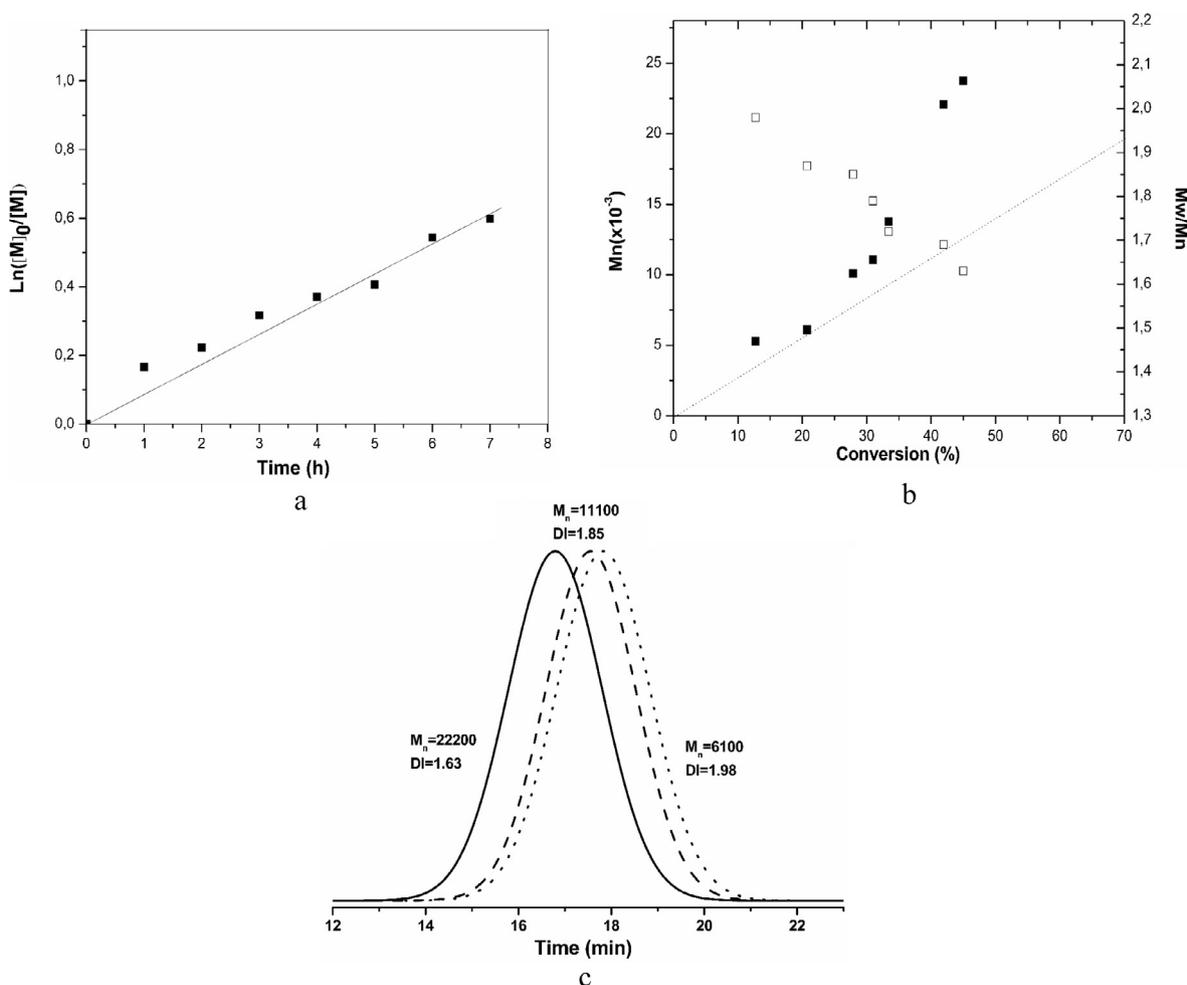


Fig. 4. (a) Kinetic plots for polymerization of BA mediated by mixed (0.9 I + 0.1 II) catalyst at 80 °C in toluene (50/50 = v/v) with the ratio of $[BA]_0/[EBiB]_0/[Ru^{II}]_0 = 200/1/1$. (b) Evolution of M_n (closed symbols) and M_w/M_n (open symbols) with conversion; (c) GPC traces of PBA obtained under these conditions.

the spectrum was almost equal to the amount of MMA units ($F_{PSt} = 0.50$ and $F_{PMMA} = 0.50$) that coincides quite well with the increase in the molecular weights detected by GPC calibrated with the PSt standards. The small difference between the molecular weights determined by GPC and the 1H NMR methods could be explained by the difference in hydrodynamic volumes between PMMA and PSt. However, the MWD of the resulting PMMA-*b*-PSt co-polymer was broader than the MWD of the initiating PMMA. It may indicate the initiation of St by PMMA-Br macroinitiator was not complete, although no visible low molecular weight shoulder was observed in GPC curve of the copolymer.

The PMMA macroinitiator with $M_n = 4800$ and $M_w/M_n = 1.66$ was used to initiate polymerization of BA. The MWDs of the macroinitiator and resulting diblock copolymer together with its 1H NMR spectrum are shown in Fig. 8. The GPC curve of the copolymer was

monomodal and indicated an increase in the molecular weights to 7400. Additionally, MWD of the copolymer was narrower than that of the macroinitiator, meaning the effective initiation of the subsequent polymerization of BA. The signals from both monomer units of MMA and BA were detected in the 1H NMR spectrum [46] and the ratio between the integrals of singlets at δ 3.7 ppm assigned to the methyl ester protons (3H, MMA) and at δ 4.10 ppm from methylene of BA units (2H) allows to estimate the content of fraction of PMMA and PBA in the copolymer as $F_{PMMA} = 0.85$ and $F_{PAB} = 0.15$ that is in good agreement with the GPC result.

3.3.3. Block copolymers from PBA

The polymerization of BA was the most complex to control using both pure I and mixed I + II Ru catalysts. MWDs of the resulting PBA were always broader than those of PSt and PMMA. Therefore, we did

Table 2
Synthesis of block copolymers.

Macroinitiator	Monomer added	T (°C)	time (h)	% Conv	$M_n(\text{GPC})_{\text{init}}$	$M_n(\text{GPC})_{\text{ext}}$	DI
PSt-Br	MMA	80	6	40	8000	16,200	1.49
PSt-Br	BA	80	6	44	7400	bimodal	3.71
PMMA-Br	St	100	9	65	16,100	30,300	1.80
PMMA-Br	BA	80	20	18	4800	7400	1.49
PBA-Br	MMA	80	6	29	2600	4900	3.31
PBA-Br	St	100	6	35	5500	8900	2.62

Extension conditions: $[\text{Macroinitiator}]_0/[I]_0/[\text{Monomer}]_0 = 1/1/200$; 80 °C for extensions with MMA and BA; 100 °C for extensions with St.

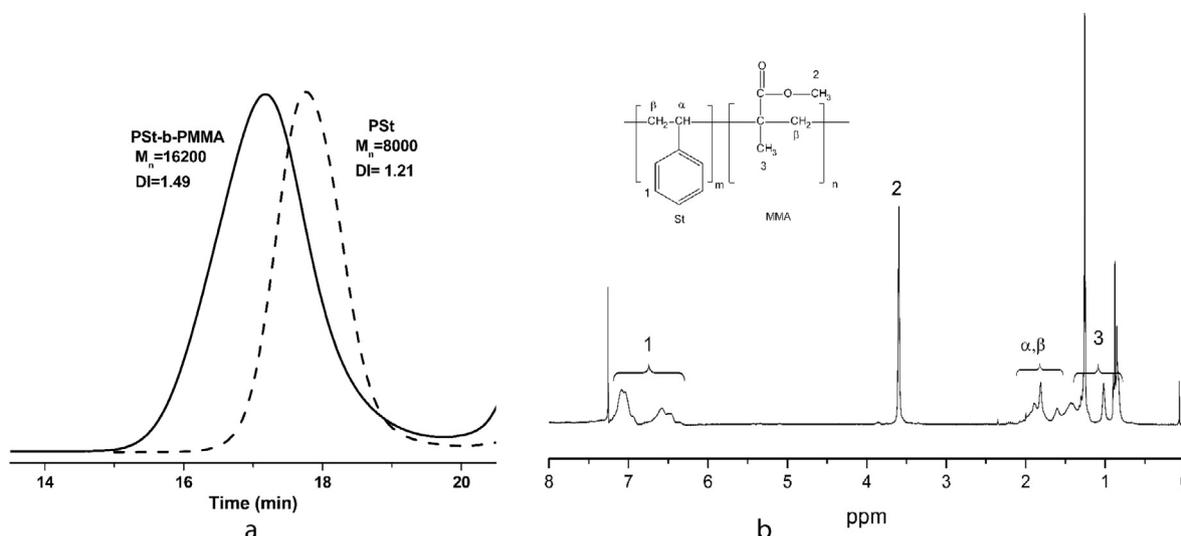


Fig. 5. (a) GPC traces of PSt macroinitiator and PSt-b-PMMA; (b) 1H NMR spectrum ($CDCl_3$) of PSt-b-PMMA co-polymer.

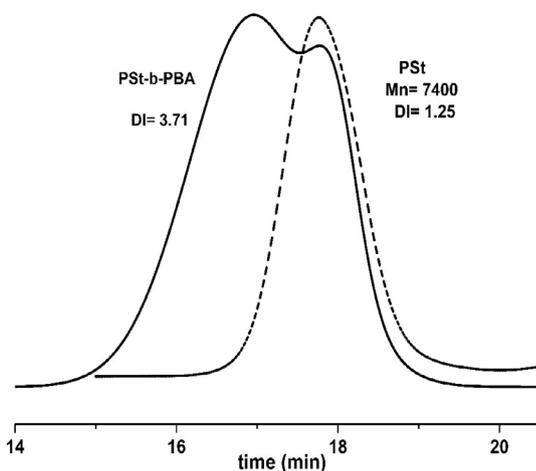


Fig. 6. GPC traces of PSt macroinitiator and co-polymer obtained after the chain extension with BA.

not expect high efficiency from the second polymerizations initiated by PBA. Indeed, the extension of PBA with MMA produced a co-polymer of very broad MWD ($M_w/M_n = 3.31$) as shown in Fig. 9. Even if an increase in the molecular weights was observed after the extension, it was difficult to evaluate the extension efficiency because of the broad MWD. The signals from PMMA were also detected in the 1H NMR spectrum of the copolymer, confirming the formation of PBA-*b*-PMMA.

The better result was obtained when PBA macroinitiator was applied for St polymerization. In spite of high M_w/M_n value the GPC curve of the copolymer was symmetrical and monomodal as can be seen from Fig. 10. Additionally, MWD of the PBA-*b*-PSt copolymer was not as broad as MWD of PBA-*b*-PMMA copolymer, and an increase of the molecular weights as a result of the second polymerization was clearly noted in the chromatogram. Analysis of the copolymer structure by 1H NMR spectroscopy confirmed the presence of PBA and PSt in the copolymer (Fig. 10b). The copolymer composition of $F_{PBA} = 0.41$ and $F_{PSt} = 0.59$ was determined from the integration of the signals in the aromatic region at δ 7.2–6.3 ppm (5H, PSt) and the singlet at δ 4.1 ppm assigned to O-CH₂ (2H, PBA). The coincidence between GPC and NMR data was satisfactory.

Thus, summarizing the data on the chain extensions discussed above, it may be concluded that in the radical polymerization mediated

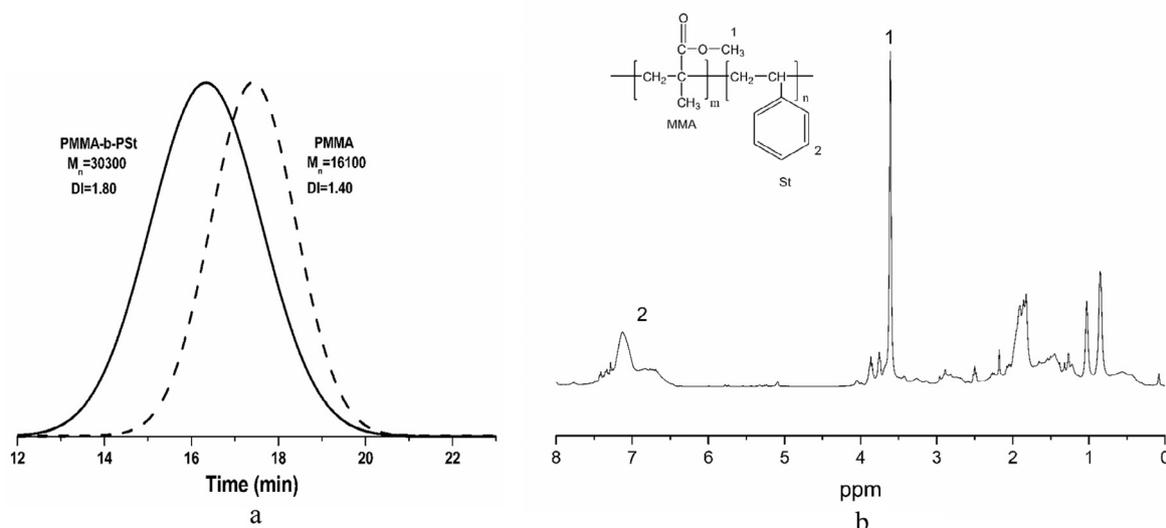


Fig. 7. (a) GPC traces of PMMA macroinitiator and PMMA-*b*-PSt; (b) 1H NMR spectrum ($CDCl_3$) of PMMA-*b*-PSt co-polymer.

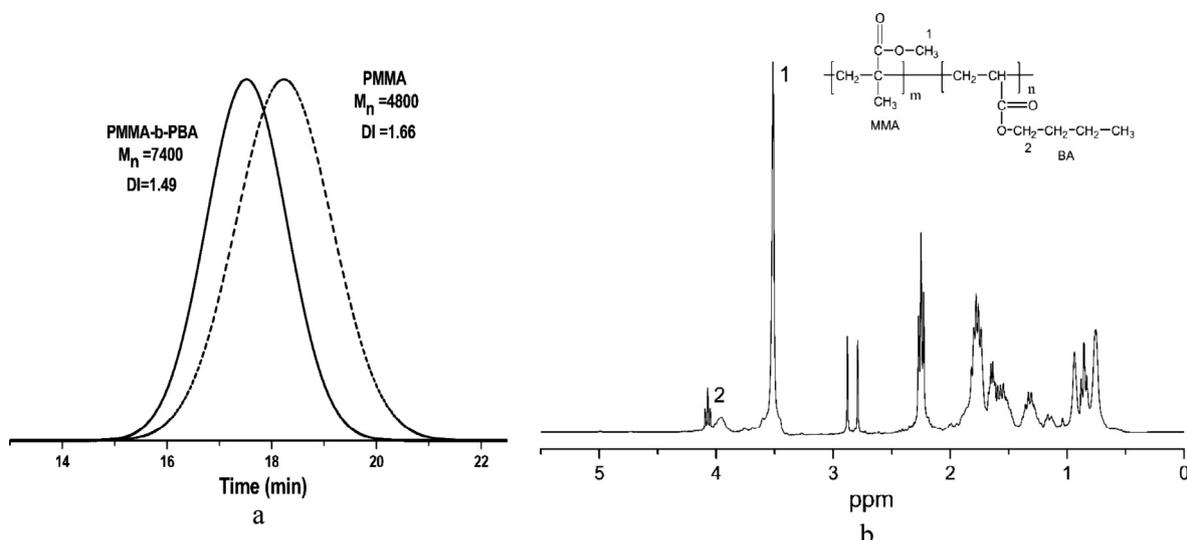


Fig. 8. (a) GPC traces of PMMA macroinitiator and PMMA-b-PBA; (b) 1H NMR spectrum ($CDCl_3$) of PMMA-b-PBA co-polymer.

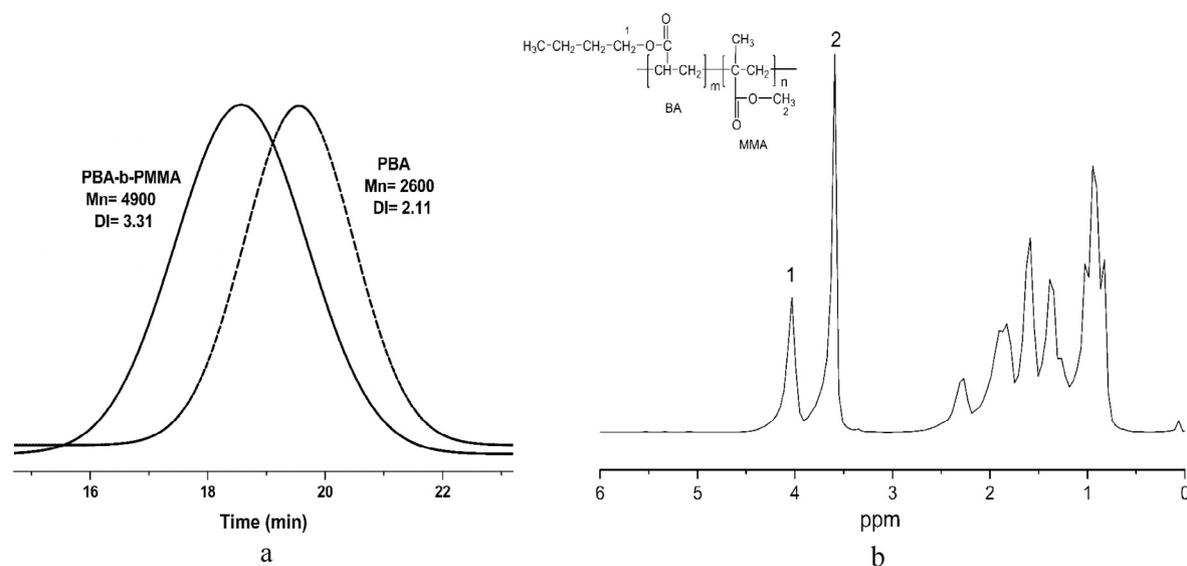


Fig. 9. (a) GPC traces of PBA macroinitiator and PBA-b-PMMA; (b) 1H NMR spectrum in $CDCl_3$ of PBA-b-PMMA co-polymer.

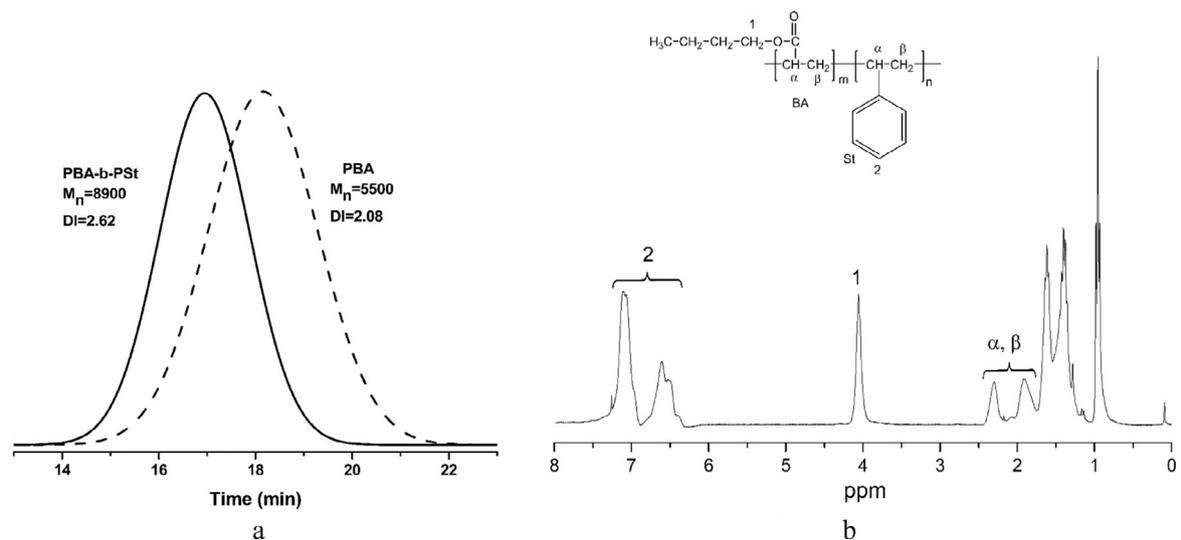


Fig. 10. (a) GPC traces of PBA macroinitiator and PBA-b-PSt; (b) 1H NMR spectrum ($CDCl_3$) of PBA-b-PSt co-polymer.

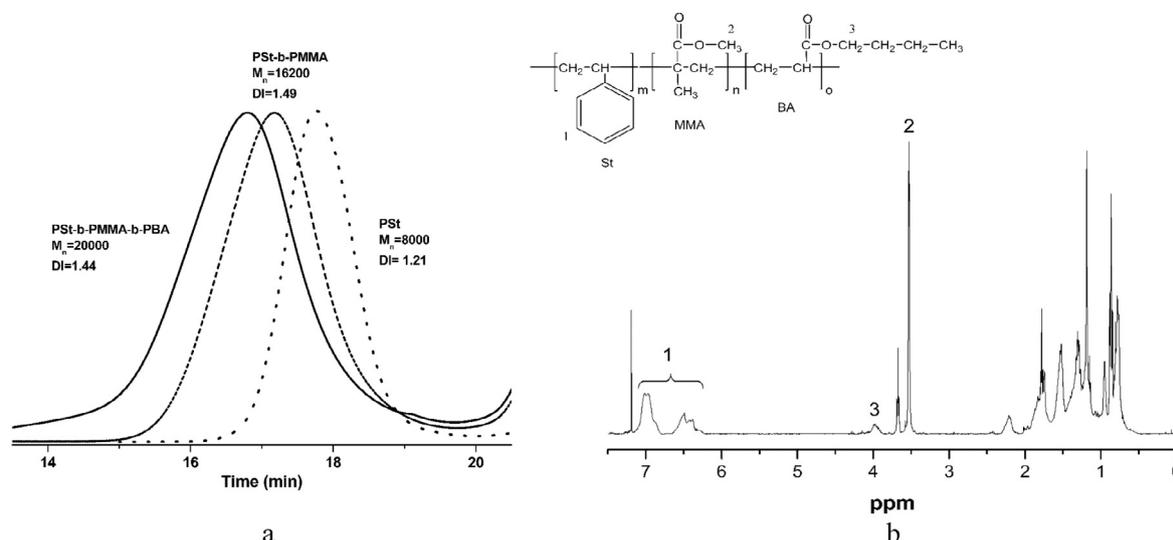


Fig. 11. (a) GPC traces of the PSt macroinitiator; PSt-*b*-PMMA and PSt-*b*-PMMA-*b*-PBA (b) ¹H NMR spectrum (CDCl₃) of PSt-*b*-PMMA-*b*-PBA terpolymer.

by the Ru(II) cyclometalated complexes, the PSt may be extended by MMA, but its extension by BA was not successful; while PMMA may be extended by both St and BA. The extension of PBAmacroinitiator was more problematic because of its high dispersity index. However, the GPC curve of PBA-*b*-PSt presented a more suitable shape than that of PBA-*b*-PMMA.

Besides, since Ru(II) complexes used in this study did not contain halogens, the rule of halogen exchange in order to improve cross-propagation could not be applied. Therefore, we decided to use the synthesized PSt-*b*-PMMA copolymer of approx. 0.5:0.5 composition and extended it by BA in order to obtain sequential ABC tri-block copolymer. The results are given in Fig. 11.

According to GC analysis ~25% of BA was consumed in 20 h of reaction. Again, as in the case of PMMA-*b*-PBA, the extension was very slow. The GPC traces (Fig. 11a) revealed an increase of the molecular weights from 16,200 to 20,000 after the extension, that coincided reasonably well with the calculated molecular weight of PBA after 25% of conversion. The resulting GPC curve was monomodal and MWD was not broadened after the extension. The ¹H NMR analysis of the extended PSt-*b*-PMMA showed the presence of BA units in the resulting co-polymer in amount of approx. 20% relatively to PSt (one BA unit per 5 St units), that is also in fairly good agreement with the GPC data.

Thus, it was possible to obtain an ABC block-copolymer, composed by three most representative monomers, St, MMA and BA, using Ru-cyclometalated catalysts.

4. Conclusions

The cyclometalated Ru (II) complex, *cis*-[Ru(*o*-C₆H₄-2-py)(phen)(MeCN)₂]PF₆, was capable to mediate the living radical polymerization of three representative monomer St, MMA and BA under very similar conditions. The polymerization of St was better controlled than the polymerizations of the other two monomers. The control was significantly improved in the presence of small amounts of another Ru cyclometalated compound bearing only strongly bound *phpy* and *phen* ligands. However, homo-polymerization of St remained the best controlled process with Mn/Mw = 1.15–1.12, while the polymerization of BA resulted in the polymer with the broadest MWD.

The possibility of the synthesis of the sequential block copolymers based on these catalytic system was also investigated. It was found that PSt may be successfully extended by MMA, but its extension by BA resulted in copolymer with bimodal MWD because of inefficient cross-propagation. On the other hand, the chain extension of PMMA was possible by both St and BA, although the resulting PMMA-*b*-PSt

copolymer displayed high dispersity index that may mask unreacted PMMA chains. It was also possible to obtain block copolymers started from PBA, and although both, PSt-*b*-PBA and PMMA-*b*-PBA, were characterized by broad MWD, the extension by St looked more effective than that by MMA.

Finally, triblock copolymer of PSt-*b*-PMMA-*b*-PBA was successfully synthesized using the order of the monomer addition described above.

Acknowledgement

We thank financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Mexico (grant 129801 and scholarship to M. García Vargas and J. E. Torres González) and to DGAPA-PAPIIT (project IN-207316). Q. M.A. Peña Gonzales (Instituto de Química, UNAM) and M.C. G. Cedillo Valverde (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM) are thanked for NMR measurements.

References

- [1] L.E.N. Allan, M.R. Perry, M.P. Shaver, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 127–156.
- [2] A. Gregory, M.H. Stenzel, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 38–105.
- [3] K. Matyjaszewski, N.V. Tsarevsky, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6513–6533.
- [4] M. Ouchi, M. Sawamoto, *Macromolecules* 50 (7) (2017) 2603–2614.
- [5] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 45 (10) (2012) 4015–4039.
- [6] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4963–5050.
- [7] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 93–146.
- [8] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* 30 (1997) 4507–4510.
- [9] Z. Sue, D. He, X. Xie, *Polym. Chem.* 6 (2015) 1660–1687.
- [10] (a) C. Granel, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromolecules* 29 (1996) 8576–8582; (b) H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* 31 (1998) 6756–6761; (c) R.K. O'Reilly, M.P. Shaver, V.C. Gibson, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 4417–4420.
- [11] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* 32 (1999) 2420–2422.
- [12] Ph. Lecomte, I. Drapier, Ph. Dobois, Ph. Teyssie, R. Jerome, *Macromolecules* 30 (1997) 7631–7633.
- [13] W. Tang, Y. Kwask, W. Braunecker, N.V. Tsarevsky, M.L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10702–10713.
- [14] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* 28 (1995) 1721–1723.
- [15] E.A. Seddon, K.R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [16] S.-I. Murahashi (Ed.), *Ruthenium in Organic Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [17] T. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* 34 (2001) 4370–4374.
- [18] Y. Fukuzaki, Y. Tomita, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, *Macromolecules* 43 (2010) 5989–5995.
- [19] K. Fujimura, M. Ouchi, J. Tsujita, M. Sawamoto, *Macromolecules* 49 (2016) 2962–2970.

- [20] J. Olvera Mancilla, S. Lopez Morales, J. Palacios Alquisira, D. Morales Morales, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *Polymer* 55 (2014) 1656–1665.
- [21] F. Diaz Camacho, R. Le Lagadec, A.D. Ryabov, L. Alexandrova, *J. Polym. Sci. Part A* 46 (2008) 4193–4204.
- [22] C. Aguilar Lugo, R. Le Lagadec, A.D. Ryabov, G. Cedillo Valverde, S. Lopez Morales, L. Alexandrova, *J. Polym. Sci. Part A* 48 (2009) 3814–3828.
- [23] C. Aguilar Lugo, L. Alexandrova, **Unpublished results.**
- [24] B. Boff, M. Ali, L. Alexandrova, N.A. Espinosa-Jalapa, R.O. Saavedra-Díaz, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Organometallics* 32 (2013) 5092–5097.
- [25] N. Vargas Alfredo, N. Espinosa Jalapa, S. Lopez Morales, A.D. Ryabov, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *Macromolecules* 45 (2012) 8135–8146.
- [26] O. Gonzalez Diaz, S. Lopez Morales, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *J. Polym. Sci. Part A* 49 (2011) 4562–4577.
- [27] N. Vargas Alfredo, C. Aguilar Lugo, O. Gonzalez Diaz, R. Le Lagadec, L. Alexandrova, *Macromol. Symp.* 325–326 (2013) 10–20.
- [28] A.D. Ryabov, V.S. Sukharev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6529–6532.
- [29] A.D. Ryabov, R. Le Lagadec, H. Estevez, R.A. Toscano, S. Hernandez, L. Alexandrova, V.S. Kurova, A. Fischer, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1626–1634.
- [30] L. Quebatte, M. Haas, E. Solari, R. Scopelliti, Q.T. Nguyen, K. Severin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 1084–1088.
- [31] F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 358–1340.
- [32] F.H. Schacher, P.A. Rugar, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* 51 (2012) 7898–7921.
- [33] V. Abetz, P.F.W. Simon, *Adv. Polym. Sci.* 189 (2005) 125–212.
- [34] H. Feng, X. Lu, W. Wang, N.G. Kang, J.W. Mays, *Polymers* 9 (2017) 494, <https://doi.org/10.3390/polym9100494>.
- [35] T.H. Epps, R.K. O'Reilly, *Chem. Sci.* 7 (2016) 1674–1689.
- [36] P. Tang, F. Qiu, H. Zhang, Y. Yang, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8434–8438.
- [37] W. Zheng, Z.-G. Wang, *Macromolecules* 28 (1995) 7215–7223.
- [38] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Latrou, *Adv. Polym. Sci.* 189 (2005) 1–124.
- [39] D.J. Keddie, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 496–505.
- [40] C.-H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 44 (2011) 7546–7557.
- [41] T. Nishika, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* 30 (1997) 2244–2248.
- [42] K. Matyjaszewski, M. Acar, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 1094–1100.
- [43] G. Pizarro, M. Jeria-Orell, O. Marambio, A. Olea, D. Valdés, K. Geckeler, *J. Appl. Polym. Sci.* (2013) 2076–2085.
- [44] H. Zhang, U. Schubert, *J. Polym. Sci. A* 42 (2004) 4882–4894.
- [45] M. Llauro-Darricades, C. Pichot, J. Guillot, L. Rios, M. Cruz, C. Guzman, *Polymer* 27 (1986) 889–898.
- [46] L. Ma, M. Lu, H. Zhang, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 51 (2014) 279–285.