

Actividad Catalítica del Complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}[\text{P}(\text{4-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$ en la Polimerización de St vía ATRP en scCO_2

Villa Hernández, A. Magno¹, Maldonado Textle, Hortencia,¹ Posada Vélez, Carlos A.², Saldivar Guerra, Enrique², Torres Lubián, J. Román¹.

¹ Departamento de Síntesis de Polímeros, ² Departamento de Ingeniería de Reacciones, CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coah., C.P. 25100, México.

1. Resumen

Se estudió la polimerización de estireno vía ATRP en tolueno y en CO_2 en condiciones supercríticas, utilizando el complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}[\text{P}(\text{4-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$ (**1**) como catalizador y 2-bromopropionato de etilo como iniciador. La cinética de polimerización en tolueno a 90°C , mostró que la polimerización procede bajo los criterios de una radicalica controlada pues los pesos moleculares crecieron con la conversión de monómero y los índices de polidispersidad fueron estrechos, fluctuando entre los valores 1.15 a 1.18. En el caso de la polimerización en scCO_2 , a 90°C y una presión de 3200 psi., se observó la formación de poliestireno en bajo rendimiento, sólo un 3 % fue aislado después de 24 h de reacción. El $\text{Mn}_{(\text{RMN})} = 2900$ y la caracterización por RMN mostró que las cadenas poliméricas fueron iniciadas y propagadas por el mecanismo de ATRP, pues el polímero se encuentra funcionalizado en los extremos de las cadenas con los fragmentos del iniciador.

2. Introducción

La polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) es un sistema multicomponente compuesto por monómero, iniciador (comúnmente un halogenuro de alquilo activado), catalizador (complejo conteniendo un metal de transición) y en algunos casos aditivos. El catalizador es el que tiene el papel más importante pues es el que define la constante de activación (k_{act}) del enlace carbono halógeno del iniciador y por ende la velocidad de polimerización. Se ha demostrado que las polimerizaciones por ATRP pueden llevarse a cabo en medios amigables para el medio ambiente como; agua, líquidos iónicos y $(\text{sc})\text{CO}_2$. [1]

El scCO_2 como solvente ofrece muchas ventajas para las polimerizaciones radicales debido a su baja viscosidad, su efectiva función como medio inerte (constante de transferencia a solvente casi nula y constante dieléctrica baja), así como la posibilidad de controlar su poder como solvente. [2] Sin embargo, los polímeros orgánicos convencionales (hidrofílicos y lipofílicos), de mediano o alto peso molecular son insolubles en scCO_2 , con excepción de fluoropolímeros amorfos y siliconas. [3] DeSimone et al, reportaron el primer ejemplo de polimerización vía ATRP en scCO_2 de monómeros acrílicos y metacrílicos fluorados, [2a] estudiando el efecto que tienen los ligantes en el catalizador encontrando que aquellos ligantes

con cadenas alquílicas fluoradas promueben altas conversiones. En el presente trabajo fue de nuestro interés sintetizar el complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}[\text{P}(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) (**1**) que contiene fosfinas con un grupo fluorado y estudiar su actividad catalítica en la polimerización de St por ATRP, en tolueno y en scCO_2 . Acerca de la homopolimerización de estireno en scCO_2 utilizando técnicas de polimerización radicalica viviente, hasta donde sabemos, existe un ejemplo reportado,[2b] donde obtuvieron PSt bien controlado vía nitroxidos, con una conversión baja y un $\overline{M}_n \approx 3000$ cuando la carga de estireno fue del 10% respecto al volumen del reactor e incrementando la conversión y el \overline{M}_n hasta 39,000 cuando la carga de estireno fue del 50%.

3. Condiciones experimentales

3.1 Síntesis del complejo **1**.

En un matraz de 100 mL con agitador magnético, se colocaron 202 mg (0.186 mmol) de $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$, 687 mg (1.47 mmol) de tris(p-trifluorometilfenil)fosfina en 5 mL de THF anhidro recién destilado. Se dejo en agitación a temperatura ambiente por espacio de 10 min. El crudo de reacción fue llevado a sequedad a vacío seguido de una serie de lavados con pentano, secándolo a vacío por tres horas. Rendimiento del 75% (675 mg, 0.56 mmol). ^1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , t.a.). 7.2-7.8 ppm (m, ancho, 24 H, Ar), 1.02 (s, 15H, Cp^*), ^{13}C RMN (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , t.a.). 142.6 (s, ancho, *ipso*), 136.9 (s, ancho, *orto*), 127.6 (s, ancho, *para*P), 126.2 (s, ancho, *meta*), 133(c, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 33\text{Hz}$, CF_3), 92.9(s, Cp^*), 11 (s, Cp^*). ^{31}P RMN (121.6 MHz, CD_2Cl_2 , t.a.). 42.6 (s).

3.2 Homopolimerización de St en solución de tolueno

Se realizó una cinética de polimerización en 5 tubos *Shlenks* de 50 mL. Se preparó una solución madre formada por 4.63 mL (40.2 mmol) de St, 1.35 mL de tolueno como disolvente, 25.7 μL (0.198 mmol) de etil-2-bromopropionato (EtBrP) como iniciador. Obteniendo una concentración final de $[\text{St}]_0 = 6.7\text{ M}$ y $[\text{EtBrP}]_0 = 33\text{ mM}$. Por separado y bajo atmósfera de argón, se colocaron 20.5 mg (17 μmol) del complejo **1** como catalizador en cada uno de cinco tubos *Shlenk*, posteriormente se adicionó a cada tubo 1 mL de la solución madre vía jeringa. Cada tubo fue desgasificado con tres ciclos congelación-vacío-descongelación. Seguidamente se colocaron en un baño de aceite mineral a temperatura constante de 90°C. Las polimerizaciones fueron interrumpidas a determinados tiempos sacándolas del baño y enfriándolas en un baño de agua con hielo. Los tubos fueron abiertos para tomar una alícuota de muestra para determinar la conversión por ^1H -RMN. Al final los

polímeros se precipitaron en metanol, se secaron en la estufa de vacío a 40°C toda la noche y se caracterizaron por GPC y ^1H -RMN.

3.3 Homopolimerización de estireno en scCO_2 .

El reactor utilizado fue una celda cilíndrica de acero inoxidable de 25 ml de volumen. Se colocaron dentro del cilindro un agitador magnético y 53 mg (42.5 μm) del complejo **1** bajo un flujo de CO_2 . Por separado se preparó una solución formada por 4 mL (34.6 mmol) de St, 22 μL (0.169 mmol) de EtBrP como iniciador. Tres mililitros de ésta solución fueron introducidos al sistema a través de una jeringa de vidrio. Se usó una bomba manual para presurizar el reactor con CO_2 hasta alcanzar aproximadamente 3000 psi, seguido del calentamiento del reactor hasta alcanzar una temperatura de 90 °C, una vez alcanzada la temperatura se adicionó lentamente el CO_2 restante hasta alcanzar una presión de 3200 psi. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el reactor fue enfriado, seguidamente se venteeó el CO_2 lentamente y el producto de reacción fue disuelto en CHCl_3 y precipitado en metanol.

4. Resultados y discusión.

Los resultados de la polimerización mostraron que el complejo **1** cataliza la polimerización de St de manera controlada, pues siguió una ley de velocidad de pseudo primer orden respecto la concentración de monómero (figura 1a), los pesos moleculares promedio en número (\overline{M}_n) crecieron linealmente en función de la conversión (figura 1b) y se obtuvieron índices de polidispersidad (IPD) estrechos, (figura 1b).

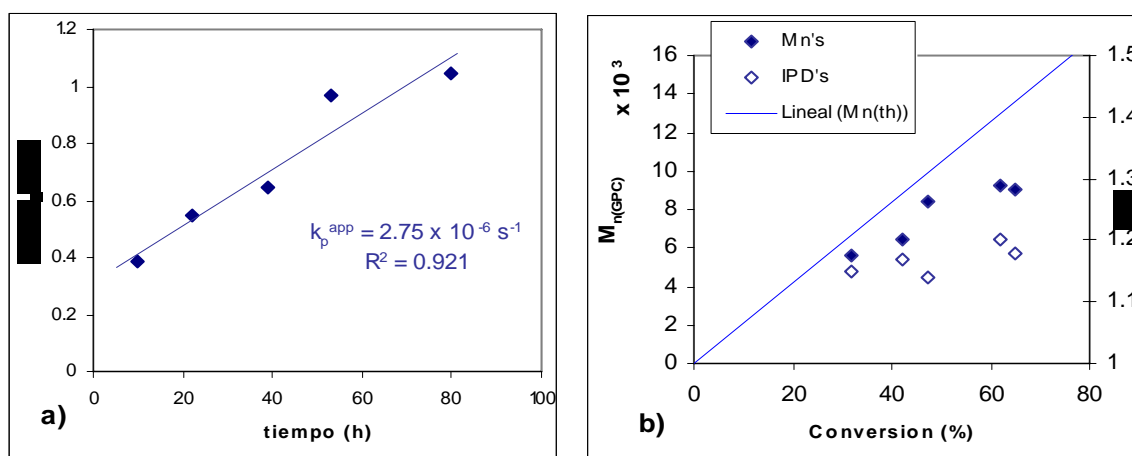


Figura 1. a) gráfica semilogarítmica de la cinética de polimerización de St via ATRP en tolueno a 90 °C, $[\text{St}]_0 = 6.7 \text{ M}$, $[\text{EtBrP}] = 33 \text{ mM}$, $[\text{complejo } \mathbf{1}]_0 = 17 \text{ mM}$. b) Dependencia del \overline{M}_n e IPD en función de la conversión de monómero.

También se observó, del gráfico 1b), que los \overline{M}_n 's(exp) crecieron alejándose por debajo de los \overline{M}_n 's(th), este comportamiento sugiere la presencia de reacciones de transferencia de

cadena, posiblemente a catalizador, pues las constantes de transferencia a St y tolueno son muy bajas (6×10^{-5} y 1.25×10^{-5} respectivamente).[4]

Respecto a las pruebas de polimerización de St en scCO₂, en la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos. Además de probar la actividad de **1**, también se realizó una prueba blanco la cual no contenía el complejo **1** y también se realizó un experimento para probar la actividad catalítica del complejo de estructura análoga Cp*RuCl(PPh₃)₂ (**2**), el cual no contiene átomos de fluor en las fosfinas y así poder comparar el efecto CO₂ fóbico con el efecto CO₂ filico del complejo **1** que contiene la fosfinas con los grupos–CF₃.

Tabla 1 Polimerización de St vía ATRP en scCO₂^a

Catalizador	Relación molar M/I/C ^{b)}	tiempo (h)	Conv ^c (%)	\overline{M}_n ,GPC	\overline{M}_n ,RMN ^d	IPD
Blanco	200/1/0	24	0	--	--	--
complejo 2	200/1/0.25	24	trazas	--	--	--
complejo 1	200/1/0.25	24	3	ND	2908	ND
complejo 1	200/1/0.25	48	4	ND	2888	ND

a) Todas las polimerizaciones se realizaron a 90 °C y una presión de 3200 psi. b) Relación molar de componentes monomero/iniciador/ catalizador =M/I/C c) Las conversiones fueron obtenidas gravimétricamente después de precipitar al polímero en metanol y secar en estufa de vacío a 40 °C toda la noche. d) Determinados por ¹H-RMN. ND = no determinados.

Los resultados muestran que sólo en presencia del complejo **1**, la polimerización inicia y propaga hasta un grado de polimerización (\overline{X}_n) de 28. Lo que demuestra la importancia de la presencia de ligantes con grupos fluorados que confieran solubilidad al sistema en scCO₂. Prologando el tiempo de reacción a 48 hrs, no ocasiona incremento en el % de conversión ni en el \overline{M}_n , lo que sugiere que el polímero crece hasta un \overline{X}_n límite de alrededor de 30 para después salir de fase e interrumpir el crecimiento. Se corrobora que el mecanismo de iniciación fue por ATRP pues el análisis por RMN demuestra la presencia de los fragmentos del iniciador en los extremos de las cadenas.

5. Conclusiones.

Se estudió por primera vez la actividad catalítica del complejo **1** en la polimerización de estireno vía ATRP, en tolueno y en scCO₂. Encontrando que es eficiente como catalizador para promover la polimerización radicalica controlada del St en ambos medios.

6. Referencias.

- [1] Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5098-5112.
 [2] a) Xia, J.; Johnson, T.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4802-4805. b) Odell, P.G.; Hamer, G. K., *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1996**, *74*, 404-405.

[3] Guan, Z.; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **1994**, 27, 5527.

[4] George Odian, Principles of Polymerizations, John Wiley & Sons, Inc., 4th ed., **2004**, pgs. 243, 247.