

PV-II-2

COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ EN LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA VIVIENTE POR ATRP DE LOS MONÓMEROS MMA Y AcBu.

Sagrario López Ramírez, Claudia Verónica Reyes Castañeda, Hortensia Maldonado Textle, Ramiro Guerrero Santos, José Román Torres Lubían*.

Departamento de Química de Polímeros. Centro de Investigación en Química Aplicada; Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coah. 25100, México. E-mail: rtorres@polimex.ciqa.mx

La polimerización radicalica viviente por ATRP se ha revelado en los últimos años como una versátil técnica en la síntesis de polímeros de peso molecular predeterminado, baja polidispersidad y de estructuras bien definidas.¹ Particularmente los complejos organometálicos de geometría medio sándwich con metales de transición como Mo,² Fe³ y Ru⁴ han mostrado ser desde moderada hasta altamente activos como catalizadores en la polimerización de monómeros vinílicos por ATRP. El grupo de Sawamoto ha venido estudiando sistemáticamente un grupo de catalizadores de Ru(II) conteniendo ligantes η^5 -coordinados al metal, como; Cp (ciclopentadienilo), Cp* (pentametilciclopentadienilo), Ind (indenilo) y Tp (hidrotris(1-pirazolil)borato), encontrando que aquellos que tienen mejores propiedades donadoras de densidad electrónica hacia el metal, dan catalizadores más activos.^{4b}

En nuestro grupo de trabajo, hemos estudiado la polimerización en masa del metacrilato de metilo (MMA), catalizada por $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ e iniciada con CHCl_3 , encontrando⁵ que la reacción sigue un régimen radicalico viviente controlado en las primeras horas de reacción para después perder el control y parar prácticamente la polimerización debido a la destrucción del catalizador y a la acumulación de la correspondiente especie oxidada de Ru(III) $\text{Cp}^*\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ la cual promueve reacciones de β -eliminación.⁶ En cambio la polimerización en masa del acrilato de butilo (AcBu), catalizada e iniciada por el sistema $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2/\text{EBP}]$, (EBP = 2-bromopropionato de etilo) sigue un régimen viviente bien controlado hasta conversiones del 94% después de 28 hrs. a 85° C, como se deriva al graficar $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ en función del tiempo (figura-1).

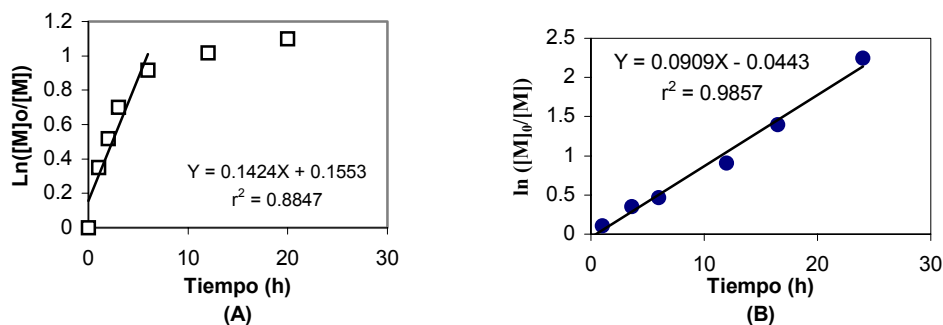


Figura-1. $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo del polímero correspondiente obtenido en masa a 85° C; (A) de poli(MMA) obtenido con el sistema iniciante $\text{CHCl}_3/\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (1), relación molar MMA/ CHCl_3 /(1) = 400/1/0.5. (B) de poli(AcBu) obtenido con el sistema $\text{EBP}/(1)$, relación molar AcBu/ $\text{EBP}/(1)$ = 410/1/0.5.

Los monitoreos de ambas reacciones de polimerización por resonancia magnética nuclear de ^{31}P muestran que la “vida” del catalizador en el medio de reacción, no es igual para cada monómero, observándose la completa destrucción del catalizador después de 7.2 h. a 85° C en el caso de la polimerización del MMA, y la permanencia del catalizador en la polimerización del AcBu. Esto explica porqué la polimerización del MMA sale de control y finalmente se detiene alcanzando una conversión del 66 %, mientras que en la polimerización del AcBu, el catalizador no desaparece del medio de reacción garantizando que el ciclo catalítico continúe hasta consumir el monómero.

Referencias:

- ¹ a) Matyjaszewski, K.; Xia, J.; *Chem Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990, pg. 2945 b) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M.; *Chem Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745.
- ² Le Grogne, E.; Claverie, J.; Poli, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9513.
- ³ a) Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 6877-6880. b) Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 3543-3549.
- ⁴ a) Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 3820-3823. b) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 5825-5829. c) Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 4370-4374. d) Hamasaki, S.; Sawauchi, C.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *J. Polym. Sci., Part. A; Polym. Chem.* **2002**, *40*, 617-623. e) Simal, F.; Noels A. F.; Demonceau, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 538-540.
- ⁵ López-Ramírez, S.; Maldonado-Textle, H.; Guerrero-Santos, R.; Torres-Lubian, J.R.; Manuscrito enviado.
- ⁶ Hamasaki, S.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules*. **2002**, *35*, 2934-2940.