

Actividad Catalítica de los Complejos Isoelectrónicos $\text{TpRuCl(PPh}_3)_2$, $\text{TpRuCl(PMe}_3)(\text{PPh}_3)$ y $\text{TpRuCl(PMe}_3)_2$ en la Polimerización de MMA vía ATRP.

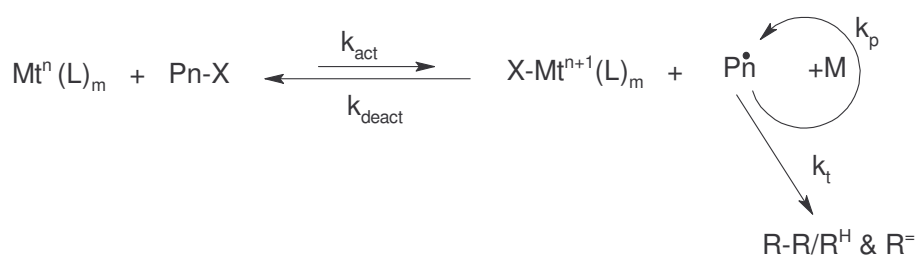
Alemán Figueroa, Isaac Román;^{1,2} Paz Sandoval, Ma. de los Ángeles;² Brenda Paz Michel;² Reyes Castañeda, Claudia Verónica;¹ Torres Lubián, José Román.*¹

¹ Departamento de Síntesis de Polímeros, CIQA, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coah., C.P. 25100, México.(rtorres@ciqa.mx).

² Lab. 37, Departamento de Química, CINVESTAV del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, esq. Ticomán, C.P. 07300, México D.F.

Resumen:- Se estudio la polimerización homogénea de metacrilato de metilo vía ATRP utilizando tres catalizadores de Ru(II) de estructura análoga, los compuestos de coordinación; $\text{TpRuCl(PPh}_3)_2$ (**1**), $\text{TpRuCl(PMe}_3)(\text{PPh}_3)$ (**2**) y $\text{TpRuCl(PMe}_3)_2$ (**3**), con el fin de evaluar el efecto de la basicidad y volumen estérico de las fosfinas (PPh_3 y PMe_3) en el control y velocidad de la polimerización. Con el catalizador (**1**) y el cloruro de 4-metoxibencensulfonilo como iniciador se obtuvo polimetacrilato de metilo bien controlado como lo evidenció el crecimiento lineal del M_n en función de la conversión, con valores cercanos a los $M_{n(th)}$'s y con M_w/M_n estrechos que disminuyeron con la conversión (1.15 a 1.04). En cambio, las polimerizaciones conducidas con los catalizadores (**2**) y (**3**) respectivamente, no procedieron, debido a que no se estableció el ciclo óxido-reducción necesario para la acción catalítica. Al final del ensayo de polimerización con (**2**) como catalizador se aisló el compuesto paramagnético $\text{TpRuCl}_2(\text{PMe}_3)$ (**4**) que da evidencia de la afinidad de la especie de Ru(III) por retener el átomo de cloro y no transferirlo al radical propagante.

Introducción:- En los últimos años la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) ha demostrado ser una poderosa técnica de síntesis para la obtención de polímeros con pesos moleculares predeterminados, bajos índices de polidispersidad y funcionalizados en los extremos.¹ El componente principal de esta metodología es un complejo de coordinación u organometálico $[\text{Mt}^n(\text{L})_m]$ que sufre óxido-reducción reversible a un electrón por reacción con un halogenuro de alquilo que funciona como iniciador de la polimerización. A expensas de esta reacción, se establece un equilibrio dinámico entre los radicales en crecimiento (Pn^\bullet) y los radicales temporalmente desactivados o especies durmientes (Pn-X), esquema 1.



Esquema-1. Reacción general de la acción catalítica de un complejo metálico en ATRP.

Este equilibrio se establece de tal manera que la $k_{\text{deact}} \gg k_{\text{act}}$, por lo que el equilibrio esta desplazado hacia la izquierda ocasionando que la concentración de radicales sea muy baja, del orden de 10^{-8} M, lo que reduce significativamente las reacciones típicas de terminación de los radicales.² Sin embargo, las reacciones de terminación no se eliminan completamente, típicamente un 5 % de éstas están presentes al inicio de una polimerización por ATRP.^{1a}

El desarrollo de nuevos catalizadores que promuevan las polimerizaciones con mayor actividad y a menor temperatura es un tópico de búsqueda constante en los diversos grupos de investigación. En el caso de los catalizadores de Ru(II), se ha reportado que ligantes que incrementen la densidad electrónica en el centro metálico provocarán una mayor actividad catalítica.³ En este sentido, fue de nuestro interés estudiar la actividad catalítica de los compuestos de coordinación isoelectrónicos $\text{TpRuCl(PPh}_3)_2$ (**1**), $\text{TpRuCl(PMe}_3\text{)(PPh}_3)$ (**2**) y $\text{TpRuCl(PMe}_3)_2$ (**3**) (Tp = hidrottris(1-pirazolilborato), cuya característica estructural principal fue la de variar gradualmente la basicidad de las fosfinas (PPh_3 , PMe_3). Del complejo **1** existe sólo un reporte^{3a} de su actividad en la polimerización de MMA en conjunción con $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-Cl}$ ($\text{MMA}_2\text{-Cl}$) como iniciador. Para los otros dos complejos **2** y **3**, la actividad en ATRP no ha sido reportada. La PMe_3 es una fosfina mejor donadora sigma⁴ que la PPh_3 , por lo que se espera que los complejos que la contienen: **2** y **3** incrementen su actividad catalítica respecto al complejo **1**.

Parte experimental:

Síntesis del complejo (1). Se siguió la metodología reportada por Hill y colaboradores.⁵ En un matraz de dos bocas se colocaron 0.76 g (7.9 mmol) del compuesto $\text{Cl}_2\text{Ru(PPh}_3)_3$, 0.2 g (7.9 mmol) de la sal $\text{K[HB(pz)}_3\text{]}$ y 40 ml de cloruro de metileno seco. La mezcla de reacción se puso en agitación a temperatura ambiente por espacio de una hora. Posteriormente se adicionaron 30 ml de hexano seco y la solución fue filtrada vía cánula para eliminar sales suspendidas. Seguidamente, la mezcla se sometió a vacío para evaporar los disolventes hasta un volumen aproximado de 9 ml, para después inducir la precipitación por adición de aproximadamente 10 ml de etanol. El precipitado se filtró vía cánula y se recrystalizó en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, obteniéndose el compuesto deseado como un sólido cristalino de color amarillo. Rendimiento del 89% (0.54 g, 0.62 mmol). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CDCl_3 , t.a., 121.5 MHz), $\delta = 43.2$ (s).

La síntesis de los complejos (**2**) y (**3**) se realizaron siguiendo la metodología reportada por Reyna Madrigal.⁶ **Síntesis de (2).** En un matraz redondo de 100 ml de dos bocas, se colocaron 207 mg (0.29 mmol) del complejo (**1**) y 20 ml de tolueno seco. La mezcla se enfrió a 5 °C usando un baño de hielo de agua y posteriormente se adicionaron 32.5 μl (0.34 mmol) de PMe_3 . La mezcla de reacción se reflujoó por 30 minutos y posteriormente en agitación a temperatura ambiente por otros 30 minutos. Después la solución se filtró vía cánula y el disolvente se evaporó a vacío hasta sequedad, quedando un sólido amarillo claro. El producto fue recrystalizado en $\text{THF/Et}_2\text{O}$ en una relación de volumen de 1 a 5. Rendimiento del 84.7 % (167.6 mg, 0.244 mmol). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CDCl_3 , t.a., 121.5 MHz) $\delta = 51.5$ (d, $^2J_{\text{P-P}} = 33$ Hz), 12.0 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 33$ Hz).

Síntesis de (3). Se siguió un procedimiento similar al del complejo (**2**), excepto que ahora se utilizaron de 2.5 equivalentes de PMe_3 respecto al complejo (**1**). Rendimiento del 44 % 568 mg, 1.13 mol). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (CDCl_3 , t.a., 121.5 MHz), $\delta = 14.9$ (s).

Polimerizaciones: Se preparó una solución madre constituida por 6.4 ml (6 g, 60 mmol) de MMA, 3.6 ml (3.11 g, 33.8 mmol) de tolueno seco y 12 μl (17.9 mg, 0.15 mmol) de cloroformo como iniciador. Obteniendo una concentración final de: $[\text{MMA}]_0 = 6$ M y $[\text{CHCl}_3]_0 = 15$ mM. También se probaron el 2-bromopropionato de etilo y el cloruro de 4-metoxibencensulfonilo como iniciadores, en cuyo caso la solución madre se preparó con la cantidad requerida para obtener la concentración final de iniciador igual a 15 mM.

Por separado y bajo atmósfera de argón, se colocaron 10 mg (11.4 μmol) del complejo (**1**) como catalizador, en cinco tubos Schlenk con llave de teflón, seguidamente se adicionó a cada tubo 1.5 ml de la solución madre. Después los tubos fueron desgasificados por tres ciclos de congelación-vacío-descongelación para después ser introducidos en un baño de silicón a temperatura constante de 85 °C. Las polimerizaciones fueron interrumpidas a determinados tiempos sacándolas del baño y enfriándolas en un baño de hielo de agua. Se abrieron los tubos y se adicionó 1 ml de cloroformo para homogenizar la solución, tomando una alícuota de ésta 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 por espacio de tres horas y se caracterizaron por GPC y ^1H -RMN.

Resultados y Discusión:

Los resultados de la polimerización mostraron que los compuestos **2** y **3** no catalizan la polimerización de MMA. Sólo un pequeño porcentaje de poliMMA de alto peso molecular fue aislado después de un prolongado tiempo de reacción, tabla-1.

Tabla-1. Polimerización de MMA con los complejos **1**, **2** y **3** como catalizadores.^a

No.	catalizador	iniciador ^b	tiempo (h)	conv. ^c %	$M_{n(\text{exp})}$ ^d	$M_{n(\text{th})}$ ^e	M_w/M_n ^d
1	1	MBSC	60	54	24209	21622	1.04
2	2	MBSC	70	6	--	--	--
3	3	MBSC	70	11	15461	4622	1.84
4	1	CHCl_3	39	73	50757	29320	1.31
5	3	CHCl_3	50	11	677352	4520	3.24
6	1	EtBrP	49	80	42457	32181	1.25
7	3	EtBrP	50	9	388189	3901	3.09

a) Las polimerizaciones fueron ensayadas en tolueno a 8 °C, $[\text{MMA}]_0 = 6 \text{ M}$, $[\text{Inc}]_0 = 15 \text{ mM}$, $[\text{Ru}]_0 = 7.5 \text{ mM}$. b) MBSC = cloruro de 4-metoxibencensulfonilo, EtBrP = 2-bromo propionato de etilo. c) Determinada por ^1H -RMN. d) $M_{n(\text{exp})}$ y M_w/M_n determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC). e) Calculado de acuerdo a $M_{n(\text{th})} = \{([\text{MMA}]_0/[\text{Inc}]_0) \times M_w(\text{MMA}) \times \text{conversión} + M_w(\text{Inc})\}$.

En cambio la polimerización en presencia del complejo **1** y el cloruro de 4-metoxibencensulfonilo (MBSC) como iniciador, procedió lentamente pero de manera controlada, pues los pesos moleculares (M_n) crecieron linealmente en función de la conversión con valores cercanos a los teóricos y con índices de polidispersidad estrechos que disminuyeron con la conversión (1.16 a 1.04), figura 1a. El grado de control obtenido para esta polimerización bajo estas condiciones iguala o mejora a lo reportado por otros sistemas catalíticos, tabla-2.

Tabla-2. Comparación de valores de IPD en PMMA obtenido por ATRP con diversos sistemas catalíticos.

Catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Conversión (%)	IPD	Ref.
(2-Me ₂ N-Ind)RuCl(PPh ₃) ₂	80	16	91	1.07	⁷
FeCl ₃ /TD/PPh ₃	100	0.13	85	1.04	⁸
CuCl/dNbpy	90	20	95	1.09	⁹
TpRuCl(PPh ₃) ₂	85	60	53.5	1.04	éste trabajo

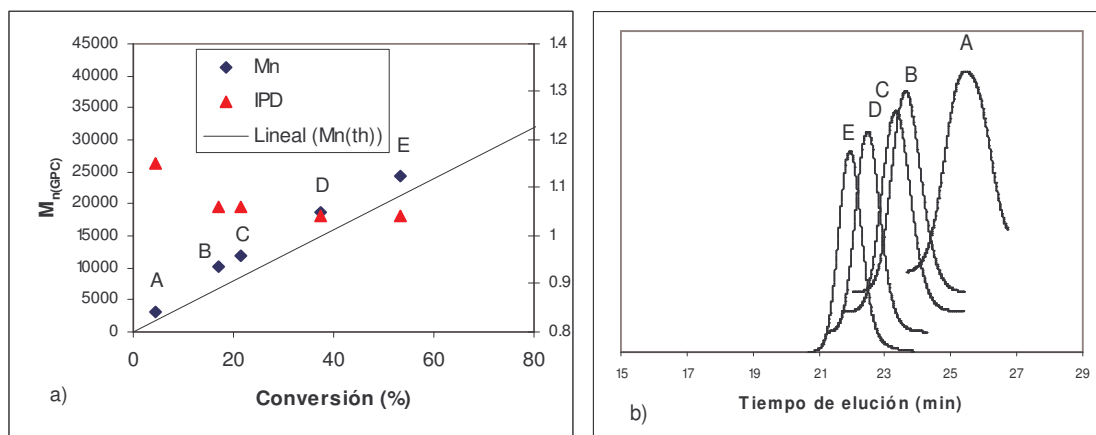
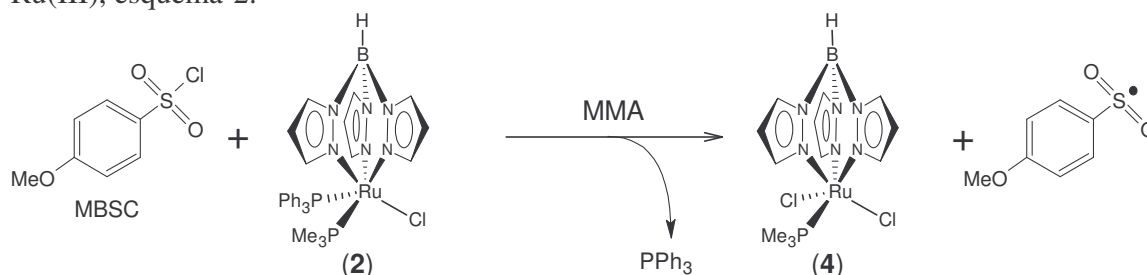


Figura 1. a) Dependencia del M_n e IPD en función de la conversión de monómero en la polimerización de MMA por ATRP en tolueno a 85 °C. $[MMA]_0 = 6$ M, $[MBSC]_0 = 15$ mM, $[I]_0 = 7.7$ mM. b) Curvas de GPC de los polímeros obtenidos.

Se propone que los complejos **2** y **3** no promovieron la polimerización de MMA debido a que no se estableció el ciclo de óxido-reducción reversible en el complejo catalítico, desplazándose el equilibrio hacia la acumulación de la correspondiente especie oxidada de Ru(III), esquema-2.



Esquema-2. Reacción de oxidación a un electrón del complejo (**2**) para dar el complejo (**4**).

Al terminar el ensayo de polimerización con **2**, se aisló el complejo paramagnético de Ru(III); $TpRuCl_2(PMe_3)$ (**4**), el cual fue caracterizado por difracción de rayos-X de monocristal (figura-2) y por 1H -RMN, que viene a apoyar la hipótesis arriba propuesta.

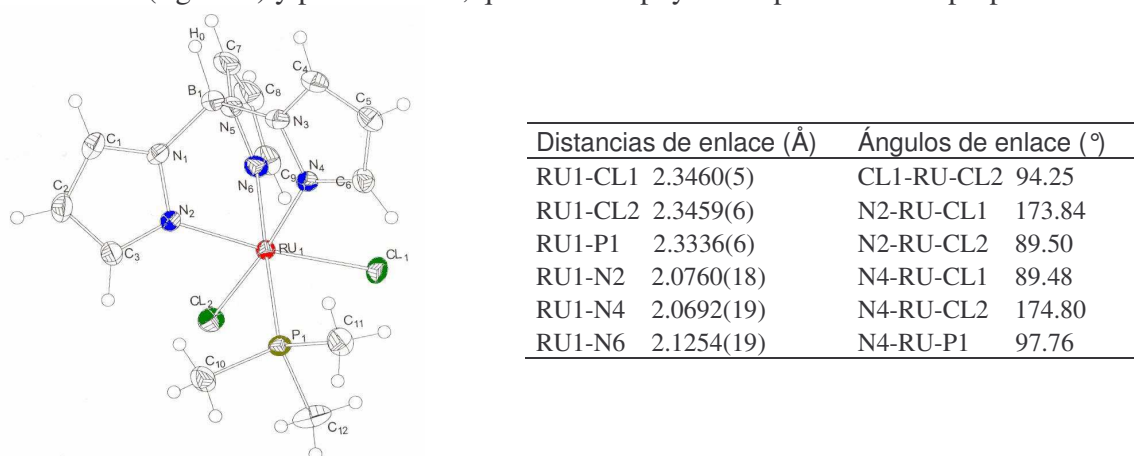


Figura-2. Estructura de rayos-X del compuesto **4** con algunos datos de distancias y ángulos de enlace.

Conclusiones: Estos resultados mostraron como al variar las propiedades electrónicas y estéricas de los ligantes auxiliares, en este caso la mono- y disustitución de la PPh₃ por la PMe₃ en el complejo **1**, provoca grandes cambios en la química de los catalizadores **2** y **3**, resultando en la carencia de actividad catalítica en la polimerización radicalica controlada de MMA. En cambio el grado de control obtenido con el catalizador **1** en conjunción con MBSC como iniciador, fue excelente y comparable con los reportados por los mejores catalizadores para polimerizar MMA.

Referencias:

-
- ¹ a) Matyjaszewski, K.; Xian, J., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990. b) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745. c) Shipp, D. A., *J. of Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* **2005**, *45*, 171-194.
- ² Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674-680.
- ³ a) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5825-5829. b) Hamasaki, S.; Sawauchi, Chie.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 617-622.
- ⁴ <http://www.ilpi.com/organomet/phosphine.html>
- ⁵ Alcock, N. W.; Burns, D. B.; Claire, K. S.; Anthony, F.; Hill, A. F., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2906-2908.
- ⁶ Reyna Madrigal, A., Tesis de Licenciatura, Universidad Veracruz, México, **2004**.
- ⁷ Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9994-9995.
- ⁸ Xiao-Ping, C.; Kun-Yuan, Q., *Chem. Commun.*, **1999**, 233-234.
- ⁹ Grimaud, T.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **1997**, *30*, 2216.