

SIMULACIÓN MEDIANTE QUÍMICA COMPUTACIONAL DE AGENTES DE TRANSFERENCIA RAFT

I. Rodríguez Sánchez*, C. Hernandez Escobar, A. Zaragoza Contreras, D. Glossman Mitnik.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Av. Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua, C.P.31109, Chihuahua, Chihuahua, México. - isis.rodriguez@cimav.edu.mx

Abstract- El avance que ha tenido la polimerización por radicales libres con el descubrimiento de nuevas técnicas de polimerización, entre ellas la más versátil, la polimerización por adición fragmentación reversible por transferencia de cadena, proceso RAFT, ha impulsado la síntesis de nuevos ditioagentes capaces de proporcionar un mejor control sobre el crecimiento molecular, polidispersidad y mejoras en las propiedades de los polímeros obtenidos, cuidando que estos agentes no prolonguen aún más los tiempos de reacción reportados. Sin embargo, la selección de un buen agente de transferencia y su viabilidad de síntesis podría ser más efectiva si se emplea la simulación por química computacional, ya que esta herramienta es capaz de predecir la capacidad que tiene un agente de transferencia de reaccionar a ciertas condiciones con un comportamiento muy cercano a la realidad. De manera que se seleccionaron varios agentes de transferencia reportados en la literatura para desarrollar la simulación empleando el paquete computacional Gaussian 03 determinando el estado de mínima energía mediante el método de Teoría de Funcionales de la Densidad, para realizar una segunda selección de estas estructuras a través de la Reactividad determinados por Funciones de Fukui y posteriormente modificar la estructura seleccionada, estudiar su viabilidad de síntesis y su efectividad en alguna técnica de polimerización.

Introducción

La polimerización por radicales libres común procede mediante un mecanismo que involucra la iniciación, propagación y terminación, lo cual requiere un amplio conocimiento de las reacciones y la física que gobierna su desarrollo (cinética), esto incrementa su grado de dificultad al emplear técnicas vivientes de polimerización. De estos mecanismos de polimerización se destaca por sus amplias ventajas la polimerización de transferencia de cadena por adición fragmentación reversible, proceso RAFT y particularmente, se involucra el uso de agentes especiales de transferencia, ditioagentes, que son capaces de controlar el crecimiento molecular y generar copolímeros mediante homopolímeros *vivientes* [1].

El estudio de la reactividad radicalica se remonta a 1970 empleando modelos influenciados por los conocimientos en la ciencia de polímeros en esa época. Ahora, se emplean los paquetes de simulación, como el Gaussian, ya que son herramientas capaces de predecir las propiedades electrónicas de un compuesto, molécula o átomo e inclusive una reacción [2].

Gaussian desarrolla patrones de simulación a partir de métodos semiempíricos que emplean parámetros experimentales reduciendo su efectividad, también se emplean los métodos *ab initio*, utilizando la ecuación de Schrödinger y son ampliamente empleados para alcanzar una aproximación más precisa, aunque sus requerimientos computacionales son más costosos. Sin embargo, recientemente se ha explotado fuertemente la Teoría de los Funcionales de la Densidad, método que determina muchas de las propiedades de un sistema empleando la densidad electrónica razón por la que se ha difundido su aplicación. Entonces, esta teoría provee las bases para descubrir

estrategias computacionales para obtener información acerca de la estructura energética y propiedades de los átomos y moléculas a costos mucho más bajos que las técnicas tradicionales *ab initio* de la función de onda [3].

Sección Experimental

En esta parte de la investigación, se empleo el paquete de simulación GAUSSIAN 03[4], en el cual se evaluaron 29 estructuras (ditioesteres, ditiocarbonatos, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos) tomadas de la bibliografía [5]. El método de simulación se elaboró empleando la Teoría de los Funcionales de la densidad, determinando la estructura con mínima energía, mediante un proceso de optimización de la estructura, desarrollado con el conjunto de base PBE1PBE y un nivel de energía de 3-21G*, la cual es la energía empleada para estructuras pequeñas o medianas. Ya obtenidos los estados de mínima energía de las estructuras ya optimizada la estructura, se determino la energía como radical libre o neutro, como catión y como anión de cada una de las estructuras, así como también, la distribución de cargas de Mulliken y Hirshfeld. Con los resultados de energía se determinó la electronegatividad, la energía de ionización, la afinidad electrónica, la dureza y la suavidad global. Por otro lado, con la distribución de cargas de Hirshfeld se determinaron los índices de Fukui y en seguida con la suavidad global se determinó la suavidad local de cada estructura, lo cual es un parámetro de reactividad individual para cada molécula.

Resultados y Discusión

La polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, RAFT, ha revolucionado la polimerización por radicales libres, dando libertad a obtener la generación de arquitecturas macromoleculares complejas – estrellas, copolímeros en bloques – con bajas polidispersidades. En un proceso RAFT típico, los compuestos tiocarboniltios conocidos como agentes RAFT reaccionan reversiblemente con los radicales poliméricos en crecimiento mediante la reacción de transferencia de cadena. Idealmente, el proceso de transferencia de cadena debería ser rápido y los radicales aductos RAFT intermedios deberían ser de breve duración, entonces, debido a la rápida transferencia de los radicales poliméricos en crecimiento entre las formas vivientes y durmientes, el proceso no deseado de terminación radical – radical se minimizaría sin reducir la velocidad de propagación y por lo tanto la polimerización. Sin embargo, se ha observado en varios sistemas RAFT [6,7], una reducción significativa en la velocidad de polimerización comparada con los sistemas sin RAFT. Esta retardación inusual en la velocidad implica que aun no se entienden todos los elementos del mecanismo RAFT. Una de las variables que gobierna este tipo de reacciones es la reactividad de los componentes involucrados, por lo tanto su estudio permite predecir con mayor facilidad la tendencia de la reacción.

De acuerdo al procedimiento de simulación realizado a las 29 estructuras, se determinaron el potencial de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad, dureza y blandura, estas ultimas dos propiedades son globales, esto se observa más claramente en la Tabla 1. De las 29 estructuras se seleccionaron las 8 más reactivas de acuerdo a la blandura global, distribuidas como sigue: cinco ditioesteres, un ditiocarbamato, un ditiocarbonato y un tritiocarbonato. Esta distribución se favorece a los ditioesteres debido a que experimentalmente son los que se emplean con mayor frecuencia, su

síntesis es relativamente más sencilla y de acuerdo a los resultados, son más reactivos los ditioésteres que cualquier otra familia de ditioagentes.

Estas propiedades (dureza y blandura global) representan el comportamiento de la estructura en presencia de un medio donador o aceptor de electrones. Esta respuesta, determina parcialmente del total de las estructuras estudiadas cual es la que tiende a reaccionar más efectivamente en un determinado medio y por otro lado, las funciones de Fukui se emplean para estudiar las secuencias de reactividad intramolecular, sin embargo, la suavidad local es uno de los mejores descriptores de la reactividad global de acuerdo a un patrón de reacción con una dureza dada [j. Phis. Chem a 1998, 102, 3746-3755].

Tabla 1. Propiedades Calculadas para los agentes de transferencia con Teoría de Funcionales de la Densidad.

COMPUESTO	Pot. de Ionización	Afinidad Electrónica	Electr.	Dureza	Blandura
	I	A	—	(eV)	1/2 (eV)
MDB ¹	0.28171	0.02954	0.1556235	3.4309106	0.1457339
CDB ¹	0.27957	0.02293	0.1512461	3.4917735	0.1431937
DITIOESTERS ¹	0.29262	0.03522	0.1639207	3.5020554	0.1427733
ASTBTG ²	0.28359	0.03320	0.1624026	3.5158897	0.1422115
IFEDBA ¹	0.28055	0.02310	0.1533432	3.5441109	0.1410791
DITIOCARBAMATO ¹	0.29416	0.01888	0.1565201	3.7454592	0.1334950
XANTATO ³	0.31093	0.02826	0.1695961	3.8458904	0.1300089
TRITIOCARBONATO ¹	0.29041	0.00657	0.1484915	3.8619176	0.1294694

¹ ditioésteres, ² ditiocarbamato, ³ ditiocarbonato, ⁴ tritioarbonato.

Por otro lado, las Funciones de Fukui se derivan de una distribución o población de cargas electrónicas (cargas atómicas de Hirshfeld o Mulliken), y fueron introducidas en 1986 por Yang y Portier, basados en la idea de integrar las funciones de Fukui sobre regiones atómicas, de modo similar al procedimiento seguido en técnicas de análisis poblacionales, combinada con la aproximación diferencial finita. Entonces, las funciones de Fukui, contienen claramente información acerca de diferentes regiones en distintas moléculas y en consecuencia la suavidad local es también muy interesante. La suavidad local se fue introducida por Yang y Parr en 1985 y es una analogía local con respecto a la suavidad global, de modo que las funciones de Fukui y la suavidad local contienen la misma información de los sitios relativos de reactividad dentro de una molécula simple, pero la suavidad local, en vista de la información acerca de la suavidad molecular total, es mas disponible para secuencias de reactividad intermoleculares [3]. En la Tabla 2 se representan los índices de Fukui para las ocho estructuras seleccionadas mediante la dureza y blandura global. Estos índices se obtuvieron a partir de la distribución de cargas atómicas, mediante el método de Hirshfeld, desarrollado por Gaussian 03 [4].

Tabla 2. Determinación de la blandura local de agentes de transferencia RAFT mediante índices de Fukui determinados a partir de la distribución de cargas de Hirshfeld

Molécula	Blandura eV S	Átomo	Índices de Fukui (FF)			Blandura (S)		
			f_k^+	f_k^-	f_k^0	S_k^+	S_k^-	S_k^0
			Núcleófilo	Electr.	Radical	A. Nuc.	A. Electr.	Radical
MDB ¹	0,1457339	S3	0,287705	0,345904	0,316805	0,041928	0,050410	0,046169
		C1	0,115730	0,028696	0,072213	0,016866	0,004182	0,010524
		S2	0,102430	0,107492	0,104961	0,014928	0,015665	0,015296
CDB ¹		S2	0,283166	0,399268	0,341217	0,040548	0,057173	0,048860

	0,1431937	C1 S3	0,116834 0,108752	0,031021 0,116276	0,073928 0,112514	0,016730 0,015573	0,004442 0,016650	0,010586 0,016111
ASTBTG2 ¹	0,1422115	S3 S2 C1	0,298180 0,103924 0,120807	0,373292 0,137971 0,025207	0,335736 0,120948 0,073007	0,042404 0,014779 0,017180	0,053086 0,019621 0,003584	0,047746 0,017200 0,010382
DITIOESTER 5 ¹	0,1427733	S2 C1 S3	0,295596 0,117994 0,103025	0,405927 0,029056 0,137159	0,350762 0,073525 0,120092	0,042203 0,016846 0,014709	0,057956 0,004148 0,019583	0,050079 0,010497 0,017146
1FEDBA ¹	0,1410791	S2 C1 S3	0,287004 0,116134 0,118435	0,399346 0,032222 0,115548	0,343175 0,074178 0,116992	0,040490 0,016384 0,016709	0,056339 0,004546 0,016301	0,048415 0,010465 0,016505
DITIOCARBAMATO 1 ²	0,133495	S2 C1 S3	0,289613 0,122893 0,116811	0,344421 0,021563 0,141408	0,312017 0,072228 0,129110	0,038662 0,016406 0,015594	0,044644 0,002879 0,018877	0,041653 0,009642 0,017235
XANTATO 2 ³	0,1300089	S2 C1 S3	0,334045 0,134979 0,123952	0,272126 0,020386 0,181541	0,303086 0,077683 0,152747	0,043429 0,017548 0,016115	0,035379 0,002650 0,023602	0,039404 0,010099 0,019858
TRITIOCARB. 1 ⁴	0,1294694	S2 C1 S3	0,267729 0,132372 0,126091	0,302613 0,01749 0,074982	0,285171 0,074931 0,1005365	0,034662 0,017138 0,016325	0,039179 0,002264 0,009707	0,036920 0,009701 0,013016

¹ ditionestres, ² ditiocarbamato, ³ ditiocarbonato, ⁴ tritioarbonato.

Con los resultados de dureza y suavidad global, es posible determinar del conjunto de estructuras de estudio cuales son las más reactivas en presencia sustancias aceptoras o donadoras de electrones y por otro lado, la suavidad local, predice los átomos más reactivos dentro de una molécula determinada, por lo que a continuación se enlistan las ocho estructuras que de acuerdo a la suavidad global, son las más reactivas, con el siguiente orden de reacción:

MDB>CDB>Ditioester>ASTBTG2>1FEDBA>Ditiocarbamato1>Ditiocarbonato2>Tritiocarbonato.

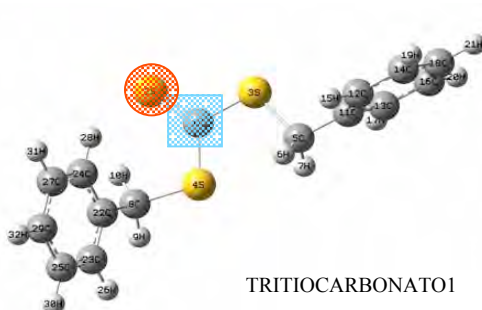
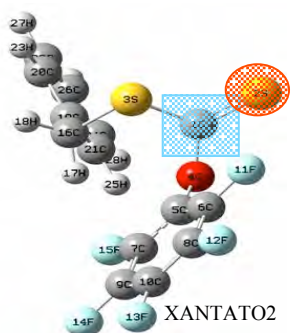
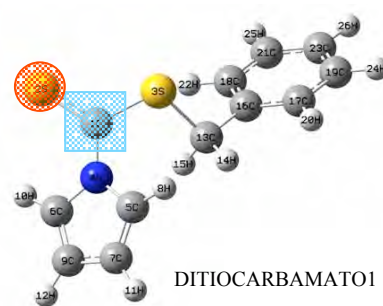
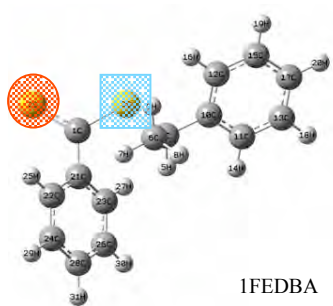
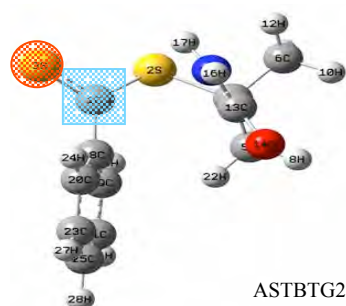
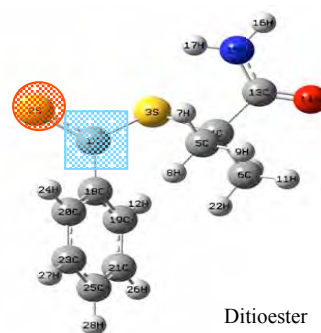
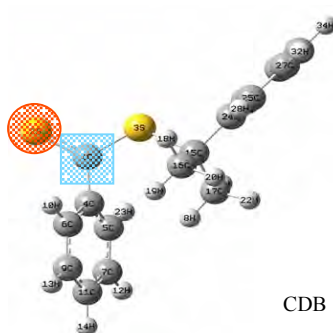
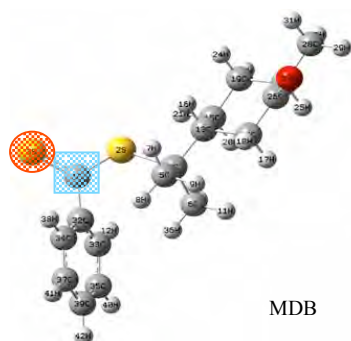


Figura 1. Estructuras más reactivas de acuerdo a la suavidad global. En ellas se presentan los sitios más reactivos mediante suavidad local. El rectángulo ejemplifica los sitios susceptibles a ataques nucleofílicos y las esferas los ataques electrofílicos.

De estas estructuras, el MDB (1-((4,2-ciclohexanonil)1-metil)etilditiobenzoato), es el más reactivo de todos los compuestos estudiados y como en la mayoría de estos compuestos, se comprueba teóricamente su susceptibilidad a reaccionar electrofílicamente en el azufre libre, es decir, se favorece la reacción de adición a este átomo. La variación en la reactividad o capacidad de reaccionar se debe principalmente a los grupos funcionales que rodean el enlace tiocarbonilo del agente de transferencia, donde evidentemente el grupo estabilizador que permite una mayor reactividad es el benceno, sin embargo por su estabilidad es el grupo saliente más estable.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos de dureza y suavidad, fue posible proponer al MDB como el agente de transferencia más reactivo, lo cual da un preámbulo de su reactividad en la presencia de un sistema de polimerización dado, este compuesto ha sido reportado y su respuesta es muy favorable en una polimerización, ya que logra controlar el crecimiento molecular y la polidispersidad de un polímero, de modo que el método de simulación es una buena alternativa para conocer el comportamiento, desde el punto de vista reactivo, de una molécula. Por lo que esta herramienta si provee un acercamiento real permitiendo que la ruta de síntesis experimental sea mas certera. Sin embargo, la reactividad mediante la suavidad local es solo una de las variables de la molécula, por lo que es necesario desarrollar un estudio más detallado, para obtener un acercamiento más acorde con la realidad, aumentando el nivel de energía de calculo y calcular las variables restantes de reactividad como electrofiliidad.

Agradecimientos

Agradezco el apoyo económico otorgado del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT; al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, por estar inscrita al Programa de Posgrado. Agradezco al Dr. Daniel Glossman Mitnik, por su apoyo en el área de Simulación Computacional, NANOCOSMO-CIMAV, al Dr. Armando Zaragoza Contreras, por su apoyo en el área de Química y Síntesis de Polímeros-CIMAV. Así como a todas las personas involucradas en el desarrollo de esta tesis doctoral.

Referencias

- [1] K. Matyjaszewski; T. P. Davis in *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc. Publication, New York, 2002.
- [2] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA,; second edition, 1996.
- [3] P. Geerlings; F. De Proft; W. Langenaeker *Chem. Rew.* 2003, 103, 1793-1873.
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai,

M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004. Gaussian 03, Revision C.02.

[5] I. Rodríguez, *Anteproyecto de Tesis doctoral*, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. 2005.

[6] I. Rodríguez, *Tesis de Maestría*, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. 2005.

[7] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Macromolecules* 1998, *31*, 5559-5562.

[8] R. K. Roy, S. Krishnamurti, P. Geerlings, S. Pal *J. Phys. Chem. A* 1998, *102*, 3746-3755.