

POLIMERIZACIÓN ATRP DEL MONÓMERO S-(-)- α -METILBENCILMETACRILLOILAMINA

J. Percino¹, V. M. Chapela¹, J. D. Santamaría^{1*}, T. Alcantarilla^{1*}, R. Guerrero²

¹Centro de Química Universidad Autónoma de Puebla, jpercino@siu.buap.mx y vchapela@siu.buap.mx
Complejo de Ciencias ICUAP, Edif. 76, 22 Sur y San. Claudio, C. P. 72570, Puebla, Puebla, México,

deys_25@hotmail.com; tony_alram@yahoo.com.mx

²Centro de Investigación en Química Aplicada ramirog@polimex.ciqa.mx

Abstract- En el presente trabajo se presenta el estudio cinético por dilatometría para evaluar las mejores condiciones de síntesis del macromonómero de S-(-)- α -metilbencilmecacriloilamina (S-(-)- α -MBMA) vía ATRP. Las reacciones se llevaron a cabo en solución, en dilatómetros de 5 ml, que contenía la mezcla a diferentes relaciones de $[M]_0/[I]_0/[Mt^{+n}-Y]_0/[L]_0$. La solución se purgó con argón por un tiempo de 30 min. La temperatura de reacción fue de 48°C con un tiempo de reacción de 45 h. Cada producto se precipitó en H₂O y se purificó con hexano en caliente, finalmente se secó a vacío. Las propiedades de solubilidad y punto de fusión indicaron que los productos fueron oligómeros. La caracterización por IR y RMN-H' confirmó que el macromonómero contiene el grupo alilo al final de la cadena. Se determinó por GPC el M_n y M_w/M_n para cada uno de los macromonómeros obtenidos. Para el estudio se obtuvieron una serie de ligantes e iniciadores a diferentes condiciones de reacción: Me₆TREN, BA₆TREN, ATCA, los cuales se caracterizaron por IR, RNM-H'.

Introducción

El seguimiento de la cinética de reacción por el método de dilatometría en la reacción de polimerización vía radicales libres del monómero S-(-)- α -metilbencilmecacriloilamina (S-(-)- α -MBMA) en presencia de AIBN como iniciador permiten determinar el porcentaje de conversión de monómero a polímero en función del tiempo y determinar la velocidad de reacción, orden de reacción con respecto a monómero como polímero, energía de activación, etc. El método de dilatometría consiste en medir el cambio de volumen de una solución en función del tiempo de reacción y relacionarlo a la densidad de polímero y monómero, para determinar el factor de contracción. Lo cual permite determinar el $\Delta V/V$ y calcular el porcentaje de conversión para cada una de las reacciones en función de la concentración del monómero, iniciador, temperatura.

En los últimos años ha habido progresos significantes en los métodos de polimerización radicalica controlada (CRP)¹, desarrollando nuevas metodologías para controlar la distribución del peso molecular, funcionalidad de la cadena polimérica, arquitectura, polidispersidad y composición. En particular la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) se utiliza en la activación y desactivación reversible de halogenuros de alquilo (R-X) catalizados por un metal de transición (M_t^{+n}). Los radicales (R^*) son generados a través de un proceso redox catalizado por un complejo del metal de transición con un ligante ($M_t^{+n}-Y/\text{ligante}$). El radical (R^*) puede iniciar la reacción de propagación con la adición del monómero, figura 1.

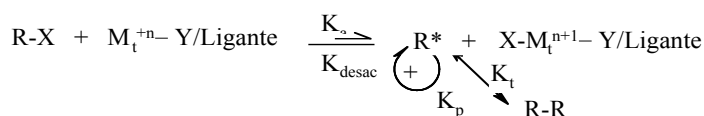


Figura 1. Mecanismo de reacción de ATRP.

La polimerización vía ATRP ha sido utilizada en diferentes polimerizaciones vinílicas de polímeros y copolímeros de estireno, acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilo y acrilamidas². Como en el caso de la polimerización de dimetilacrilamida en presencia del sistema catalítico metil-2-cloropropionato/Cu(I)/Tris[2-(dimetilamino)etil]amina. Los polímeros que se obtienen presentan un

peso molecular controlado y baja polidispersidad, aunque la conversión es baja. Sawamoto et al. describe la polimerización de N,N-dimetilacrilamida y N,N-dietilacrilamida utilizando Ru(II) como catalizador para obtener polímeros con peso molecular controlado con una distribución estrecha. No obstante el uso de Cu(I) en algunos casos no ha dado buenos resultados en la síntesis de poliacrilamidas excepto en el caso del N-(2-hidroxipropil)metacrilamida utilizando CuBr/Me₄Cyclam como catalizador³.

El objetivo del presente trabajo es la adquisición de datos cinéticos por dilatometría de la polimerización radicalica por ATRP del monómero S-(-)- α -metilbencilmetacriloilamina (S-(-)- α -MBMA), para evaluar el porcentaje de reacción, velocidad de la polimerización y determinar el orden de reacción.

Sección Experimental

Síntesis de los compuestos utilizados Me₆TREN, BA₆TREN, ATCA, S-(-)- α -MBMA.

Tris [2-(dimetilamino)etil]amina (Me₆TREN)

Para el Me₆TREN⁴ primeramente se obtuvo el clorhidrato de tris(2-aminoetil)amonio mediante la reacción del tris(2-aminoetil)amina (66.8 mmol) con HCl (631 mmol) al 37%. Posteriormente el clorhidrato de tris(2-aminoetil)amonio (39.12 mmol) disuelto en agua destilada, ácido fórmico (889 mmol) y formaldehído (995 mmol) se puso en agitación a la temperatura de 120 °C. Después por una destilación a vacío se obtuvo un sólido color naranja. El sólido se disolvió en agua y se trató con KOH separándose una capa aceitosa, la cual se destiló a vacío a una temperatura de 70-71 °C, para finalmente obtener un líquido amarillo claro (rendimiento 76%).

Tris [2-di(acrilato de butilo)aminoetil]amina (BA₆TREN)

Para la síntesis del BA₆TREN⁵ una mezcla del tris(2-aminoetil)amina (11.62 mmol) y acrilato de butilo (69.75 mmol) se puso en agitación a una temperatura de 4 °C por 2 h y a continuación temperatura ambiente por 24 h. Posteriormente la mezcla de reacción se destiló a vacío, obteniéndose un líquido amarillo ligeramente verdoso, (rendimiento 42 %, ρ 0.9 g/ml).

Alil tricloroacetamida (ATCA)

Se sintetizó por la reacción de alilamina (66.64 mmol) y cloruro de tricloroacetilo (66.64 mmol) en solución de THF y se adicionó trietilamina (66.64 mmol). La reacción se mantuvo en agitación a una temperatura de 4 °C por 1 h y después 2 h a temperatura ambiente, la sal que se formó se lavó con THF y se filtró a vacío. El filtrado obtenido se purificó por extracción liq-liq con hexano para obtener un sólido incoloro (rendimiento 13 %, p.f 29-30 °C)

S-(-)- α -metilbencilmetacriloilamina (S-(-)- α -MBMA)

La síntesis y caracterización se realizó de acuerdo a la literatura⁶

ATRP del monómero S-(-)- α -MBMA

La cinética de la reacción de polimerización se determinó por el método de dilatometría a diferentes relaciones molares de cada uno de los sistemas $[M]_0/[I]_0/[M_t^{+n}-Y]_0/[L]_0$ donde M: monómero, I: iniciador, M_t^{+n} : catalizador y L: ligante, siguientes:

$[M]_o/[EBIB]_o/[CuBr]_o/[Me_6TREN]_o; [M]_o/[MCP]_o/[CuCl]_o/[Me_6TREN]_o; [M]_o/[MCP]_o/[CuCl]_o/[BA_6TREN]_o; [M]_o/[ABIB]_o/[CuBr]_o/[Me_6TREN]_o; [M]_o/[ABIB]_o/[CuBr]_o/[BA_6TREN]_o; [M]_o/[ATCA]_o/[CuCl]_o/[Me_6TREN]_o$

Para el seguimiento cinético se adicionó 1 ml de una solución de $[I]_o$ a un dilatómetro (5 ml) y se purgó con Argón por 30 min e inmediatamente se selló. Posteriormente se adicionó 4 ml de una solución que contiene $[M]_o/[M_t^{+n}-Y]_o/[L]_o$ previamente purgada. El dilatómetro se colocó en un baño termostatzado a la temperatura de 48 °C. Durante la reacción se midió el cambio de altura hasta un tiempo de 45 h. La solución se precipitó en H_2O y el precipitado se purificó con hexano en caliente. Todos los compuestos sintetizados se caracterizaron por punto de fusión, solubilidad, IR; RMN-H' y GPC.

Para el cálculo del porcentaje de conversión se calculó la dependencia de $\Delta V/V$ con respecto al tiempo de reacción y el porcentaje de conversión (% A) de monómero a macromonómero, se utilizó la ecuación 1.

$$\%A = \left(\frac{\Delta V}{Vk} \right) \times 100 \quad (1)$$

donde

ΔV es el cambio de volumen

V el volumen de la solución inicial

k es el factor de contracción

Para el cálculo de ΔV y k se utilizaron las ecuaciones 2 y 3 respectivamente

$$\Delta V = \pi r^2 \Delta h \quad (2)$$

Siendo Δh el cambio de altura de la solución en el capilar del dilatómetro y r es el radio del capilar.

$$k = \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_p} \quad (3)$$

Donde ρ_p y ρ_m son la densidad del polímero y monómero respectivamente.

Resultados y Discusión

Los espectros de RMN-H' para ATCA, BA_6TREN y Me_6TREN , mostraron las siguientes señales que indicaron la formación de los mismo: ATCA ($CDCl_3$) 4 ppm (2H, m, $NH-CH_2-CH=CH_2$), 5.2 ppm (2H, m, $NH-CH_2-CH=CH_2$), 5.9 ppm (1H, m, $NH-CH_2-CH=CH_2$), 6.8 ppm (1H, $NH-$). BA_6TREN ($CDCl_3$) 1 ppm (15H, m, 5- CH_3), 1.4 ppm (10H, m 5- CH_2-CH_3), 1.6 ppm (10H, m, 5- $CH_2-CH_2-CH_3$), 2.5 ppm (18H, m, 3-N- $CH_2-CH_2-N-(CH_2-CH_2)_2$), 2.8 ppm (10H, t, 5-N- CH_2-CH_2-COO), 4.2 ppm (10H, m 5 $COO-CH_2$). El Me_6TREN ($CDCl_3$), 1.8 ppm (12H, t, $(CH_2)_2-N-CH_3$), 2.25 ppm (6H, m, -N- CH_2-), 2.45 ppm (6H, m, -N- CH_2-CH_2-), 4.87 ppm (1H, s, $NH-$).

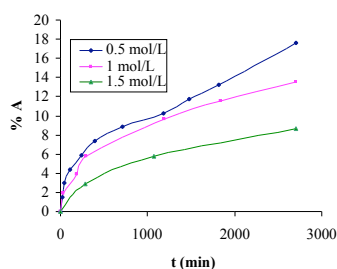
En el espectro de IR del macromonómero, que se obtuvo del sistema $[S(-)-\alpha-MBMA]_o/[MCP]_o/[CuCl]_o/[Me_6TREN]_o$ con la relación 100:5:15:15 respectivamente, no se observó la banda a 1614 cm^{-1} asignada a $\nu C=C$ y la banda a 933 cm^{-1} asignada a $\delta C-H$ del grupo $-C(CH_3)=CH_2$. En cambio si se observó las bandas a 1731 cm^{-1} para $C=O$ del grupo éster $CO-O-$ del MCP y $3029-2864\text{ cm}^{-1}$ para $C-H$ de alifáticos

En la figura 2 espectro (b) la señal doble a 1.5 ppm fue asignada al $-\text{CH}_3$ y la señal a 3.4 ppm para los protones del $-\text{CH}_3$ del $-\text{O}-\text{CH}_3$ correspondientes al MCP. Al comparar el espectro (a) con (b) dio evidencia de la polimerización, ya que no hay presencia de los protones a 5.3 y 5.6 ppm como se observa en el espectro (a)

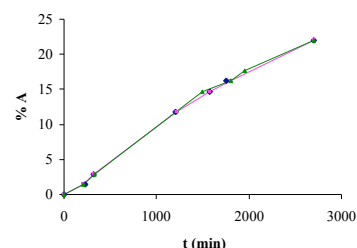


Figura 2. Espectro de RMN- ^1H del monómero(a) y del macromonómero de S-(-)- α -MBMA(b).

De los datos cinéticos se graficó el % A para los sistema $[\text{S-(-)-}\alpha\text{-MBMA}]_0/[\text{MCP}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0$ y $[\text{S-(-)-}\alpha\text{-MBMA}]_0/[\text{MCP}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{BA}_6\text{TREN}]_0$. Gráficas 1 y 2 respectivamente. Del primer gráfico se observa que existe mayor %A a medida que aumenta la concentración de monómero manteniéndose constante los demás reactivos. Los primeros resultados cinéticos para las mismas relaciones molares indicó una mejor conversión con el tiempo al usar BA_6TREN .

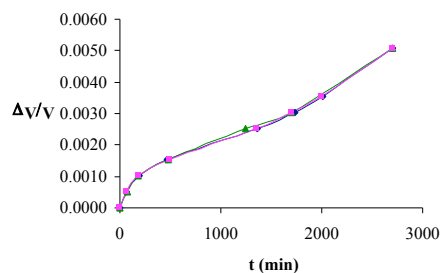


Gráfica 1. %A del conversión en función del tiempo a diferente concentración de monómero.

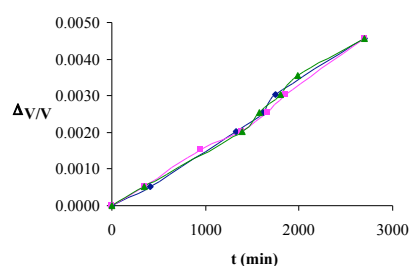


Gráfica 2. %A conversión en función del tiempo a la concentración de $[\text{M}]_0 = 0.5 \text{ M}$

En las gráficas 3 y 4 muestran la dependencia de $\Delta V/V$ con respecto al tiempo de reacción para los sistemas $[\text{S-(-)-}\alpha\text{-MBMA}]_0/[\text{ABIB}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{BA}_6\text{TREN}]_0$ y $[\text{S-(-)-}\alpha\text{-MBMA}]_0/[\text{ATCA}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0$ a 100:5:15:15. El resultado previo indicó que aunque fue utilizado el ligante BA_6TREN hubo un efecto negativo del iniciador y catalizador utilizado, i.e. ABIB y CuBr respectivamente.



Gráfica 3. $\Delta V/V$ versus tiempo de reacción



Gráfica 4. cambio de $\Delta V/V$ en función del tiempo

En la tabla 1 se presenta un resumen de todos los sistemas utilizados hasta la fecha, donde (-) indica que tanto al medir la cinética por dilatometría no hubo $\Delta V/V$ en función del tiempo y por lo tanto tampoco se aisló producto después de un tiempo de 45 h. De todos los sistemas utilizados los resultados por GPC se puede ver que para las mismas condiciones 100:5:15:15, el que permite obtener mayor peso molecular de macromonomero fue el sistema $[M]_0[MCP]_0[CuCl]_0/[BA_6TREN]_0$. Resultado que corresponde con el resultado por dilatometría. No obstante tanto por resonancia como por GPC hay evidencia de la formación de polímero, el cálculo de la polidispersidad se encuentra en M_w/M_n 1.5 - 3.8.

Tabla 1. Condiciones de reacción y propiedades físicas de los macromonomeros de S-(-)- α -MBMA.

$[I]_0$	$[M_t^{+n}-Y]_0/[L]_0$	Relación molar	p. f (°C)	Densidad (g/ml)	solubilidad	M_{nGPC}
[EBIB] ₀	[CuBr] ₀ /[Me ₆ TREN] ₀	100:1:1:1	-	-	-	-
		100:2:2:2	-	-	-	-
		100:3:3:3	-	-	-	-
		100:5:7:7	-	-	-	-
		100:5:15:15	-	-	-	-
[MCP] ₀	[CuCl] ₀ /[Me ₆ TREN] ₀	100:1:1:1	-	-	-	-
		100:2:2:2	-	-	-	-
		100:3:3:3	-	-	-	-
		100:5:7:7	-	-	-	-
		100:5:15:15	123	1.14	C ₆ H ₆ , CCl ₄ , CCl ₃	1158
		200:5:15:15	138	1.15	THF, CH ₃ CH ₂ OH, N,N-DMF	1635
[MCP] ₀	[CuCl] ₀ /[BA ₆ TREN] ₀	300:5:15:15	148-149	1.16		1678
		400:5:15:15	180-182	-		3094
		100:5:15:15	94	1.16	C ₆ H ₆ , CCl ₄ , CCl ₃	6180
		200:5:15:15	131-132	-	THF, CH ₃ CH ₂ OH, N,N-DMF	9688
[ABIB] ₀	[CuBr] ₀ /[Me ₆ TREN] ₀	300:5:15:15	138-139	-		15149
		400:5:15:15	143-144	-		17695
[ABIB] ₀	[CuBr] ₀ /[BA ₆ TREN] ₀	100:5:15:15	-	-	-	-
[ABIB] ₀	[CuBr] ₀ /[BA ₆ TREN] ₀	100:5:15:15	99	-	C ₆ H ₆ , CCl ₄ , CCl ₃ THF, CH ₃ CH ₂ OH, N,N-DMF	686
[ATCA] ₀	[CuCl] ₀ /[Me ₆ TREN] ₀	100:5:15:15	112-113	-	C ₆ H ₆ , CCl ₄ , CCl ₃	1594
		200:5:15:15	128-129-	-	THF, CH ₃ CH ₂ OH,	1937
		300:5:15:15	132-133	-	N,N-DMF	3474

Cabe mencionar que las propiedades de solubilidad y punto de fusión indicaron que los productos eran oligómeros.

Agradecimientos

Se agradece a CONACYT proyecto número 44237-Y por el apoyo a la investigación.

Referencias

1. K. Matyjaszewsky; J. Xia; *Chem. Rev.* **2001**; *101*; **2921-2990**.
2. K. Matyjaszewsky; *Controlled/Living Radical Polymerization*; *Am. Chem. Soc.*; Washington DC.
3. S. Monge; D. M. Haddleton; *European Polymer Journal*; **2004**, *40*; **37-45**.
4. M. Ciampolini; N. Nardi; *Inorg. Chem*; **1966**; *5*; **41**.
5. F. Zeng., Y. Shen., S. Zhu., R. Pelton, *Macromol*; **2000**; *33*; **1628**.
6. A. Jiménez; *Tesis licenciatura*; *Polielectrolitos a partir de p-MABF-Na, S-(-)- α -MBMA p-MAFAFA, S-(-)- α -MBMA, R-(+)- α -MBMA y estudio cinético de la 'polimerización de los monomero quirales*, **2002**