

SÍNTESIS DE NUEVOS AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA PARA POLIMERIZACIONES CONTROLADAS MEDIANTE EL MECANISMO DE TERMINACIÓN POR ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE. APLICACIÓN A LA PREPARACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES

Javier Enríquez Medrano*, Hortensia Maldonado, Aída García y Ramiro Guerrero

*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah.
México fjenriq@posgrado.ciqa.mx*

Abstract- La polimerización RAFT es uno de los métodos más versátiles de la polimerización viviente/controlada vía radicales libres. En este tipo de polimerización, los controladores de la son ditiocompuestos cuya actividad depende de sus grupos sustituyentes R y Z. En este estudio se han hecho variaciones a tales sustituyentes para aumentar su productividad y el control del peso molecular. Se sintetizaron y caracterizaron un total de 11 ditiocompuestos (ditioester y tritiocarbonato) y se comparó su actividad para controlar la polimerización del estireno con relación a la de algunos compuestos previamente reportados. Algunos de los prepolímeros fueron también utilizados en la preparación de copolímeros en bloques. Los resultados muestran que la actividad de los agentes esta relacionada con la capacidad del sustituyente R para fragmentarse e iniciar la polimerización. Sin embargo, prevalece algunos hechos difíciles de explicar, en particular, la poca ó nula actividad de los tritiocarbonatos cíclicos. En esta presentación se analizaran y explicaran los resultados en el contexto del mecanismo de adición fragmentación comúnmente aceptado.

Introducción

Para conferirle carácter viviente a una polimerización vía radicales libres hay que evitar o disminuir la formación de polímeros *muertos*, la estrategia común es favorecer una reacción de terminación reversible de las cadenas en crecimiento mediante la adición de compuestos específicos (*T*) para formar especies *durmientes* que permanezcan inactivas de forma momentánea y que posteriormente sigan reaccionando.

En la actualidad existen descritos en la literatura tres técnicas o métodos principales para realizar polimerizaciones radicáticas vivientes, éstos son: SFRP, ATRP y RAFT; siendo esta última la más reciente -fue reportada por Rizzardo y colaboradores en 1998^{1, 2}- y la más versátil debido a que presenta tolerancia a un amplio rango de funcionalidades en monómeros y solventes a diferencia de las otras técnicas.

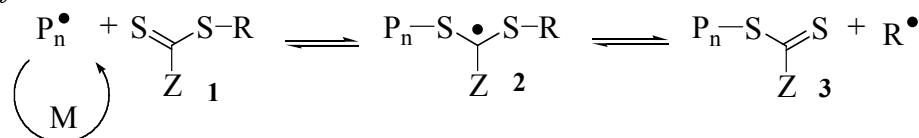
El proceso RAFT es básicamente una polimerización por radicales libres convencional llevada a cabo en presencia de compuestos azufrados. La química o el mecanismo de la técnica es mostrado a continuación en el Esquema 1:

Los ditiocompuestos son los responsables de conferirle el carácter viviente a las polimerizaciones RAFT, sin embargo, aun a pesar que el proceso RAFT es extremadamente versátil un determinado agente RAFT no es capaz de controlar eficientemente la polimerización de todos los monómeros. Es decir, es necesario encontrar la combinación de sustituyentes Z y R que permita controlar la polimerización de un monómero específico.

Inicio



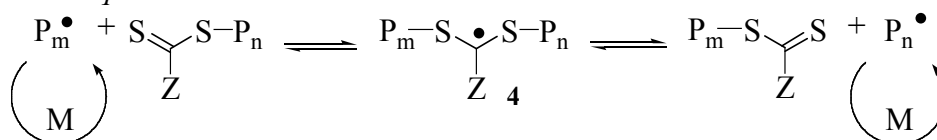
Transferencia de cadena



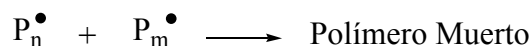
Reiniciación



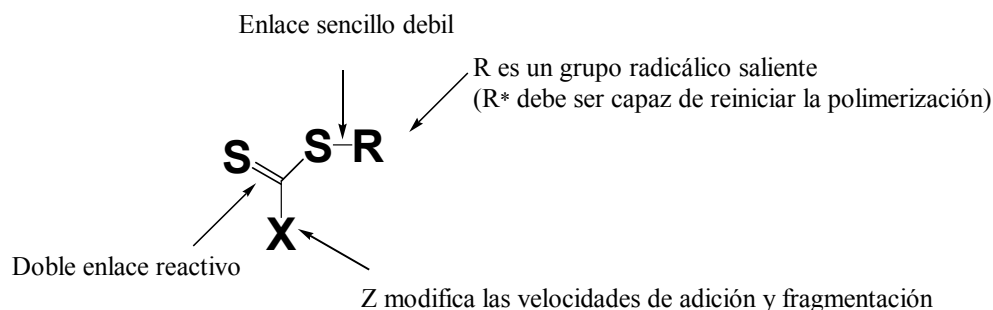
Cadena en equilibrio



Terminación



Esquema 1. Mecanismo de la \square polimerización RAFT

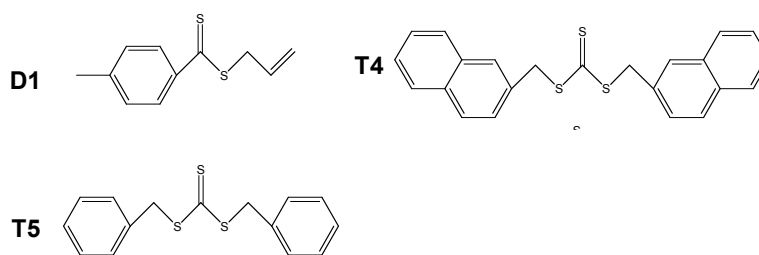


Esquema 2. Características de los Agentes RAFT

Existe una gran variedad de rutas de síntesis para estos compuestos, las cuales van desde la utilización de reactivos de Grignard hasta el uso de resinas de intercambio iónico³⁻¹⁰. En este trabajo se sintetizó una serie de compuestos utilizando dichas rutas y se probó la capacidad de cada agente para controlar la polimerización del estireno.

Sección Experimental

De entre los compuestos preparados, los ditiocompuestos D1, T4, T5, así como TC3 fueron utilizados en la polimerización de estireno para ser reportados en este trabajo. Las estructuras y los resultados de la caracterización de estos compuestos son presentados en el Esquema 2 y en la Tabla 1, respectivamente.



Esquema 2. Estructuras de algunos de los ditiocompuestos sintetizados

Polimerizaciones

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en masa usando tubos sellados al vacío y una relación molar estireno:ditiocompuesto:AIBN igual a 300:2:1. y una temperatura de 60 °C.

CTA	Ion Másico m/z	δ (ppm) R-S-C=S(Z)	Rendimiento (%)
D1	208	227	24.9
T4	390	222	72.8
T5	290	223	20.1
TC3	288	228	38.2

Tabla 1. Caracterización de ditiocompuestos

Resultados y Discusión

La relación entre el tiempo de polimerización y la conversión de estireno para la reacción llevada a cabo en presencia del ditioéster D1, y de los tritioarbonatos T4 y T5 se muestra en las Figuras 1 y 2, respectivamente.

En los tres casos, se observa un comportamiento lineal lo cual es indicativo del carácter viviente inducido por los ditiocompuestos. Para el caso del ditioéster, la conversión es sensiblemente menor a aquella del experimento testigo lo cual es típico de este tipo de compuestos. Para el caso de los tritioarbonatos la conversión es prácticamente igual a la del experimento testigo. Esto al menos hasta el punto en el cual se observa el efecto gel para el experimento testigo mismo que no es observado para las polimerizaciones llevadas a cabo con agentes de transferencia.

La retardación observada en la Figura 1 se debe al efecto que ejerce la estabilidad del grupo R liberado, el cual no reinicia la polimerización de manera inmediata debido a la resonancia del radical libre en el grupo alilo.

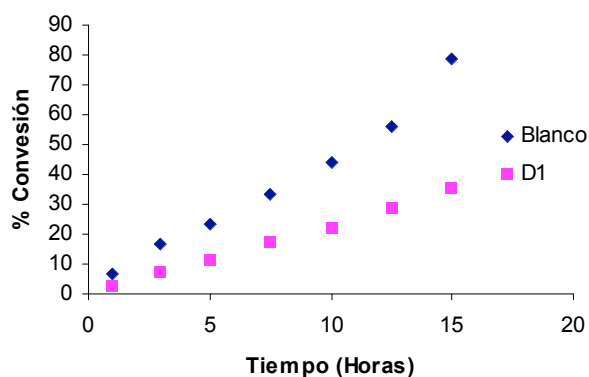


Figura 1. Tiempo vs % Conversión en la polimerización de estireno utilizando D1 como agente de transferencia

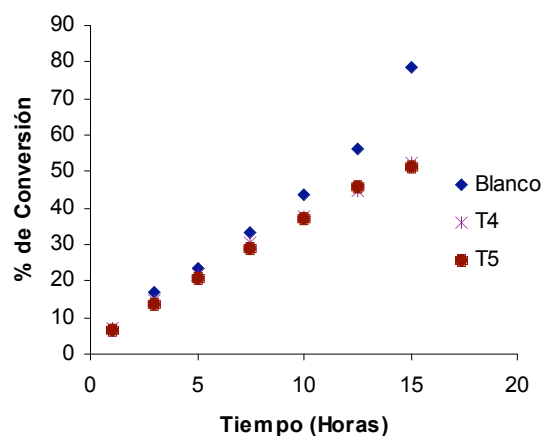


Figura 2. Tiempo vs % Conversión en la polimerización de estireno utilizando Tritiocarbonatos como agentes de transferencia

Para el caso de T4 y T5 tanto la adición para formar el radical persistente 2 (Esquema 1) como su fragmentación se ven favorecidas por la naturaleza de los sustituyentes electroattractores.

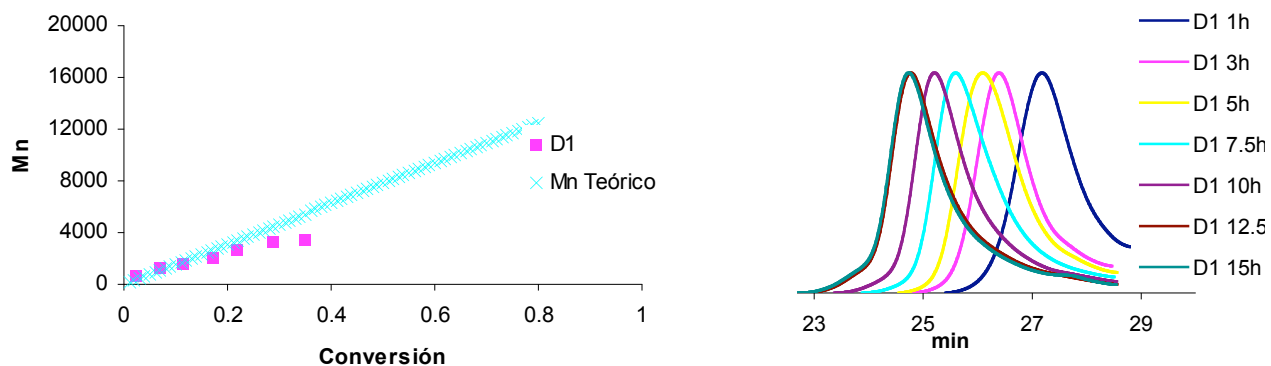


Figura 3. Conversión vs Mn en la polimerización de estireno utilizando D1 como agente de transferencia y curvas de distribución a diferentes tiempos de polimerización

D1 es un ditioéster no reportado previamente como agente RAFT. Como puede observarse en la Figura 3, la desviación de la predicción teórica se debe probablemente al involucramiento del grupo alilo en la polimerización. Los cromatogramas avanzan hacia mayor peso molecular conforme va aumentando el tiempo de polimerización sin dejar trazas de polímero desactivado. Esto es indicativo de una polimerización radicalica viviente/controlada.

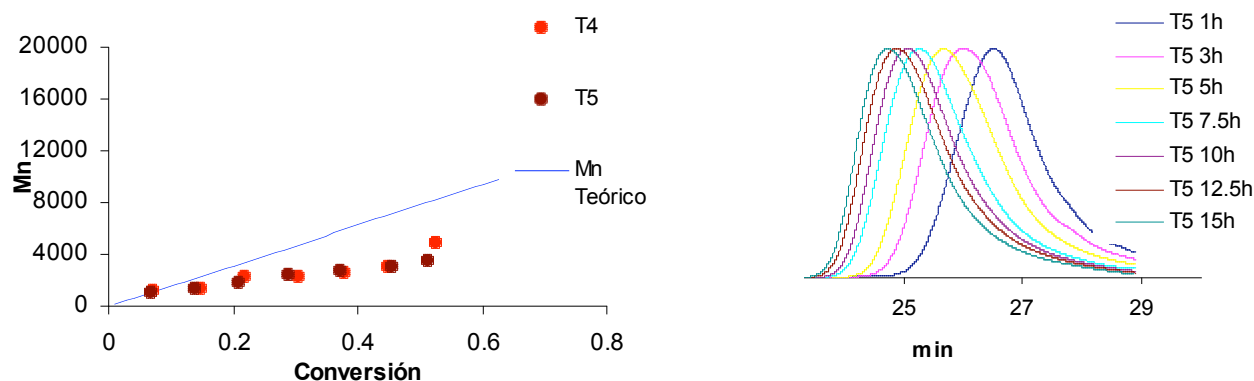


Figura 4. Conversión vs Mn en la polimerización de estireno utilizando Tritiocarbonatos Alifáticos como agentes de transferencia y curvas de distribución a diferentes tiempos de polimerización

Los tritioarbonatos T4 y T5 si ejercen buen control en el peso molecular pero el distanciamiento de el peso molecular teórico es mayor al observado en el caso de D1. Sin embargo los cromatogramas avanzan hacia mayores pesos moleculares conforme aumenta el tiempo de polimerización. Todos estos comportamientos se deben a la naturaleza saliente de los sustituyentes R, conforme aumenta el carácter saliente del grupo aumenta el control ejercido en las polimerizaciones.

Contrastando con estos resultados el caso del TC3, no participa en la reacción de transferencia. Su comportamiento ha sido atribuido a la estabilidad del ciclo y a la simetria del intermediario radicalico 2 (Esquema 1).

Esto y otros detalles sobre la polimerización y la formación de copolímeros en bloques seran explicados mas ampliamente durante la expoición. .

Conclusiones

Se reporta la síntesis de D1, T4 y T5 y su eficiente uso como agentes de transferencia tipo RAFT.

Agradecimientos

Al CIQA y CONACyT por la beca asignada para la realización de este trabajo.

Referencias

1. J. Chefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, 31, 5559 (1998)
2. T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, Du Pont. [PCT Int. Appl. (1998) WO 9801478]
3. Fiesers, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 9 pag 332 Chekarlo
4. S. Ramadas, P. Srinivasan, J. Ramachandran, V. Sastry, *Synthesis* 1983, 605 (1983)
5. A. Sudalai, S. Kanagasabapathy and B.C. Benicewicz, *Organic Letters*, 2, 3213 (2000)
6. A. Dureault, D. Taton, M. Destarac, F. Leising, Y. Gnanou, *Macromolecules*, 37, 5513 (2004)
7. S. Perrier, P. Takolpuckdee, J. Westwood, D. Lewis, *Macromolecules*, 37, 2709 (2004)
8. R. Mayadunne, J. Jeffery, G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules*, 37(5), 1505 (2003)
9. H. Godt, R. Wann, *Journal Organic Chemistry*, 26, 4047 (1961)
10. Y. Hori, Y. Nagano, S. Miyake, S. Teramoto, H. Taniguchi, *Chemistry Express*, 1(5) 311 (1986)