

ATRP DE LOS ISÓMEROS *ORTO*- Y *PARA*-METACRILLOIL-AMINOFENILARSÓNICO

J. Percino¹, V.M. Chapela¹, H. Toribio^{1,*}, A. Hernández^{1,*} R. Guerrero²

¹*Centro de Química Universidad Autónoma de Puebla, jpercino@siu.buap.mx, vchapela@siu.buap.mx, Complejo de Ciencias ICUAP, Edif. 76, 22 Sur y San. Claudio, C. P. 72570, Puebla, Puebla, México, hectortk@hotmail.com ; abichuela920@yahoo.com.mx*

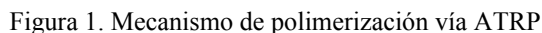
²*Centro de Investigación en Química Aplicada ramirog@polimex.ciqa.mx*

Abstract- La síntesis de macromonómeros solubles (agua) de dos isómeros ácidos *o*- y *p*-metacrililoilaminofenilarsónico y sus respectivas sales de sodio por ATRP se efectuaron en solución. El seguimiento cinético de ATRP de *o*-MAFA, *p*-MAFA-Na se realizó por dilatometría y se determinó el porcentaje de conversión. Para el estudio se efectuaron polimerizaciones con los siguientes sistemas: MCP/CuCl/Me₆TREN, EBIB/CuCl/Me₆TREN, ATCA/CuCl/Me₆TREN, ATCA/CuCl/BA₆TREN, ABIB/CuBr/PMDETA y ABIB/CuBr/HMTETA. Las reacciones se llevaron a cabo en dilatómetros de 5 ml a una temperatura de 48 °C y con un tiempo de reacción de 45 h. El porcentaje de conversión determinado fue bajo, sin embargo la caracterización IR y RMN-H' confirmó al final que el poli(MAFA) tiene el grupo R derivado del iniciador R-X. La caracterización del peso molecular se realizó por GPC. El interés del estudio fue obtener polielectrolitos de manera controlada y evaluar la posible existencia de una coordinación del ion metálico con el grupo -AsO(OH)₂.

Introducción

Los polielectrolitos son de gran importancia en la naturaleza y de gran interés desde el punto de vista científico, debido al gran contenido de grupos ionógenos en la macromolécula que les permite tener diferentes aplicaciones y resolver problemas analíticos como la extracción, concentración y separación de iones metálicos, así como la purificación de agua y aceites contaminados. Las propiedades características interesantes de los polielectrolitos son debidas a los grupos ionógenos enlazados (generalmente covalentemente) a la cadena. El interés del trabajo es sintetizar nuevos polielectrolitos vía ATRP con el grupo funcional -AsO(OH)₂ (ácido arsónico) puesto que es un agente quelatante.¹ Para el estudio cinético de ATRP de *o*-MAFA, *p*-MAFA-Na se utiliza el método de dilatometría, que consiste en medir el cambio de volumen de una solución en función del tiempo de reacción. El cambio se relaciona al coeficiente de contracción estimada de la densidad del polímero y monómero².

En años recientes ha habido un rápido crecimiento e interés en el desarrollo y entendimiento de nuevos métodos de polimerización vía radical controlada (CRP, control radical polymerization). Dichos procesos están basados en el establecimiento de un equilibrio dinámico entre el crecimiento de una cantidad pequeña de radicales libres y una gran cantidad de especies latentes. Las especies latentes pueden ser haluros de alquilo, como en la polimerización vía radical de transferencia de átomo ATRP de las siglas en inglés (atom transfer radical polymerization) o DT (transferencia degenerativa). El mecanismo que se ha propuesto que sigue la polimerización vía ATRP es el que se muestra en la Figura 1.



Parte experimental

Nc1ccc(cc1)OS(=O)(=O)O.CC(=O)C=C.Cl>>CC(=O)C=C.NC(=O)c1ccc(cc1)OS(=O)(=O)O.Cl

La formación de la sal de sodio (*p*-MAFA-Na) se obtuvo mediante una reacción de neutralización del *p*-MAFA con NaOH con una relación molar 1:2.2.

172

por pruebas de solubilidad, punto de fusión y métodos espectroscópicos de IR, RMN'H y GPC

Resultados y discusión

Los datos del $\Delta V/V$ de los sistemas *o*-MAFA:MCP:CuCl:Me₆TREN, *o*-MAFA:ABIB:CuBr:HMTETA, *o*-MAFA:ATCA:CuCl:BA₆TREN, *o*-MAFA:ATCA:CuCl:Me₆TREN, *o*-MAFA:ABIB:CuBr:PMDETA y *p*-MAFA-Na:MCP:CuCl:Me₆TREN se muestran en las Figuras 4-8 respectivamente.

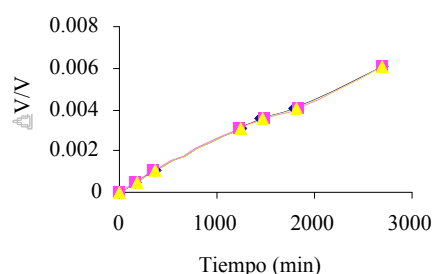


Figura 3. $\Delta V/V$ con respecto al tiempo de reacción para el sistema $[M]_0=0.5M$, $[I]_0=0.02 M$, $[M_t^{+n}]_0=0.035 M$, $[L]_0=0.035 M$. donde el sistema es *o*-MAFA:MCP:CuCl:Me₆TREN

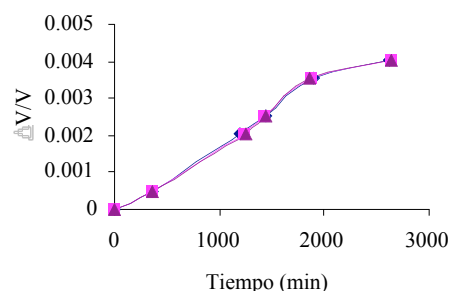


Figura 4. $\Delta V/V$ con respecto al tiempo de reacción para el sistema $[M]_0=0.5M$, $[I]_0=0.02 M$, $[M_t^{+n}]_0=0.035 M$, $[L]_0=0.035 M$. donde el sistema es *o*-MAFA:ABIB:CuBr:HMTETA

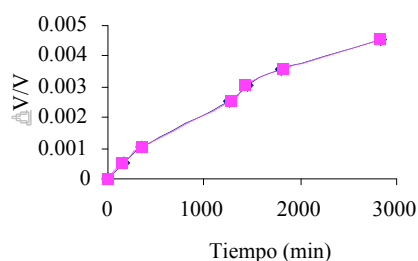


Figura 5. $\Delta V/V$ con respecto al tiempo de reacción para el sistema $[M]_0=0.5M$, $[I]_0=0.02 M$, $[M_t^{+n}]_0=0.035 M$, $[L]_0=0.035 M$. donde el sistema es *o*-MAFA:ATCA:CuCl:BA₆TREN

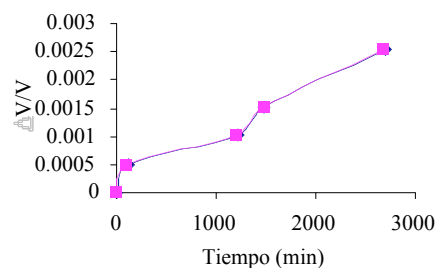


Figura 6. $\Delta V/V$ con respecto al tiempo de reacción para el sistema $[M]_0=0.5M$, $[I]_0=0.02 M$, $[M_t^{+n}]_0=0.035 M$, $[L]_0=0.035 M$. donde el sistema es *o*-MAFA:ATCA:CuCl:Me₆TREN

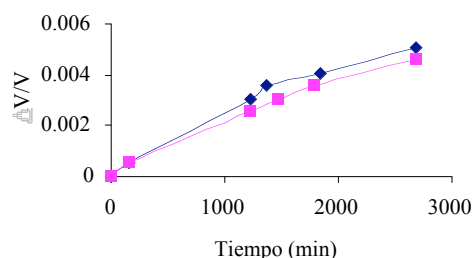


Figura 7. $\Delta V/V$ con respecto al tiempo de reacción para el sistema $[M]_0=0.5M$, $[I]_0=0.02 M$, $[M_t^{+n}]_0=0.035 M$, $[L]_0=0.035 M$, donde el sistema es *o*-MAFA:ABIB:CuBr:PMDETA

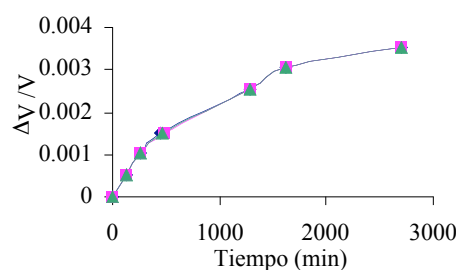


Figura 8. $\Delta V/V$ con respecto al tiempo de reacción para el sistema $[M]_0=0.5M$, $[I]_0=0.02 M$, $[M_t^{+n}]_0=0.035 M$, $[L]_0=0.035 M$, donde el sistema es *p*-MAFA-Na:MCP:CuCl:Me₆TREN

En las Figuras 9 y 10, se muestran los espectros de IR de los monómeros, los cuales al comparar con los espectros de los productos de reacción Figuras 11 y 12. Dieron evidencia de la formación de macromonomero en cada sistema, ya que no se observan las bandas correspondientes al grupo $-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ y la vibración $\nu \text{C}=\text{C}$ en 1624 cm^{-1} , así como las bandas $\delta \text{C-H}$ a 905 cm^{-1}

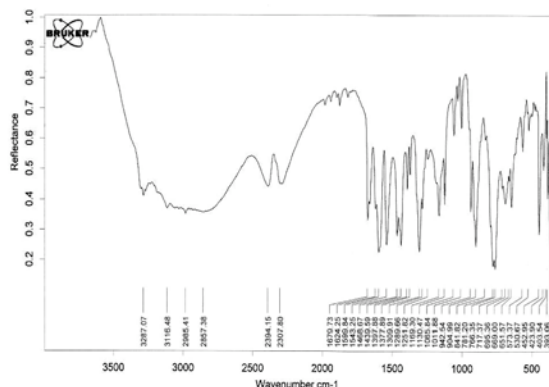


Figura 9. IR de monómero *o*-MAFA

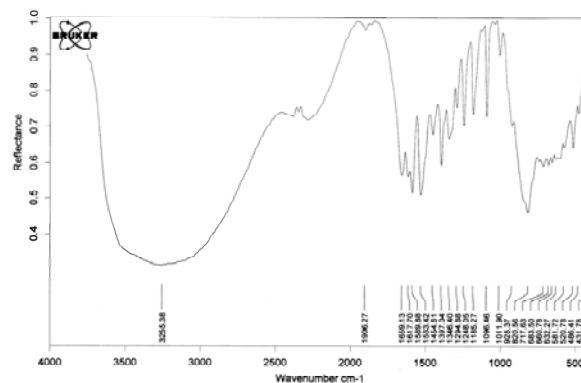


Figura 10. IR de monómero *p*-MAFA-Na

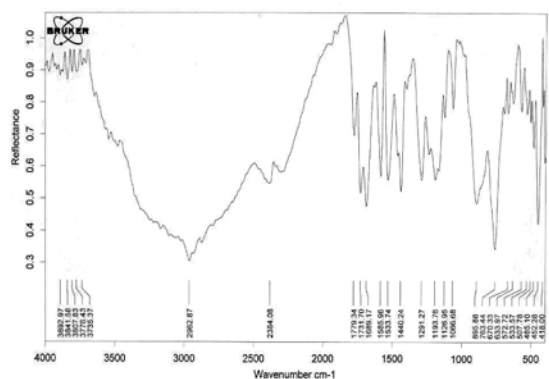


Figura 11. IR de macromonomero *o*-MAFA

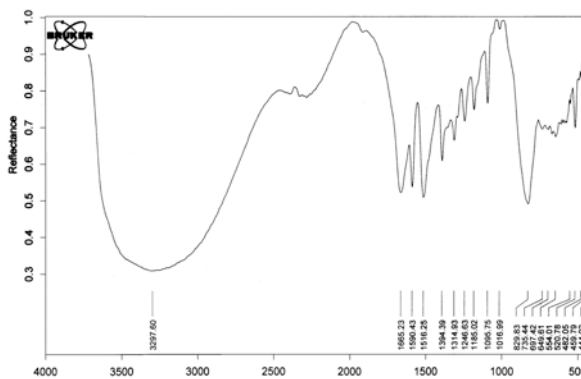


Figura 12. IR de macromonomero *p*-MAFA-Na

Los puntos de fusión (p.f.) no corregidos determinados para los macromonomeros de los diferentes sistemas se muestran en la tabla 1. Se puede observar que los p.f. fueron menores al *o*-MAFA excepto el del *p*-MAFA-Na. Con el sistema *o*-MAFA/EBIB/CuCl/Me₆TREN no se obtuvo producto.

Tabla 1. Puntos de fusión para los diferentes sistemas multicomponentes

SISTEMA	PUNTO DE FUSIÓN
<i>o</i> -MAFA	134-136 °C
<i>p</i> -MAFA	No funde
<i>o</i> -MAFA/MCP/CuCl/Me ₆ TREN	94-96 °C
<i>o</i> -MAFA/EBIB/CuCl/Me ₆ TREN	No se obtuvo producto
<i>o</i> -MAFA/ATCA/CuCl/Me ₆ TREN	98-100 °C
<i>o</i> -MAFA/ATCA/CuCl/BA ₆ TREN	86-88 °C
<i>o</i> -MAFA/ABIB/CuBr/PMDETA	86-88 °C
<i>o</i> -MAFA/ABIB/CuBr/HMTETA	90-92 °C
<i>p</i> -MAFA-Na/MCP/CuCl/Me ₆ TREN	No funde

En las figuras 13 y 14 se muestran los espectros de RMN'H para los productos que confirmó la formación del macromonómero de *o*-MAFA y *p*-MAFA-Na.

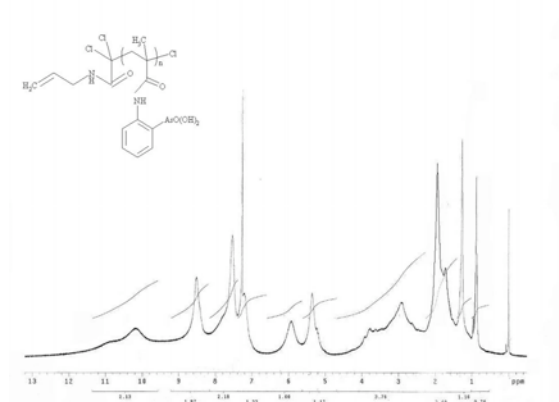


Figura 13. RMN'H de macromonómero *o*-MAFA

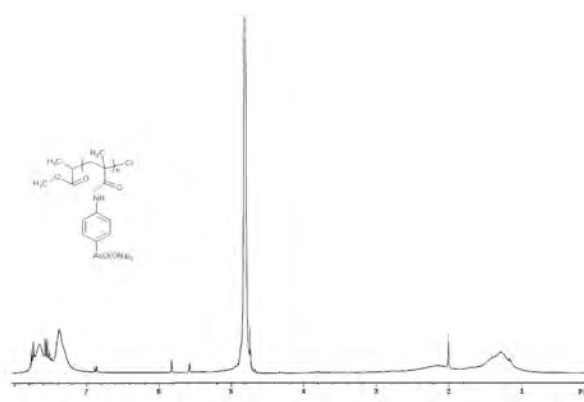


Figura 14. RMN'H de macromonómero *p*-MAFA-Na

Los resultados indicaron que la polimerización de *o*-MAFA con los diferentes sistemas mostró la formación de macromonómero. Sin embargo, la polimerización del monómero *p*-MAFA-Na ha sido complicada por la baja solubilidad del monómero en los diferentes sistemas propuestos, aun con disolventes muy polares como DMFA:H₂O.

Agradecimientos

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

Referencias

1. **M. T. Zayas, Tesis doctoral**, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, **2001**.
2. **A. Jiménez, Tesis profesional**, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, **2000**.
3. **K. Matyjaszewski, J. Xia, Chemical Reviews, 101, 2921, 2001**.
4. **F. Zeng, Y. Shen, R. Pelton, Macromolecules, 33, 1628, 2000**.
5. **M. Ciampolini, N. Nardi, Inorganic Chemistry, 5, 41, 1966**.