Regresa al Indice

POLIMERIZACIÓN CONTROLADA VÍA ATRP DE MONÓMEROS FUNCIONALIZADOS.

J. Percino[a], V. M. Chapela[a], D. Santamaría [b]

a *Centro de Química, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Complejo de Ciencias, ICUAP, Edificio, 76, 22 sur y San claudio, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México*
e-mail: jpercino@siu.buap.mx, vchapela@siu.buap.mx
b Estudiante del Posgrado en Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Resumen

La polimerización de los monómeros R-(+)-α-metilbencilmetacriloilamina (R-(+)-α-MBMA) y S-(-)-α-metilbencilmetacriloilamina (S-(-)-α-MBMA) se llevó a cabo vía polimerización radicálica controlada de átomos de transferencia (ATRP). Utilizando un sistema multicomponente formado por etil-2-bromoisobutirato (EBIB)/CuBr/(tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me_6TREN) como iniciador/catalizador/ligante. La caracterización de los compuestos se realizó por métodos espectroscópicos como es IR y RMN'H.

1. Introducción

La síntesis de polímeros de composición, arquitectura y funcionalidad bien definida son de gran interés para la química de polímeros[1]. En los últimos años se han obtenido progresos significantes en los métodos de polimerización radicálica controlada (CRP) desarrollando nuevas metodologías para controlar la distribución del peso molecular en la síntesis de polímeros[2,3].

Dentro de los métodos CRP el método de ATRP, constituye un método eficiente en la síntesis de polímeros con arquitectura, composición y funcionalidad bien definida[4]. El mecanismo por el cual se lleva a cabo la polimerización controlada por ATRP involucra 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/ligante)[5].

El radical (R*) puede iniciar la reacción de propagación con la adición del monómero (figura 1). El complejo del metal de transición tiene el papel mas importante en ATRP, ya que este define la quimioselectividad en la adición del radical y también la velocidad total del proceso.

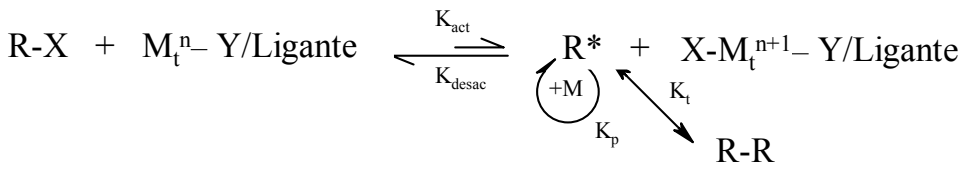

Figura 1. Reacción de polimerización controlada ATRP.

Regresa al Indice

El método ATRP esta basado en la estabilización de un equilibrio dinámico entre las especies “durmientes” (moléculas de polímeros funcionalizadas en alfa con el átomo de halógeno) y las especies “activas” (radicales capaces de adicionar monómero)

Para una polimerización vía ATRP exitosa es necesario considerar otros factores importantes como es la temperatura, disolvente y en algunos casos la utilización de aditivos[6-8]. La polimerización controlada vía ATRP ha sido utilizada en la síntesis de polímeros y copolímeros bien definidos de estireno, acrilatos, metilacrilatos y acrilonitrilos.

2. Parte experimental

2.1. Materias primas

Para la obtención de cada uno de los monómeros, se purificó el cloruro de metacriloilo (Aldrich), por destilación simple a 86°C e inmediatamente se puso a reaccionar para tratar de evitar su polimerización.

El catalizador CuBr (Aldrich) se trató con ácido acético glacial manteniéndolo con agitación constante por dos días y posteriormente se lavó con etanol, a temperatura ambiente. Se filtro y seco a vació durante 6 h.

La obtención de los monómeros R-(+)-α-metilbencilmetacriloilamina y S-(-)-α-metilbencilmetacriloilamina, se llevó a cabo disolviendo R-(+) ó S-(-)-α-feniletilamina (R-(+) ó S-(-)-α-FEA) en etanol, manteniéndose la reacción en agitación constante, a reflujo y a una temperatura de 4°C. Posteriormente se adicionó el cloruro de metacriloilo y una solución al 37 % de NaOH. El producto se precipitó con agua. El esquema de reacción se muestra en la figura 2.

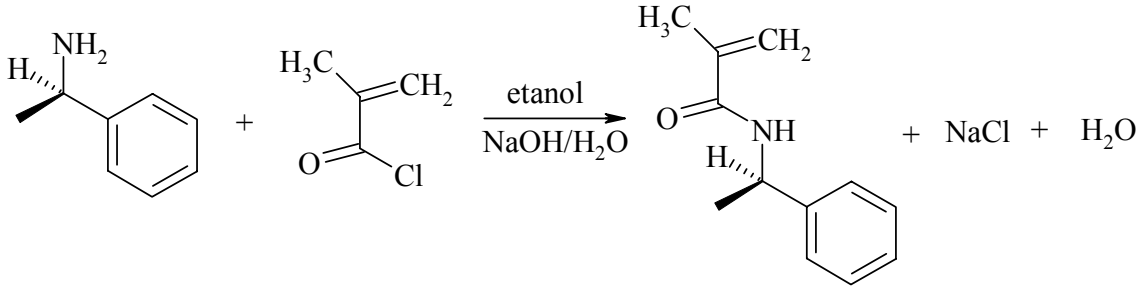

Figura 2. Obtención del monómero R-(+)-α-metilbencilmetacriloilamina.

Para la síntesis del ligante (tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me_6TREN-), se realizó primeramente la obtención del cloruro de tris(2-aminoetil)amonio a partir del compuesto tris(2-aminoetilamina) con HCl como se muestra en la figura 3. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y reflujo, ya que es una reacción exotérmica.

Regresa al Indice

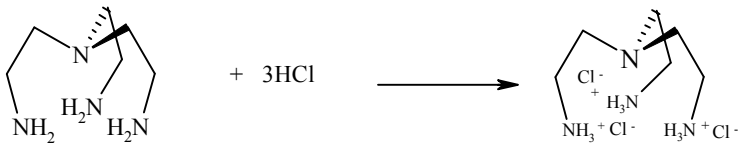

Figura 3. Reacción para la obtención del cloruro de tris(2-aminoetil)amonio.

El cloruro de tris(2-aminoetil)amonio se hizo reaccionar con el ácido fórmico y formaldehído, manteniéndose en agitación constante y a una temperatura de 120°C, durante 6 h . El esquema de reacción se muestra en la figura 4.

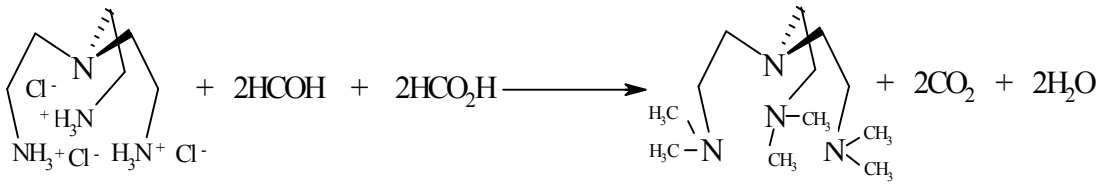

Figura 4. Reacción para la síntesis del Me_6TREN.

La mezcla aceitosa se trató con KOH hasta la formación de dos fases. La fase no acuosa se separó y se destiló al vació. La pureza del compuesto se determinó por cromatografía en capa fina.

2.2 Polimerización

Para poder llevar a cabo la polimerización radicálica controlada por ATRP se preparó una solución etanólica de monómero R-(+) ó S-(-)-α-MBMA (0.5 mol/L). La solución se adicionó a una ampolleta de 10 mL la cual fue purgada con argón durante 20 minutos. Posteriormente se adicionó el complejo de CuBr (0.077g, 0.0528mmol) y Me_6TREN (0.012g, 0.028mmol). La ampolleta se selló y se le adicionó el iniciador etil-2-bromoisobutirato (0.0103g, 0.0528mmol).

La ampolleta se colocó en un baño termostatizado a una temperatura de 50°C, durante 6 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se procedió a sacar la ampolleta, la solución obtenida se precipitó en agua.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por pruebas de solubilidad, punto de fusión y métodos espectroscópicos de IR y RMN'H.

3. Resultados

De acuerdo a los espectros de IR de los monómeros R-(+) ó S-(-)-α-MBMA se observó una banda de absorción a 3334 cm^{-1}, asignada al alargamiento NH trans de una amida secundaria, una banda de absorción a 1651 cm^{-1} de amida I debido al alargamiento C=O correspondiente al grupo funcional –CONHR, además la aparición de una banda de alargamiento C=C a 1614 cm^{-1} que fue la evidencia de la presencia del grupo metacriloilo.

También se observó la banda de vibración C-H fuera del plano asignada al protón geminal del grupo CH_2=C- a 933 cm^{-1}.

Ambos monómeros presentan espectros de RMN'H idénticos. Se observó un singulete en 2.3 ppm que integra para tres protones del CH_3 del grupo metacriloilo. A 1.8 ppm un singulete que integró para tres protones del CH_3 del etilo que contiene el carbono quiral y el triplete a 4.98 ppm que integró para el protón del –CH-. Además los dos singuletes a 5.12 y 5.66 ppm, debido a el protón geminal del doble enlace, cada uno integrando para un protón. El multiplete a 7.76, 7.78 que integro para cinco protones, se originó de los protones aromáticos, así como el singulete a 8.32 ppm que integra para un protón en el grupo NH.

El espectro de IR del cloruro de tris(2-aminoetil)amonio, muestra una banda de absorción ν N-H a 3069 cm^{-1} y una banda δ N-H a 1597 cm^{-1}, asignadas al grupo $–NH_3^+$, así como dos bandas asignadas al grupo ν CH_2, una asimétrica a 2955 cm^{-1} y simétrica a 2856 cm^{-1}. En el espectro de RMN'H se observan dos tripletes asignados a los protones de los -CH_2- entre 2.74 y 3.1 ppm, que integran para seis protones cada uno.

El ligante Me_6TREN sintetizado en el laboratorio, se utilizó en la reacción de polimerización radicálica vía ATRP de los monómeros R-(+) y S-(-)-α-MBMA. Se realizaron las pruebas de polimerización de los monómeros R-(+) y S-(-)-α-MBMA en presencia del catalizador metil-2-cloropropianato, con el fin de evaluar si la polimerización se ve afectada por el grupo -NH-, presente en la estructura del monómero.

Referencias

[1] K. Matyjaszewski, J. Xia, Chem. Rev. 2001, 101, 2921-2990.

[2] K. Matyjaszewski, Controlled Radical Polimerization, American Chemical Society: Washington, DC, 1998, Vol.685.

[3] K. Matyjaszewski, Controlled/Living Radical Polimerization, Progress in ATRP, NMP, and RAFT; American Chemical Society: Washington, DC, 2000, 768.

[4] J. Xia, K. Matyjaszewski, Macromolecules 1997, 30, 7697-7700.

[5] S. G.Gaynor J. Qiu, K. Matyjaszewski. Macromolecules, 1998, 31 5951-5954.

[6] K. M. Kamigaito, M. Sawamoto, M. Higashimura T. Macromolecules 1995, 28,1721.

[7] A. T. Kamigaito M. Sawamoto M. Macromolecules 2000, 33, 6732.

[8] J. Guo, Z. Han, P.Wu. J. Mol. Catal A. Chem. 2000, 159,77.