

PV-CT-2

POLYMERIZACION RADICALICA CONTROLADA DE ESTIRENO Y CATALIZADA POR FE/LIGANTES

Ruiz-Guerrero Rosario*, Elodie Bourgeat-Lami, Roger Spitz, Jérôme Claverie

Laboratoire de Chimie et des Procédés de Polymérisation (LCPP)

C.N.R.S/C.P.E., Bât. F 308, 43 Bd du 11 Nov. 1918, BP 2177, 69616 Villeurbanne Cedex, France.

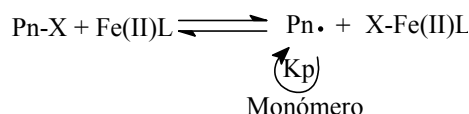
*ruiz@lcpp.cpe.fr

Introducción

El desarrollo de estructuras moleculares bien definidas por técnicas de polimerización ha tenido un auge muy importante en los últimos decenios de años, en numerosos laboratorios académicos, así como en la industria la "polimerización radicalica viviente" es un tema de investigación con mucho futuro en cuanto a aplicación se refiere¹. Por citar solo un ejemplo; en 1993 aparecieron 20 reportes relevantes, mientras que en 1999 más de 800 artículos y patentes fueron publicados a propósito de este tema^{1,2}.

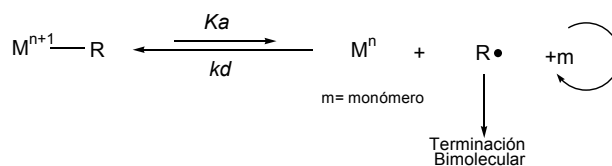
Al parecer el método más robusto para preparar estas estructuras poliméricas es la llamada Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo (ATRP) y ha sido empleada exitosamente con una gran variedad de ligantes utilizando diferentes metales como Ru³, Rh⁴, Pd⁵, Ni⁶, y Fe⁷.

La polimerización por transferencia de átomo (ATRP) se da a través de la adición repetitiva de moléculas de monómero a un radical en crecimiento, el que a su vez es generado por un (pseudo) halogenuro de alquilo en un proceso reversible de oxidación-reducción. Este proceso es catalizado por un metal de transición.



Mecanismo ATRP

En 1985 el concepto SFRP (Polimerización por Radicales Libres) desde el punto de vista control, fue desarrollado por primera vez, empleando nitroxidos orgánicos, más tarde (1986) fue generalizado con otras especies orgánicas y no es sino hasta 1995 que es empleado con el cobalto como un metal de transición en técnicas de polimerización radicalica controlada.



Mecanismo SFRP utilizando un metal de transición

Metodología

Se sintetizaron una serie de complejos de coordinación a partir de la familia de ligantes más bien conocidos con el nombre de bases de Schiff (Salen, Saloph), estos compuestos una vez sintetizados y caracterizados por análisis elemental y RMN ¹H, fueron probados en diferentes condiciones de reacción. Las reacciones de polimerización ya sea por el método de ATRP o SFRP de estireno se llevaron a cabo en solución (tolueno) o en masa a 95 ° C, empleando el 1-bromo-etilbenceno y el AIBN como iniciadores o solamente el AIBN, respectivamente.

En la figura 1 se muestran la familia de ligantes Salen, Saloph o bases de Schiff sintetizados.

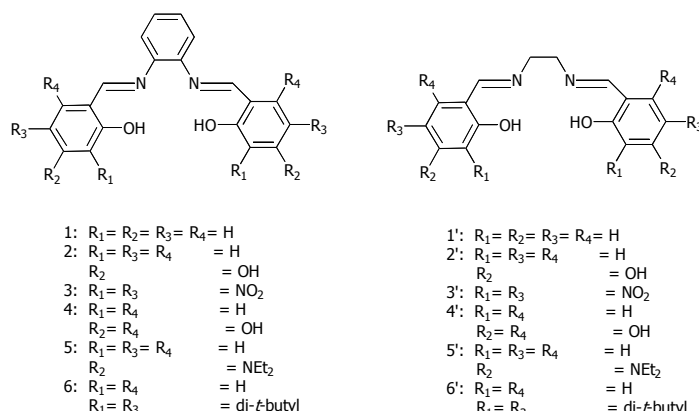


Figura 1 Bases de Schiff empleadas durante la polimerización de estireno.

Resultados y discusión

Tanto la técnica de ATRP como la de SFRP utilizando Fe/ligante como catalizador sugieren un control en la polimerización de estireno, las masas moleculares en ambos casos no son la esperadas teóricamente y sin embargo su evolución en función de la conversión muestran el carácter de control (figura 2).

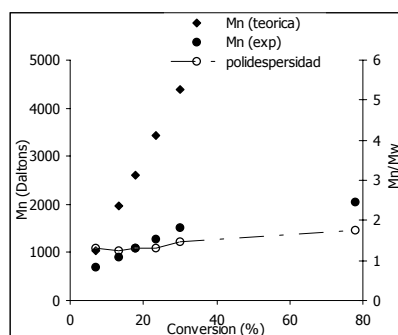


Figura 2. Evolución de la masa molecular del monómero de estireno en función de la conversión, en una reacción por ATRP en tolueno a 95 °C Fe/L: Mon: Inic 1:1300:10

Conclusión y Perspectivas

De acuerdo a los resultados obtenidos se ha logrado el control de la polimerización de estireno en solución, la estructura química y los grupos funcionales que puedan contener los ligandos parecen modificar el nivel de control, un punto que requiere atención.

Bibliografía

1. Matyjaszewski, K. *Controlled Radical Polymerization*; American Chemical Society: Washington, DC, 1998.
2. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Acc. Chem. Res.* 1999, **32**, 895-903.
3. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. and Higashimura, T., *Macromolecules*, 1995, **28**, 1721.
4. Lecompte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssié, P. and Jérôme, R., *Macromolecules*, 1998, **31**, 542.
5. Lecompte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssié, P. and Jérôme, R. *Macromolecules*, 1997, **30**, 7631.
6. (a) Granel, C., Dubois, P., Jérôme, R., and Teyssié, P. *Macromolecules*, 1996, **29**, 8576; (b) Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigaito, M. and Sawamoto, M., *Macromolecules*, 1997, **30**, 2249.
7. Ando, T., Kamigaito, K. and Sawamoto, M., *Macromolecules*, 1997, **30**, 4507; (b) Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. and McDermott, N. E., *Macromolecules*, 1997, **30**, 8161; (c) Kotani, Y., Kamigaito, M., and Sawamoto, M., *Macromolecules*, 1999, **32**, 6877; (d) Teodorescu, M., Gaynor, S. G. and Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 2000, **33**, 2335; (e) Gobelt, B. and Matyjaszewski, K., *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 1619; (f) Louis, J. and Grubbs, R. H., *Chem. Commun.*, 2000, 1479.
8. Solomon, D. H.; Rizado, E. and Cacioli, P. Eur. Pat. 135280. 1985; *Chem. Abs.* 1985, 85, P25381t.