

## SINTESIS DE POLI (METIL METACRILATO), EMPLEANDO CATALIZADOR DEL TIPO $\alpha$ – DIIMINA DE COBRE, A TRAVÉS DE LA POLIMERIZACIÓN VÍA RADICAL POR TRANSFERENCIA ATÓMICA (ATRP)

Verónica V. Pinto M<sup>1</sup>, Guillermo Arribas<sup>1</sup>, Carlos Chinae<sup>1\*</sup>

1: Dpto. De Polímeros, Escuela de Química, Facultad de Ciencia, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

\*E-mail: carlos.chinea@ciens.ucv.ve

Trabajo presentado en el XIII COLOQUIO VENEZOLANO DE POLÍMEROS, 11 al 14 de Mayo de 2009 (Naiguatá, Venezuela).  
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento.

Disponible en: [www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html](http://www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html)

### Abstract

In this work was synthesized the copper  $\alpha$  – diimine complex: Diacetylbutyl – (2,4,6 – trimethyl – phenyl) imine copper (I) to be used as catalyst in the Poly (methyl methacrylate) (PMMA) synthesis, with Benzenesulphonyl Chloride like an initiator (in homogeneous medium), in acetonitrile y toluene. The experimental results showed that was possible the ATRP reaction of methyl methacrylate (MMA) whit the reagents mentioned; was observed that the amount of product synthesized increase along with the amount of catalyst added.

**Keywords:** Atom transfer polymerization (ATRP), Poly (methyl methacrylate) (PMMA), methyl methacrylate (MMA), copper  $\alpha$  – diimine, initiator.

**Palabras Claves:** Polimerización vía radical por transferencia atómica (ATRP), poli (metil metacrilato) (PMMA), metil metacrilato (MMA), catalizador  $\alpha$  – diimina de cobre, iniciador.

### 1. INTRODUCCIÓN

A través de la técnica de ATRP es posible la obtención de polímeros acrílicos con composición – arquitectura definida, bajas polidispersidades, pesos moleculares pre determinados y de distribución estrecha. La misma se fundamenta en el establecimiento de un equilibrio rápido y dinámico entre una pequeña cantidad de radicales libres crecientes y gran proporción de especies inactivas o latentes. (Matyjaszewski y Xia [1], Matyjaszewski *et al.* [2]-[a]).

Los procesos de ATRP requieren de la participación de tres componentes esenciales:

- Una molécula que actúe como iniciador (con un átomo o grupo transferible). (Matyjaszewski *et al.* [2]-[b]).
- Uno o más monómeros polimerizables vía radical. (Matyjaszewski *et al.* [2]-[b]).
- Un catalizador, compuesto por un complejo de metal de transición y ligandos adecuados. (Matyjaszewski *et al.* [2]-[b], Matyjaszewski y Xia [1], Sawamoto *et al.* [3]).

El éxito de la ATRP radica en la baja concentración de radicales intermediarios en un tiempo dado, además de su rápida y reversible transformación

hasta la correspondiente especie inactiva antes de experimentar una nueva adición de monómero. (Matyjaszewski y Xia [1], Sawamoto *et al.* [3]).

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 Síntesis del complejo $\alpha$ – diimina de cobre: Diacetilbutil – (2,4,6 – trimetil – fenil) imina cobre (I)

Se efectúan dos síntesis de complejo variando los tiempos de reacción (12 y 18 horas). Se añaden 1,88 mmol de ligando  $\alpha$  – diimina (previamente sintetizado) sobre 10,00 ml de acetonitrilo seco agitando por 30 minutos, después de los que se adicionan 1,7 mmol de cloruro de cobre (I). Se filtra la mezcla y se seca el solvente; se agregan porciones de diclorometano al sólido remanente para nuevamente filtrar y secar manteniendo la condición de atmósfera inerte en cada paso. El catalizador se caracteriza por IRFT.

#### 2.2 Síntesis de poli (metil metacrilato)

##### 2.2.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando acetonitrilo como solvente.

Se agregan en atmósfera inerte 46,7 mmol de MMA y 0,15 mmol de solución de catalizador agitando por 30 minutos; luego se añaden 0,34 mmol de cloruro

de bencenosulfonito, agitando por 24 horas; seguidamente se extrae el solvente; se agrega metanol y se filtra el sólido; La recristalización del mismo se efectúa con una mezcla de tetracloruro de carbono - metanol. El sólido obtenido se caracteriza por IRFT.

### 2.2.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando tolueno como solvente.

Se colocan bajo atmósfera inerte 46,7 mmol de MMA y 0,20 mmol; 0,06 mmol; 0,03 mmol de solución de catalizador; se sigue el mismo procedimiento experimental descrito en el punto anterior.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Síntesis del complejo $\alpha$ – diimina de cobre: Diacetilbutil – (2,4,6 – trimetil – fenil) imina cobre (I)

El espectro de IRFT mostró una banda de intensidad fuerte, cuyo máximo se ubica en los  $1600\text{ cm}^{-1}$  y se atribuye a la frecuencia de alargamiento  $\text{C}=\text{N}$ , producto del acoplamiento de los nitrógenos al centro metálico de cobre; el mismo se encuentra desplazado 50 unidades hacia la derecha en relación al pico intenso de alargamiento  $\text{C}=\text{N}$  que muestra el espectro de la diimina en  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3 Síntesis de poli (metil metacrilato)

#### 3.3.1 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando acetonitrilo como solvente.

**Tabla 1.** Valores de cantidad de PMMA obtenido y de la actividad del catalizador

Moles de Catalizador ( $C \pm 0,01$ )mmol	Peso de PMMA obtenido ( $M \pm 0,0001$ )g	Actividad** ( $A \pm 0,07$ ) g/mol.h
0,15	0,0055	1,27

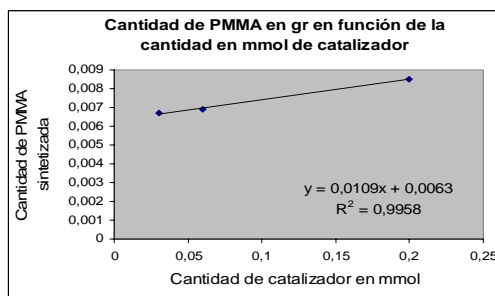
\*\* Valores calculados según la ecuación (1)

$$A = \text{g PMMA/mol catalizador} \times \text{Tiempo (horas)} \quad (1)$$

#### 3.3.2 Síntesis de poli (metil metacrilato) empleando tolueno como solvente.

**Tabla 2.** Valores de cantidad de PMMA obtenido y de actividades para el catalizador

Moles de Catalizador ( $C \pm 0,01$ )mmol	Peso de PMMA obtenido ( $M \pm 0,0001$ )g	Actividad** ( $A \pm \Delta A$ ) g/mol.h
0,03	0,0067	$9 \pm 3$
0,06	0,0069	$4,8 \pm 0,8$
0,20	0,0085	$1,77 \pm 0,09$



**Figura 1:** Gráfico de la cantidad de PMMA sintetizado en función de los mmol de catalizador

Analizando los valores reportados en la tabla 2; se percibe un ligero aumento en la cantidad de producto obtenido según se incrementa la del catalizador; este hecho se visualiza gráficamente en la figura 1. Comparando con los valores de la tabla 1; se observa que en acetonitrilo la cantidad de PMMA es menor con respecto al catalizador.

En relación a las actividades, se aprecia que las mismas disminuyen con el aumento de la proporción de catalizador; esto es porque no hay grandes variaciones entre los valores de polímero obtenidos en cada caso. El análisis del espectro de IRFT muestra el pico característico del alargamiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  en  $1730\text{ cm}^{-1}$  y una banda ancha e intensa correspondiente a las vibraciones de alargamiento del enlace  $\text{C}-\text{O}$  cuyo máximo se encuentra en los  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

## 4. CONCLUSIONES

La síntesis de PMMA mediante la ATRP, empleando como catalizador el complejo Diacetilbutil – (2,4,6 – trimetil – fenil) imina cobre (I), en acetonitrilo y tolueno, con iniciador de cloruro de bencenosulfonilo es efectiva; los resultados demuestran que bajo las condiciones estudiadas; la proporción de polímero obtenida depende de la cantidad de catalizador.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Matyjaszewski K, Xia J, *J. Am. Chem. Soc.* 2001; **101**: 2921 – 2990.
- [2] Matyjaszewski group. [a] *Fundamentals of an ATRP reaction*. [b] *Mechanism and Catalyst Development*. Oct – 2007. [citado mayo - 2008]. Disponible en internet: <http://www.chem.cmu.edu/groups/maty/about/research/03.html>
- [3] Sawamoto M., Kamigaito M., Tsuyoshi A. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; **101**: 3689 – 3745.