

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO.

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS.**

*Nitróxidos de tipo azabutano. Síntesis, relaciones estructura -
reactividad y efectos sobre el control de la polimerización
"viviente" por radicales libres.*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

I.Q. RUBÉN CUATEPOTZO DÍAZ

TUTORA: **Dra. Martha Eugenia Albores Velasco.**



2005

m. 341040



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Guatepuzo Diaz Rubén

FECHA: Febrero 15, 2005

FIRMA: p.a. [Firma]

Este trabajo se realizó en el laboratorio 202 del Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado, Edificio B de la Facultad de Química de la UNAM bajo la asesoría de la Dra. Martha Eugenia Albores Velasco.

Agradecimientos:

- A mi asesora, la Dra. Martha Albores Velasco por su guía y sus atinados consejos sin los cuales este trabajo no se hubiera llevado a cabo.
- Al Dr. Carlos Rius Alonso por enseñanzas sobre Simulación Molecular y por sus consejos para el desarrollo de este trabajo de investigación.
- Al Dr. Enrique Saldívar Guerra, por sus comentarios y su apoyo para la realización de este trabajo.
- A la maestra Elvia Reynoso por su apoyo en Cromatografía de Permeación en Gel. A la Q. Marisela Gutiérrez por su apoyo en espectroscopia de Infrarrojo. A la Q. Georgina Duarte por su apoyo en espectroscopia de Masas. A las Q. Irene Aurelo y Alejandrina Acosta y la Q.F.B. Rosa del Villar por su apoyo en Resonancia Magnética Nuclear. A la M.C. Virginia Gómez Vidal y al Dr. Federico García Jiménez del Instituto de Química por su apoyo en resonancia del espín electrónico.
- Al Centro de Investigación y Desarrollo tecnológico del grupo DESC (CID), por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar algunos experimentos.
- Al CONACYT por la beca crédito que me otorgó durante mis estudios de Maestría y Doctorado. A la Dirección General de Estudios de Posgrado por el financiamiento mediante proyecto PAEP y a la DGAPA por el apoyo financiero mediante un proyecto del PAPIIT.

Dedicatorias:

**A mi madre y mi abuela por su amor
y apoyo incondicional.**

**A mis hermanos por todos los
buenos momentos que hemos
vivido.**

**A todos mis amigos quienes
directa e indirectamente me han
apoyado para poder alcanzar esta
meta en mi vida.**

**Especialmente a Bibianita por
aparecer en el momento que
más falta me hacía y apoyarme
en todo lo que hago y ser parte
de lo que soy.**

RUBEN

Publicaciones generadas de este trabajo:

Nitroxide mediated polymerization using diphenyl azabutane N-Oxides. A study of electronic effects and of the [nitroxide]/[initiator] ratio on the polymerization control.

Rubén Cuatepotzo-Díaz, Martha Albores-Velasco, Enrique Saldívar-Guerra and Fabiola Becerril Jiménez, *Polymer*, 2004, 45, 815 – 824. (Ver al final del trabajo).

Congresos en donde se presentó este trabajo:

- XXXV Congreso Mexicano de Química.

Síntesis de alcoxiaminas precursoras de radicales nitróxido estables.

Septiembre 2000.

San Luis Potosí, S.L.P., México.

- 7th Pacific Polymer Conference.

New substituted aromatic nitroxides. Electronic and steric effects on the control of the molecular weight and polydispersity of polystyrene in “living” free radical polymerization.

Diciembre 2001.

Oaxaca, Oaxaca, México.

- XXV Congreso Latinoamericano de Química.

Nitróxidos tipo difenil azabutanos como controladores en polimerización “viviente” por radicales libres.

Septiembre 2002

Cancún, Quintana Roo, México.

- World Polymer Congress. 40th International Symposium on Macromolecules.

Macro 2004. IUPAC.

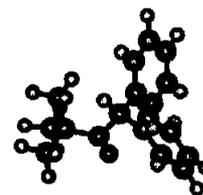
Effect of azabutane type nitroxide degradation on the nitroxide mediated polymerization.

Julio 2004.

Paris, Francia.



CONTENIDO.



	Pag.
Resumen	iv
Abstract	v
1.- Introducción.	1
2.- Antecedentes.	4
2.1 Polimerización viviente.	4
2.2 Polimerización por radicales libres.	5
2.3 Polimerización "viviente" por radicales libres.	6
2.3.1 Polimerización "viviente" radicalica por transferencia de átomo (ATRP).	10
2.3.2 Polimerización "viviente" por radicales libres tipo RAFT.	11
2.3.3 Polimerización "viviente" por radicales libres controlada por nitroxidos (NMP).	12
2.4 Simulación molecular.	18
2.5 Química de los nitroxidos.	19
2.5.1 Síntesis de Nitroxidos.	22

2.5.2 Obtención de aminas secundarias.	23
2.5.3 Obtención de nitronas.	24
3.- Justificación e Hipótesis.	26
3.1 Justificación.	26
3.2 Hipótesis.	27
3.3 Objetivos Generales.	28
3.3.1 Objetivos específicos.	28
4.- Resultados y Discusión.	29
4.1 Síntesis de N-oxido de 3,3 dimetil-1,1-difenil-2-azabutano sustituido y no sustituido.	31
4.1.1 Síntesis de la t-butil fenil nitrona.	31
4.1.2 Síntesis de los nitróxidos.	34
4.2 Polimerización utilizando los nitróxidos tipo azabutano como controladores.	36
4.2.1 Polimerización de estireno por medio de sistemas bicomponentes.	37
4.2.1.1 Estudio del efecto de la relación [nitróxido]/[iniciador] sobre el control de la polimerización en sistemas bicomponentes.	42
4.2.2 Polimerización de acrilatos.	46
4.2.3 Copolimerización de estireno y acrilato de butilo.	49
4.3 Relaciones de estructura - reactividad.	52
4.3.1 Factores electrónicos.	52

4.3.2 Factores estéricos.	54
4.4 Descomposición de los nitróxidos.	56
4.5 Efecto de la degradación del nitróxido sobre el control de polimerización.	72
5.- Parte experimental.	78
5.1 Síntesis de iminas.	79
5.2 Síntesis de aminas secundarias.	80
5.3 Síntesis de nitronas.	81
5.3.1 Procedimiento general para la síntesis de t-butil fenil nitronas.	81
5.3.2 Procedimiento general para la síntesis de t-butil fenil nitronas por medio de un método análogo descrito por Hawker.	82
5.3.3 Procedimiento para la síntesis del 2-metil-2 nitro propano de acuerdo al método descrito por Stowell.	83
5.4 Síntesis de nitróxidos tipo azabutano.	84
5.5 Estudios de polimerización usando nitróxidos tipo difenil azabutano.	86
5.6 Degradación de nitróxidos.	88
6.- Conclusiones.	90
Bibliografía.	93
Apéndice A. Revisión Bibliográfica.	101
Apéndice B. Espectroscopia.	102
Apéndice C. Datos experimentales de cinética de polimerización.	108

RESUMEN.

La polimerización "viviente" por radicales libres mediada por nitróxidos es un método para obtener polímeros con estructura controlada. En este trabajo se realizó un estudio sobre el efecto de la estructura del nitróxido sobre el control de la polimerización.

Se cambió el grupo isopropilo del N-óxido de 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano (TIPNO) por un grupo fenilo para obtener el N-óxido de 3,3-dimetil-1,1-difenil-2-azabutano y dos derivados sustituidos (metóxido, como electrodonador y cloro electroatractor) en uno de los anillos aromáticos del nitróxido con el propósito de estudiar los efectos electrónicos sobre el control de la polimerización.

Se realizaron experimentos de cinética de polimerización en los cuales se muestra que el nitróxido tipo azabutano controla adecuadamente la polimerización de estireno utilizando procesos bicomponentes. Cuando se polimeriza acrilato de butilo el control es moderado, mejorándose cuando se forman copolímeros entre ambos monómeros. La relación [nitróxido]/[iniciador] juega un papel muy importante en el control.

Cálculos de simulación molecular por métodos semiempíricos muestran una relación directa entre las energías de disociación del enlace C-O de diferentes alcoxiaminas con las constantes de disociación (k_d) obtenidas experimentalmente por diferentes investigadores.

A pesar que hay un buen control sobre la polimerización, se observó que el azabutano se degrada fácilmente, siguiendo una cinética compleja. Los productos de degradación sugieren que el nitróxido se fragmenta a través de los enlaces C-N formando nitrosocompuestos, los cuales en presencia de radicales libres generan nuevos nitróxidos que podrían controlar también la polimerización.

La similitud entre la estructura del azabutano y TIPNO sugiere que ambos nitróxidos se degradarían rápidamente; sin embargo TIPNO es estable. La diferencia en la estabilidad de los nitróxidos se racionalizó en términos de la diferencia en la estabilidad de los productos de degradación.

Algunos resultados como el incremento en la rapidez de polimerización conforme la conversión avanza o con un incremento de la concentración de alcoxiamina y la desviación del peso molecular experimental del teórico, podrían ser explicados por la degradación de los nitróxidos.

ABSTRACT.

Nitroxide mediated "living" free radical polymerization (NMRP) is a well known method to synthesize polymers with controlled structure. In this work, a study of the effect of the nitroxides structure on the polymerization control was carried out.

The isopropyl group of the 2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane N-oxide was changed by a phenyl group. Thus 3,3-dimethyl-1,1-diphenyl-2-azabutane N-oxide and two substituted derivatives, one with a methoxy group (electron-donor) and other with chloro (electron withdrawer) in the aromatic ring were synthesized in order to study the influence of electronic effects on the polymerization control.

Polymerization kinetic experiments using the azabutane type nitroxides as mediators in a bicomponent system were carried out, showing good control on styrene polymerization. A moderate control of butyl acrylate polymerization was observed, which improved when copolymers were formed between styrene and butyl acrylate. It was found that the [nitroxide]/[initiator] ratio has a very important role on the polymerization control.

Molecular simulation calculations using semiempirical methods showed a direct relationship between the C-O bond dissociation energy of different alkoxyamines, and the experimental dissociation constant (k_d) reported by different researchers.

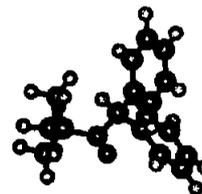
In spite of the good polymerization control, the azabutane type nitroxide decomposes easily following complex degradation kinetics. A fragmentation of the C-N bond of the nitroxide was proposed after identification of degradation products. The resulting nitroso compounds might react with free radicals during the polymerization, forming new nitroxides.

Similarities between the synthesized azabutane and TIPNO would suggest that both nitroxides would decompose easily, however, TIPNO is stable. This effect could be rationalized in terms of the difference in the stability of the degradation products.

The enhancement of the polymerization rate while the reaction proceeds, the differences in the polymerization rate when the alkoxyamine concentration is increased and the experimental molecular weight deviation from the theoretically calculated, could be explained by the nitroxides degradation.



1. INTRODUCCIÓN.



El desarrollo de la tecnología en áreas como las comunicaciones, transporte, alimentación, diversión, etc., demanda de materiales especiales y de alto desempeño. Los polímeros son una alternativa para tales fines, por lo que se espera que satisfagan requerimientos cada vez más estrictos relacionados con sus propiedades físicas y mecánicas. Sin embargo, los diferentes métodos de polimerización existentes tales como la policondensación, la polimerización iónica (aniónica y catiónica) y la polimerización por radicales libres, no son suficientes para satisfacer completamente los requerimientos anteriores.

La polimerización por radicales libres es la ruta sintética preferida por la industria de los polímeros, ya que permite sintetizar materiales a partir de monómeros vinílicos, bajo condiciones de reacción relativamente suaves.

Una de las principales desventajas de este tipo de proceso es la falta de control sobre el crecimiento de las cadenas poliméricas, ya que se obtienen materiales con pesos moleculares muy dispersos, lo que provoca que las propiedades finales del polímero tales como su procesabilidad, durabilidad, resistencia al ambiente y efectividad, estén por abajo de las expectativas.

Por otro lado, la preparación de materiales más complejos, como lo son los copolímeros en bloque, injertados y estrellas, es prácticamente imposible por medio de procesos convencionales por radicales libres. La polimerización viviente (aniónica y catiónica) ha sido una alternativa para la obtención de este tipo de materiales, porque permite la adición secuencial del monómero y el control del peso molecular; sin embargo, debido a que se requieren condiciones como la ausencia de humedad, monómeros libres de impurezas y a la incompatibilidad a algunos grupos funcionales, la aplicación de este tipo de polimerización es limitada.

Los diferentes métodos de polimerización viviente por radicales libres (controlada por nitróxidos, por transferencia de radical (ATRP) y por adición - fragmentación (RAFT)) combinan la versatilidad de los procesos convencionales via radicales libres con las propiedades de los métodos aniónicos y catiónicos. Mediante estos métodos se puede obtener control del crecimiento del peso molecular, control de la dispersión de pesos moleculares, además de la síntesis de copolímeros en bloque y funcionalizados.

Debido a que los procesos de polimerización viviente por radicales libres controlados por nitróxidos han mostrado ser una buena alternativa, éstos han sido estudiados ampliamente por algunos autores. Sin embargo, hay aún muchas preguntas sin contestar con respecto al mecanismo de polimerización, al efecto de la estructura del nitróxido sobre su estabilidad y su efecto sobre el control del proceso, así como el efecto de las condiciones de polimerización sobre las características de los productos.

En este trabajo se pretende abordar dichas preguntas, discutiendo brevemente en los antecedentes los procesos ATRP y RAFT, y los procesos controlados por nitróxidos de

manera más detallada, así como también la química de los nitroxidos y los diferentes métodos de síntesis.

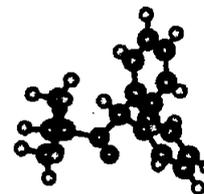
Para tener información sobre la influencia de efectos electrónicos sobre la efectividad de los nitroxidos, se propuso la síntesis de nitroxidos de tipo difenil azabutano con diferentes sustituyentes y su aplicación como controladores de polimerización. Se describen detalladamente los métodos experimentales utilizados, se discuten los resultados de polimerización controlada de estireno y acrilato de butilo bajo sistemas bicomponentes y la formación de copolímeros. Se estudia el efecto de los diferentes sustituyentes sobre los nitroxidos, así como el efecto que tiene la relación entre la concentración del nitroxido y la del iniciador sobre el control de la polimerización.

Se estudia también la estabilidad de los nitroxidos tipo difenil azabutano y se compara con la de otros nitroxidos, observándose que los primeros degradan fácilmente, formando nuevos radicales libres y nitrosocompuestos. Se propone el mecanismo de degradación y cómo afecta dicha degradación al control de la polimerización. Se hacen algunos estudios de relación estructura – reactividad y se resumen al final los principales logros del trabajo así como las líneas de investigación que quedan abiertas.

Al final del trabajo se presenta una revisión bibliográfica, la espectroscopia de los principales intermediarios y productos, así como los datos experimentales obtenidos de los experimentos de polimerización.



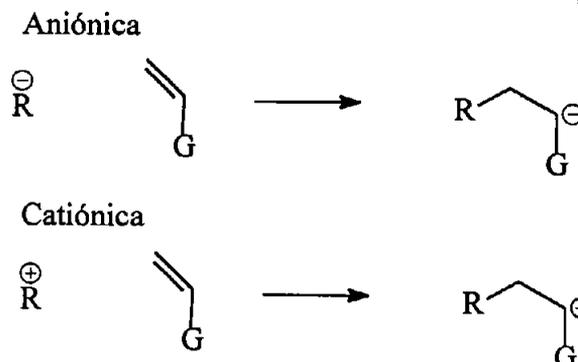
2. ANTECEDENTES.



2.1 Polimerización viviente.

La polimerización viviente es un proceso en el cual, las cadenas poliméricas permanecen en todo momento “vivas”, es decir los sitios reactivos permaneces siempre activos, permitiendo la adición secuencial de monómero o monómeros diferentes para obtener copolímeros en bloque. Esta técnica nació como una necesidad de tener polímeros con estructura bien definida [1]. En la actualidad, los métodos aniónicos o catiónicos son una herramienta muy útil para la obtención de este tipo de polímeros. Estos procesos consisten en la adición de un anión o catión producido por un iniciador sobre una doble ligadura de un monómero vinílico para generar una nueva especie activa (anión o catión). Debido a la naturaleza electrónica de la especie activa, no hay reacciones de combinación debido a la repulsión de cargas, por lo que es posible adicionar monómero de manera secuencial o incluso un monómero diferente para producir copolímeros en bloque. De esta manera se han obtenido polímeros como poliestireno y polibutadieno.

Esquema 1.



A pesar de la gran utilidad sintética, las polimerizaciones aniónicas o catiónicas presentan desventajas, debido a que los intermediarios, ya sea anión o catión, son muy reactivos. Los monómeros e iniciadores deben estar completamente purificados con el propósito de evitar que los intermediarios reaccionen con la humedad del ambiente.

Los altos costos de la purificación de monómeros, la construcción de instalaciones adecuadas para crear un ambiente ausente de humedad, así como la incompatibilidad del proceso con algunos monómeros, han limitado la aplicación de esta técnica.

2.2 Polimerización por radicales libres.

La polimerización por radicales libres es una buena alternativa para la obtención de polímeros, ya que es posible obtener polímeros con altos pesos moleculares bajo condiciones relativamente suaves. Un proceso de polimerización por radicales libres se caracteriza por tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación [2]. También pueden presentar reacciones de transferencia, dependiendo de la estructura de los monómeros, polímeros o disolvente. La principal desventaja de este tipo de proceso es el escaso control sobre el crecimiento de la cadena, debido a que constantemente se generan radicales libres que inician nuevas cadenas, las cuales crecen y terminan (ya sea por

acoplamiento o por desproporción) en un intervalo de tiempo muy corto [3], generando constantemente cadenas inactivas (polímero muerto).

Debido a la constante generación, crecimiento y terminación de cadenas, el peso molecular promedio se mantiene casi constante desde el inicio del proceso de polimerización hasta el final; sin embargo, el proceso muestra una gran variabilidad en el tamaño de las cadenas.

Se han definido dos diferentes tipos de pesos moleculares en los polímeros [4]: el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw). El primero es el promedio del peso de todas las cadenas presentes en la muestra polimérica y es sensible a las cadenas de peso molecular bajo. Mn está dado por la siguiente ecuación:

$$Mn = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Donde: N_i es el número de cadenas con peso molecular M_i .

El segundo (Mw) es el promedio del peso molecular el cual toma en cuenta principalmente a las cadenas más pesadas y está dado por la siguiente ecuación:

$$Mw = \frac{\sum N_i (M_i)^2}{\sum N_i M_i}$$

La relación entre Mw y Mn indica la dispersidad general de los pesos moleculares en la muestra polimérica por lo que Mw/Mn es el índice de polidispersidad (PDI).

2.3 Polimerización “viviente” por radicales libres.

En un sistema de polimerización viviente por radicales libres las reacciones de terminación y transferencia se pueden evitar casi por completo, debido a la baja concentración de radicales presentes en el medio, de manera que la cadena polimérica puede crecer de manera indefinida por la adición secuencial de monómero o también un monómero diferente para formar copolímeros en bloque. En un proceso de polimerización

controlado por radicales libres, el peso molecular (M_n) se incrementa linealmente conforme la conversión avanza, es decir, el peso molecular es directamente proporcional al porcentaje de conversión.

El éxito de la polimerización viviente por radicales libres se basa principalmente en transformaciones reversibles de especies durmientes en especies activas y estables. Las primeras se encargan de la propagación y las últimas se encargan del control del crecimiento de la cadena [5].

Para que haya un adecuado control sobre el crecimiento del peso molecular, se requiere que el equilibrio esté desplazado hacia las especies durmientes, de manera que la concentración de las especies activas sea muy baja, con el objetivo de disminuir al máximo las reacciones de transferencia y de terminación [6].

La característica más importante de este tipo de proceso es el estrecho índice de polidispersidad obtenido (1.05 – 1.3), en comparación con los obtenidos en procesos de polimerización convencional (> 2.0)(mínima teórica 1.5).

Debido a que los procesos controlados son capaces de producir muestras de polímero con baja polidispersidad, los materiales obtenidos por estas técnicas presentan propiedades físicas y mecánicas superiores a los obtenidos por métodos convencionales [7]. Por otro lado, los procesos controlados tienen la capacidad de dar polímeros con arquitectura controlada como copolímeros en bloque [8], estrellas [9], dendrímeros [10] y polímeros funcionalizados [11].

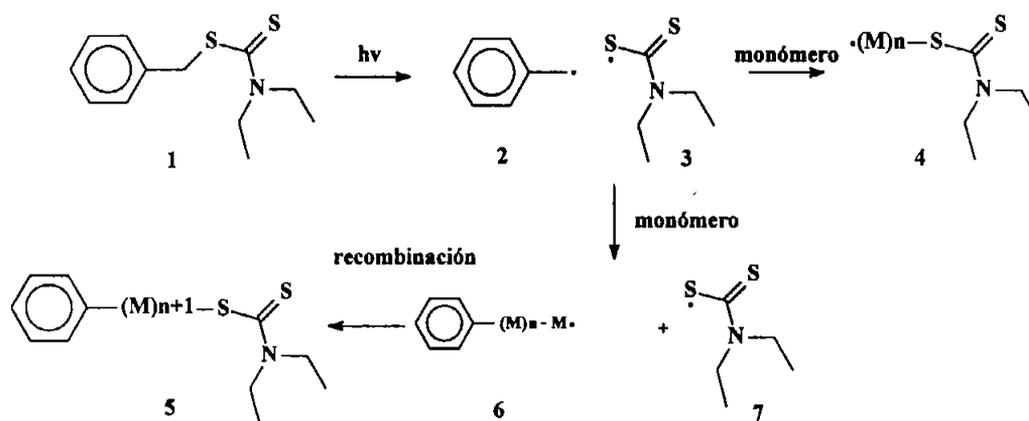
Debido a que no se pueden evitar por completo las reacciones de terminación, el proceso no se considera completamente viviente. Muchos autores prefieren decir que el proceso es controlado, otros más prefieren denominarlo pseudoviviente o “viviente”, ya que

el proceso permite la adición secuencial de monómero; sin embargo, el radical no está siempre activo [12]. Para efectos de claridad y para evitar confusión, lo denominaremos en adelante como polimerización “viviente” por radicales libres.

La polimerización “viviente” y/o controlada por radicales libres o polimerización radicalica “viviente” se ha desarrollado en los últimos 20 años. Un proceso parecido se descubrió en 1955 por Ferington y Tobolsky [13], quienes utilizaron el dímero del ácido N,N-dimetil ditiocarbámico como iniciador y descubrieron que la polimerización se retardaba. Cuando analizaron una gráfica de porcentaje de conversión contra el tiempo observaron que la conversión incrementó linealmente con respecto al tiempo, lo que parecía un proceso controlado, sin embargo la idea se abandonó por las constantes de transferencia tan altas que retardaban demasiado la polimerización.

A principios de la década de los 80's Otsu y colaboradores retomaron la idea [14] y utilizaron ditiocarbamatos, los cuales podían funcionar como “iniferter's” (iniciadores, agentes de transferencia y terminadores).

Esquema 2.

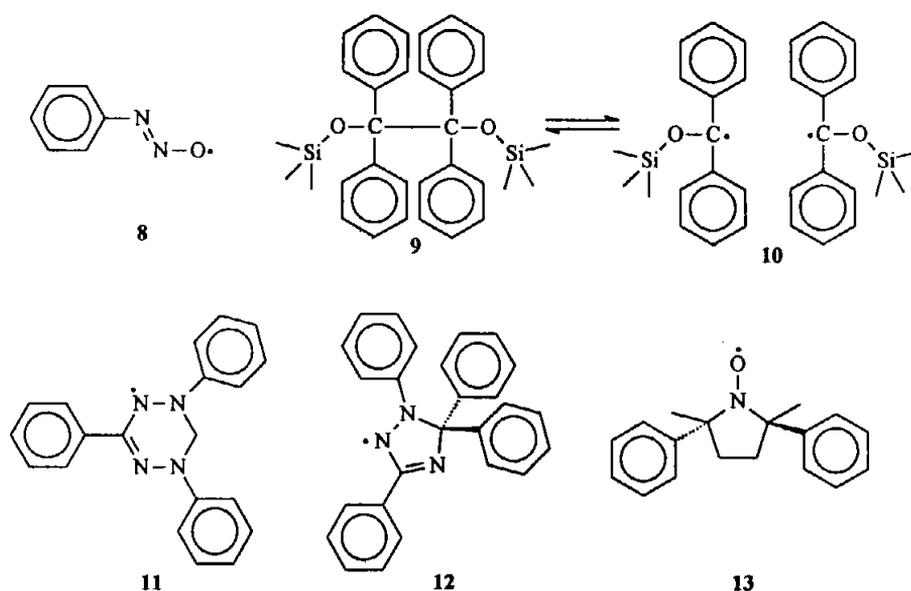


El sistema se basaba en el rompimiento homolítico reversible del enlace C-S de un ditiocarbamato 1 para obtener un radical alquilo 2 que sería el iniciador de la

polimerización y un radical sobre el azufre 3 que controlaría el proceso (esquema 2). En cada ciclo rompimiento-acoplamiento del enlace C-S, el radical alquilo 2 se adicionaría sobre un doble enlace del monómero formando un radical en crecimiento 6, el cual sería nuevamente atrapado por el controlador 7, para formar un nuevo ditiocarbamato 5. Sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados, ya que el radical sobre el azufre 3 también podía sufrir adición a la doble ligadura del monómero iniciando una nueva cadena de polímero 4 perdiéndose consecuentemente el control del proceso.

Otros tipos de radicales que se utilizaron como potenciales controladores de la polimerización fueron: (arilazo)oxi 8 [15], tetrafenilos sustituidos 9 [16], verdazilos 11 [17], triazolínilos 12 [18] y nitroxidos 13 [19], siendo estos últimos los que mostraron mejor funcionamiento.

Esquema 3.

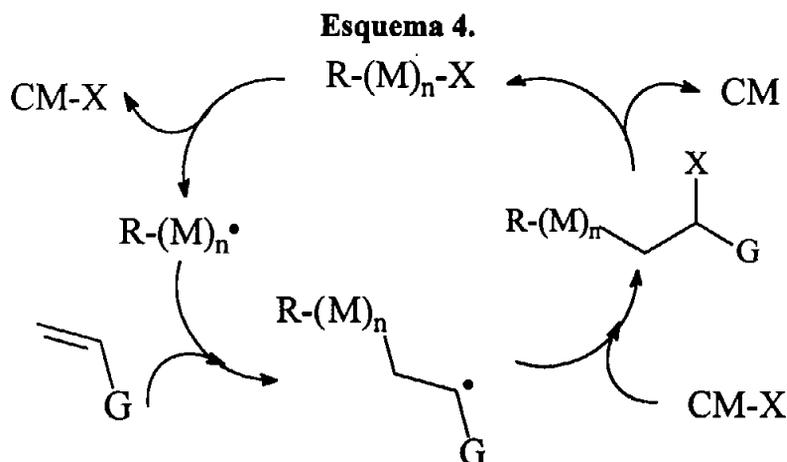


Actualmente existen tres tipos diferentes de polimerización “viviente” por radicales libres: *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)* [20], *Radical Addition-*

Fragmentation chain Transfer (RAFT) [21] y *Nitroxide Mediated Polymerization (NMP)* [22].

2.3.1 Polimerización “viviente” radicalica por transferencia de átomo (ATRP).

Este método está basado en la transferencia de un átomo (usualmente un halógeno) desde un halogenuro de alquilo (monomérico o polimérico) a un complejo de un metal de transición. Cuando el átomo de halógeno se transfiere al complejo metálico (oxidación), se genera un radical libre que, en presencia de monómero, se propaga para formar una cadena activa. Esta cadena es atrapada por el átomo de halógeno que ahora se transfiere desde el complejo metálico hasta la cadena activa formando una especie durmiente (reducción) [23]. Lo anterior se puede describir como un proceso reversible de activación-desactivación.



$\text{R-(M)}_n\text{-X}$ = Especie durmiente.

CM = Complejo reducido

$\text{R-(M)}_n\text{-X}^\bullet$ = Especie activada.

CM^X = Complejo oxidado.

Este tipo de proceso se puede aplicar a una amplia variedad de monómeros vinílicos. Las distribuciones de pesos moleculares pueden ser tan bajas como 1.07 pero regularmente se obtienen en un intervalo de 1.2 y 1.4.

Sawamoto [20] y Matyjaszewski [24] fueron algunos de los pioneros en esta área y sus estudios han contribuido al desarrollo de esta técnica de polimerización. Los metales más comúnmente utilizados como catalizadores son: cobre [25], níquel [26] y rutenio [27]. Los procesos basados en cobre parecen ser los más versátiles y baratos. También hay una gran variedad de ligantes para formar los complejos metálicos: las trifenil fosfinas se usan normalmente como ligantes para níquel y rutenio [28] y la 2,2'-dipiridina y sus derivados para cobre [29]. Este tipo de proceso tiene la desventaja de que los polímeros obtenidos están contaminados con trazas metálicas.

2.3.2 Polimerización “viviente” por radicales libres tipo RAFT.

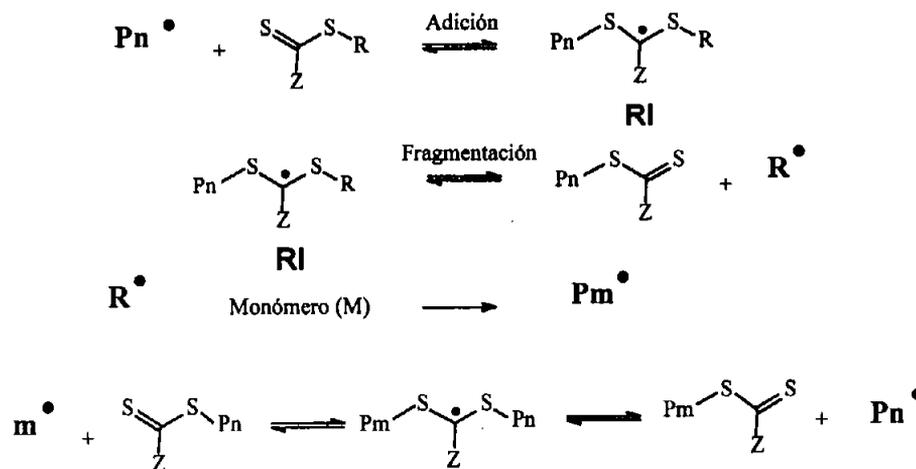
El proceso de polimerización “viviente” por radicales libres de tipo RAFT es uno de los métodos más estudiados recientemente. En este tipo de proceso se utilizan agentes de transferencia tipo ditioéster derivados principalmente de los “iniferters” de Otsu.

Rizzardo y Moad [30] propusieron que el mecanismo de polimerización se basa en la adición de un radical libre ($Pn\bullet$) al doble enlace C=S de un ditioéster, el cual formará un intermediario radicalico (RI) y posteriormente generará, por fragmentación, un nuevo radical libre ($R\bullet$) y un nuevo ditioéster (esquema 5). Este último radical actuará como especie propagante que en presencia de monómero generará una cadena en crecimiento activa ($Pn\bullet$ o $Pm\bullet$). Este radical en crecimiento se adicionará nuevamente al doble enlace del ditioéster (especie durmiente) para llevar a cabo un proceso cíclico reversible.

Este es uno de los procesos más versátiles encontrados hasta la fecha; sin embargo, tiene la desventaja de que los materiales obtenidos son coloridos y que los ditioésteres usados generalmente son de olores desagradables. Este tipo de proceso permite la

polimerización de diferentes tipos de monómeros, entre ellos los acrilatos, los cuales son difíciles de polimerizar de manera controlada utilizando nitróxidos.

Esquema 5.



2.3.3 Polimerización “viviente” por radicales libres controlada por nitróxidos (NMP).

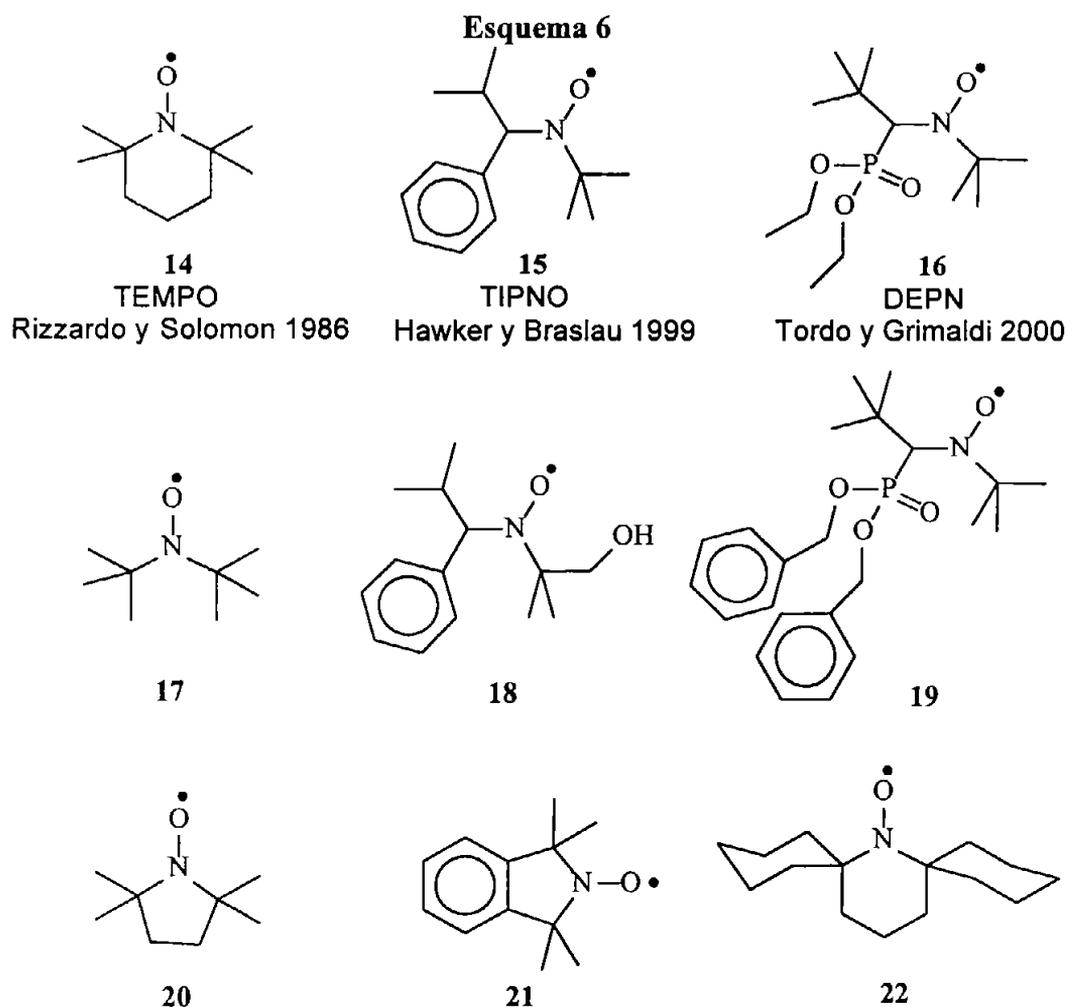
Este método es de los primeros discutidos para polimerización “viviente” por radicales libres. Los pioneros en este tipo de polimerización, Rizzardo y Solomon [19], utilizaron el N-Oxido de 2,2,6,6 tetrametil piperidina 14 (TEMPO) (esquema 6), para atrapar el radical en propagación de un proceso de polimerización a temperaturas típicas de polimerización (60 – 80 °C), lo cual generará una alcoxiamina oligomérica polidispersa. Posteriormente Georges y colaboradores [31] utilizaron sistemas en los cuales utilizaron un iniciador convencional (Peróxido de benzofilo) y un nitróxido (TEMPO) en una relación [nitróxido]/[iniciador] = 1.3 a 130 °C, para obtener polímeros con altos pesos moleculares y bajas polidispersidades (1.2-1.4). Este tipo de proceso se denominó “bicomponente”, porque se utilizan dos compuestos diferentes para llevar a cabo la polimerización: un iniciador convencional y un nitróxido que controla el proceso. Sin embargo, los tiempos de reacción fueron muy largos (72 horas y 80% de conversión). Cuando intentaron polimerizar

bajo este mismo sistema, monómeros diferentes al estireno, como acrilatos, ácidos acrílicos y acrilamidas, no hubo ningún control sobre la polimerización.

Debido a que en un proceso bicomponente se forma una alcoxiamina *in situ* por combinación de un radical propagante y el nitróxido, Hawker y colaboradores [32] sintetizaron una alcoxiamina monomérica que permite iniciar la polimerización y controlarla al mismo tiempo. A este tipo de proceso se le llamó “**monocomponente**”,

ya que solo es una especie la encargada de iniciar y controlar el proceso de polimerización. A pesar de los avances en la investigación del proceso de polimerización, los tiempos de reacción eran aun largos y limitaban la aplicación de este tipo de proceso.

Varios investigadores propusieron el uso de algunos aditivos con el objeto de incrementar la rapidez de polimerización. Para tal efecto utilizaron el ácido camforsulfónico [33], que al parecer debilitaba el enlace C-O de la alcoxiamina, logrando incrementar la rapidez de la polimerización. También se utilizaron diferentes tipos de anhídridos [34] o incluso utilizaron iniciadores de polimerización de tiempos de vida media largos, con el objeto de que la concentración de radicales libres durante el proceso de polimerización no disminuyera debido a las reacciones de terminación. Con esto lograron mantener una concentración de radicales constante, lo cual incrementó la rapidez de la polimerización [35].

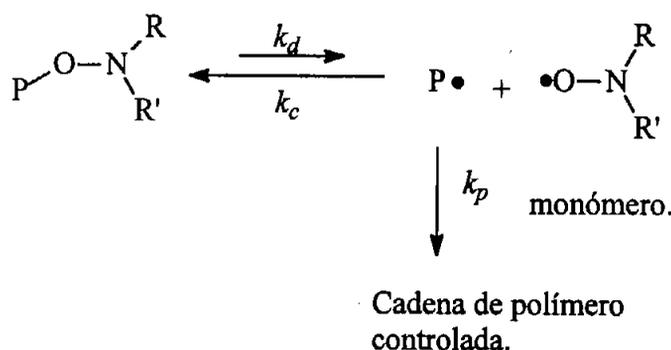


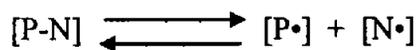
Los nitroxidos de segunda generación como el 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano N-oxido (TIPNO) **15** [36] y el N-t-butil-dietil-fosfono-2,2-dimetil-propil N-Oxido (DEPN) **16** [37] (esquema 6) propuestos por Hawker y Tordo respectivamente, mejoraron considerablemente el control de la polimerización de estireno, obteniéndose polidispersidades de 1.05 a 1.10, con altas conversiones (80%) en 6 horas de reacción. El avance más importante se logró cuando se realizaron polimerizaciones con monómeros diferentes al estireno y se hicieron copolímeros en bloques, manteniéndose el buen control sobre el peso molecular y la polidispersidad. Actualmente se han sintetizado una gran variedad de nitroxidos (**17** al **22** en el esquema 6), los cuales se han probado en

polimerización “viviente” por radicales libres [38]. Todavía se busca sintetizar nuevos nitroxidos con propiedades que permitan un mejor control de los procesos de polimerización.

El mecanismo de polimerización propuesto para la polimerización usando nitroxidos como controladores se describe a continuación para un sistema monocomponente (esquema 7). Cuando una alcoxiamina se calienta en presencia de monómero a una temperatura tal que el enlace C-O de la alcoxiamina se rompa homolíticamente, se genera un radical libre (especie activa) y un radical nitroxido estable (mediador), con una constante de disociación k_d . La especie activa se adiciona al doble enlace del monómero con una constante de propagación k_p y se forma un nuevo radical. Este radical es atrapado nuevamente por el radical nitroxido con una constante de acoplamiento k_c . La alta concentración de monómero hace que en cada activación, la especie propagante reaccione con un número limitado de unidades monoméricas y posteriormente se acople nuevamente con un nitroxido para generar una especie durmiente. Este mecanismo permitirá que todas las cadenas de polímero sean de tamaños similares y que al final se tengan índices de polidispersidad reducidos.

Esquema 7.





$$K = k_d / k_c \quad K = [P\cdot] [N\cdot] / [P-N] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ (TEMPO).}$$

k_p = constante de propagación.

El éxito del control de un proceso controlado por nitróxidos depende principalmente de las constantes k_c y k_d . Estas reacciones llevan a un equilibrio, el cual normalmente está desplazado hacia las especies durmientes [P-N] (esquema 7), lo que indica que, en la mayor parte del tiempo, la concentración de radicales es baja [39], minimizando con ésto la probabilidad de que se lleven a cabo reacciones de terminación.

Recientemente, Fischer y colaboradores [40] realizaron estudios cinéticos de diferentes alcoxiaminas y determinaron sus constantes de disociación (k_d) y acoplamiento (k_c) utilizando la técnica de resonancia de paramagnética electrónica (EPR) y por espectroscopia de absorción respectivamente. Fischer también realizó análisis cinéticos de polimerización basándose en el carácter persistente del radical nitróxido, obteniendo una ecuación cinética que se adapta muy bien a datos experimentales de algunos nitróxidos [41]. Según la explicación de Fischer (figura 1), cuando una especie durmiente [I] se rompe homolíticamente por efecto del calor, genera un radical activo [R] y un radical estable [Y]. La concentración de ambas especies se incrementa en la misma proporción con respecto al tiempo. Cuando [R] alcanza cierto valor, este comienza a reaccionar con el monómero presente [M] para crear una cadena en crecimiento y con [Y] para regenerar las especies durmientes, pero también puede reaccionar entre sí para generar especies muertas [P], con la consecuente disminución en la concentración de [R] y el incremento de [Y]. Después de cierto tiempo el proceso alcanzará el equilibrio y durante casi todo el tiempo que dura la polimerización existirá un exceso de [Y] con respecto a [R], lo que hará que las reacciones

de terminación se favorezcan menos. Lo anterior recibe el nombre de *efecto del radical persistente* [42].

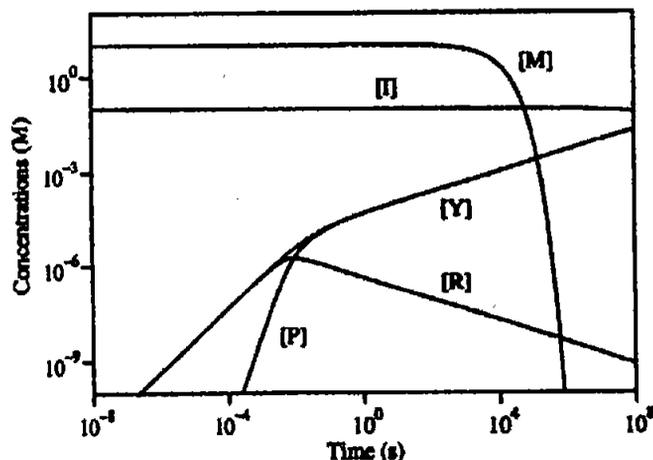


Figura 1. Gráfica doblemente logarítmica del Comportamiento de la concentración de diferentes especies presentes en un proceso de polimerización viviente por radicales libres controlada por un radical estable [Y].

El resultado de esto es que el crecimiento de las cadenas es homogéneo y al final del proceso, la mayoría de las cadenas poliméricas tendrán un crecimiento controlado, presentando también una mínima cantidad de polímero muerto.

Fukuda [43] por su parte, realizó estudios cinéticos suponiendo que la concentración de radicales propagantes alcanza un estado estacionario durante el proceso de polimerización, tomando en cuenta la iniciación térmica [44] en el caso del estireno y las reacciones de terminación, las cuales no pueden ser evitadas por completo. Las conclusiones del trabajo de Fukuda son semejantes a las de Fischer y colaboradores, quienes obtuvieron la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = \left(\frac{3k_p}{2} \right) \left(\frac{K[P-X]_0}{3k_t} \right)^{1/3} \cdot t^{2/3}$$

Donde: M_0 = Concentración inicial de monómero.

M = Concentración al tiempo t de monómero.

k_p = Constante de propagación.

K = constante de equilibrio = k_d / k_c .

$[P-X]_0$ = Concentración inicial de alcoxiamina.

k_t = Constante de terminación.

Lacroix-Desmazes [45] también realizó estudios cinéticos en sistemas de polimerización utilizando alcoxiaminas adicionando un exceso de nitróxido. Este exceso de nitróxido minimizaría las reacciones de terminación al aumentar la probabilidad de que un radical fuera atrapado por un nitróxido; por esta misma razón, supuso que las reacciones de iniciación térmica en el caso de estireno eran poco probables. Con estas suposiciones Lacroix-Desmazes obtuvo ecuaciones cinéticas muy sencillas para obtener las constantes de equilibrio de manera directa.

$$\text{Ln} \frac{[M_0]}{[M]} = \left(\frac{k_p}{N} \right) (K) \cdot t$$

Donde $N = [X]_0 / [P-X]_0$

$[X]_0$ = Concentración en exceso del nitróxido.

La constante de equilibrio (K) se puede calcular a través de la pendiente de la gráfica $\text{Ln} [M_0] / [M]$ vs. Tiempo (t).

2.4 Simulación molecular.

Para que exista un adecuado control sobre el peso molecular se requiere que la iniciación de la polimerización sea casi instantánea, es decir, todas las cadenas deben de empezar casi simultáneamente. Para que suceda lo anterior, se necesita que la energía de

disociación del enlace C-O de la alcoxiamina sea baja, de manera que dicho enlace sea fácil de romper [46].

Kazmaier y colaboradores [47] así como también Rizzardo y Moad [48] determinaron la energía de disociación homolítica teórica de diferentes alcoxiaminas a través de métodos semiempíricos y demostraron que la energía de disociación depende fuertemente de la estructura del nitróxido y del grupo saliente de la alcoxiamina (especie activa durante la polimerización), lo cual fue posteriormente demostrado experimentalmente por Fischer y colaboradores [48]. La mayoría de los estudios han coincidido en que al incrementar el impedimento estérico de estas dos especies disminuye la energía de disociación de enlace. Lo anterior también fue demostrado por Saint Claire [49] mediante estudios de simulación molecular, utilizando la teoría de funcionales de densidad (DFT). Le Mercier [50] por su parte, concluyó mediante el uso de métodos semiempíricos, que la energía de disociación del enlace C-O es inversamente proporcional a las constantes de disociación (k_d) experimental tomadas de los reportes de diferentes investigadores.

2.5 Química de los nitróxidos.

Los nitróxidos son de particular importancia entre los radicales libres: son especies cinéticamente persistentes y en muchos casos son aislables. Debido a su naturaleza inerte, se usan para detectar radicales libres en sistemas biológicos a través de resonancia del espín del electrón (ESR) [51]. Estos compuestos también se utilizan como marcadores y atrapadores de radicales libres [52]. Últimamente se han utilizado como agentes oxidantes [53] y más ampliamente como agentes de control de la polimerización por radicales libres.

Estos radicales se pueden nombrar de tres diferentes maneras: nitróxidos, nitroxilos y óxidos de aminilo, sin embargo en 1985 el término nitróxido fue adoptado por la IUPAC [54].

Volodarsky [55] ha realizado una serie de estudios sobre los radicales nitróxido que han demostrado que su estabilidad depende fuertemente de la deslocalización del electrón del radical en el enlace N-O (esquema 8).

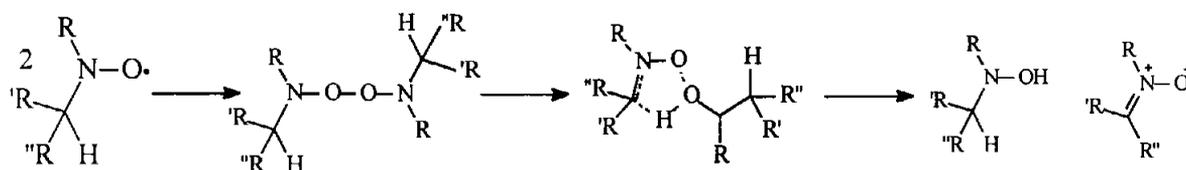
Esquema 8.



Adicionalmente, Rizzardo [46] mostró que la estabilidad del nitróxido aumenta cuando los sustituyentes del nitróxido son voluminosos, lo que hace que el ángulo entre los enlaces C-N-C se haga más grande. Al hacerse más grande este ángulo, el átomo de nitrógeno del enlace N-O tenderá a cambiar de una hibridación sp^3 a una hibridación sp^2 , aumentando el carácter p de los orbitales del nitrógeno y del oxígeno, favoreciendo que éstos se traslapen entre sí formando un enlace π virtual, lo que facilita la deslocalización del electrón libre.

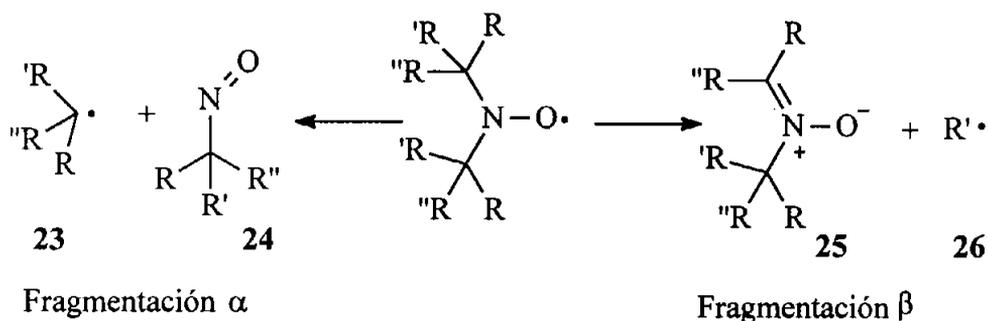
Cuando los nitróxidos presentan un hidrógeno en el carbono α al nitrógeno, éstos se vuelven inestables, descomponiéndose de manera bimolecular a través de reacciones de desproporción, formando una hidroxilamina y una nitrona, mediante un mecanismo cíclico bimolecular [56] (esquema 9).

Esquema 9.



Sin embargo, TIPNO 15 y DEPN 16 (esquema 6) tienen un hidrógeno α , siendo compuestos muy estables que no presentan la reacción de desproporción. Algunos estudios [57] han demostrado que la estabilidad de estos nitroxidos se debe a la imposibilidad de rotación que tienen los grupos sustituyentes, lo que hace que el hidrógeno α se encuentre en el lado opuesto del plano nodal del sistema π del enlace N-O, lo que no permite formar el estado de transición bimolecular cíclico necesario para la reacción de desproporción. Tordo [58] y Le Mercier [59] mostraron que los nitroxidos también se pueden descomponer de manera monomolecular mediante reacciones de fragmentación α o β , como lo muestra el esquema 10. En el primer caso el rompimiento se lleva cabo en el enlace C-N, generando un radical libre 23 y un nitroso compuesto 24 y en el segundo se rompe un enlace C-C, generando una nitrona 25 y un radical libre 26.

Esquema 10.

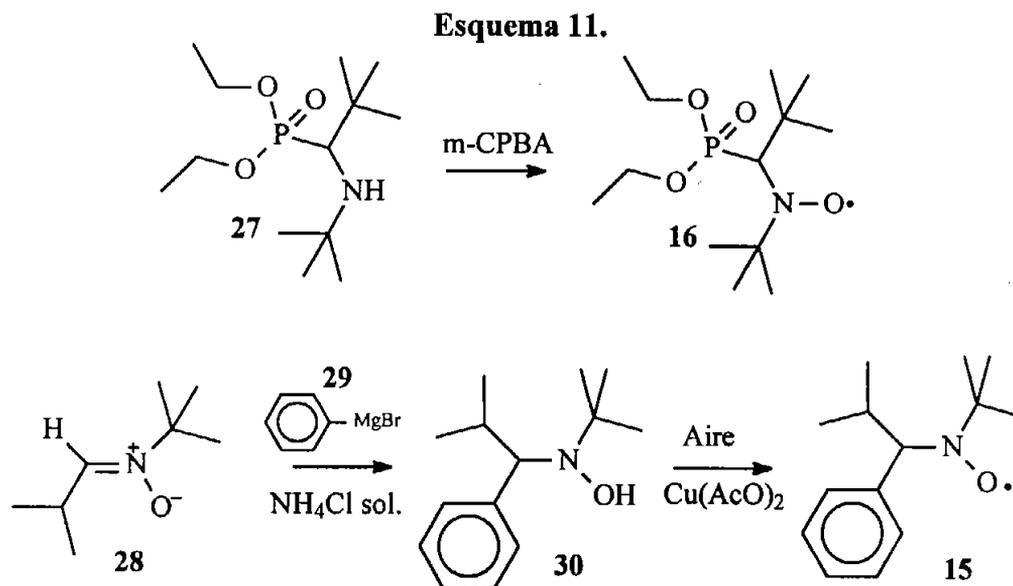


2.5.1 Síntesis de Nitróxidos.

Los nitróxidos se sintetizan por dos métodos: a) a partir de aminas secundarias por medio de la oxidación con ácido *m*-cloroperbenzoico (m-CPBA) [60] y b) por la oxidación con aire de la hidroxilamina de una amina secundaria en presencia de acetato de cobre e hidróxido de amonio como catalizador [61].

La primera técnica se ejemplifica en la síntesis utilizada por Tordo y Grimaldi [62] para la obtención de DEPN **16**, donde después de sintetizar la amina secundaria correspondiente **27**, ésta fue tratada con ácido *m*-cloroperbenzoico (m-CPBA) en éter durante 2.5 h para obtener el DEPN con 80% de rendimiento.

El segundo método se puede esquematizar con el trabajo de Braslau y Hawker [63] quienes obtuvieron una hidroxilamina **30** por la reacción de un agente de Grignard **29** con una nitrona **28**. La hidroxilamina **30** fue oxidada burbujeando aire en una solución metanólica en presencia de una cantidad catalítica de acetato de cobre e hidróxido de amonio, hasta que la solución amarilla cambió a un azul intenso. Después de aislar el producto se obtuvo TIPNO **15** con 80% de rendimiento.



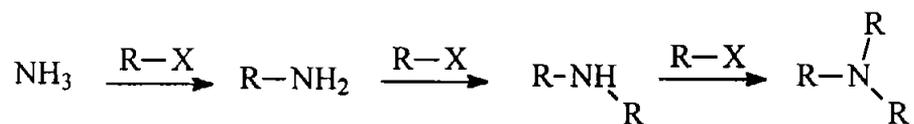
Keana [64] reunió el trabajo de varios investigadores y discutió la síntesis y las propiedades de una gran variedad de nitróxidos descritos hasta esa fecha, generalmente nitróxidos cíclicos de cinco y seis miembros derivados de pirrolidina y piperidina.

2.5.2 Obtención de aminas secundarias.

Las aminas secundarias necesarias para la síntesis de nitróxidos se pueden obtener por dos maneras distintas: a) alquilación de aminas y b) por aminación reductiva.

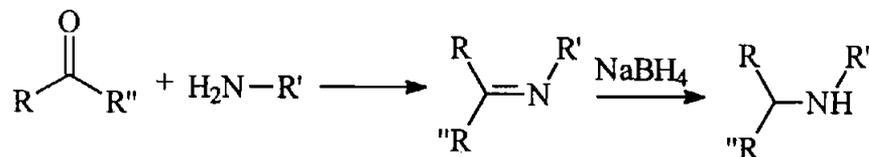
La sustitución nucleofílica de un halogenuro por nitrógeno proveniente de una amina primaria [65] produce aminas secundarias (esquema 12), sin embargo este método presenta desventajas: a) debido a su naturaleza nucleofílica es posible que el nitrógeno ataque varias veces a un halogenuro, produciendo como producto principal aminas terciarias o sales cuaternarias de amonio en lugar de aminas secundarias, b) con halogenuros secundarios o terciarios las reacciones de eliminación son muy favorecidas, c) cuando se utilizan halogenuros o aminas muy voluminosas, la reacción no se lleva a cabo, debido al impedimento estérico del grupo alquilo.

Esquema 12.



Las aminas secundarias también se pueden obtener por aminación reductiva mediante la reacción de un aldehído o cetona con una amina primaria para obtener una imina [66], la cual subsecuentemente se reduce con borohidruro de sodio para obtener la amina correspondiente [67] (esquema 13).

Esquema 13.



R, R' y R'' = H, alquilo o fenilo.

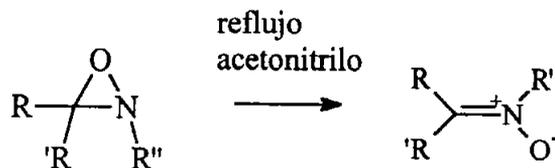
Este método tiene la ventaja de poder producir aminas impedidas estéricamente y evitar las reacciones de eliminación cuando se utilizan halogenuros secundarios y terciarios.

2.5.3 Obtención de nitronas.

Hamer y Macaluso [68] hicieron una revisión de la química de las nitronas y reunieron el trabajo de varios investigadores en esta área. En este trabajo se pueden encontrar diferentes rutas para la síntesis de nitronas.

Uno de los métodos más sencillos es la isomerización de un oxazirano en acetonitrilo a reflujo durante tres días [69]. El ciclo del oxazirano se abre por efecto del calor generando la nitrona correspondiente (esquema 14). Los rendimientos descritos para la obtención de la nitrona son cuantitativos.

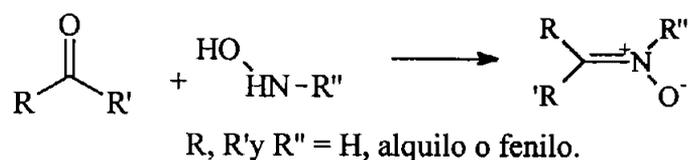
Esquema 14.



R, R' y R'' = H, alquilo o fenilo.

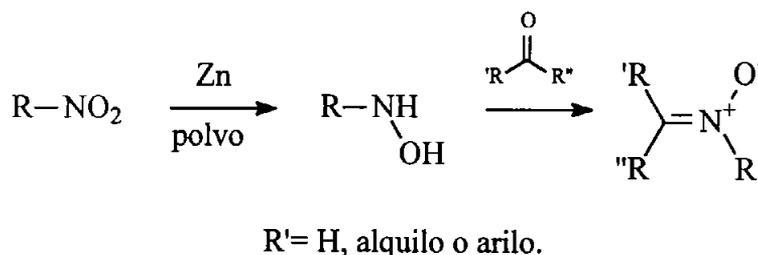
Otro método es la reacción de una hidroxilamina primaria con un aldehído [70]; sin embargo, este método presenta la desventaja de que la hidroxilamina se oxida fácilmente en presencia de aire para formar un nitroso compuesto.

Esquema 15.



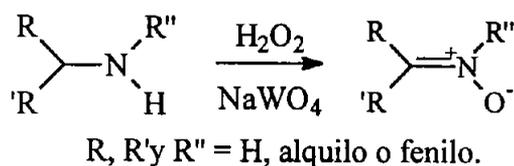
Las nitronas también se pueden sintetizar a través de la condensación reductiva de nitrocompuestos, por medio de zinc en polvo para formar hidroxilaminas intermedias, las cuales se hacen reaccionar *in situ* con aldehídos o cetonas para la formación de las nitronas correspondientes [38].

Esquema 16.



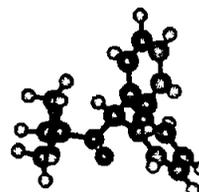
Murahashi [71] describió que las nitronas se pueden obtener por la reacción de una amina secundaria en medio acuoso con peróxido de hidrógeno en presencia de tungstato de sodio como catalizador, los rendimientos obtenidos son superiores al 80%.

Esquema 17.





3. JUSTIFICACION E HIPÓTESIS.



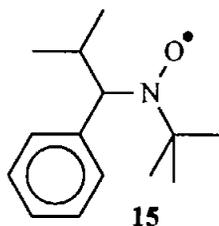
3.1 Justificación.

A pesar de los avances en el área de la polimerización “viviente” por radicales libres controlada por nitróxidos, aun hay muchas preguntas que responder, principalmente sobre el mecanismo de polimerización. La intención de este trabajo es hacer aportaciones en la solución de algunas de estas preguntas, por ejemplo:

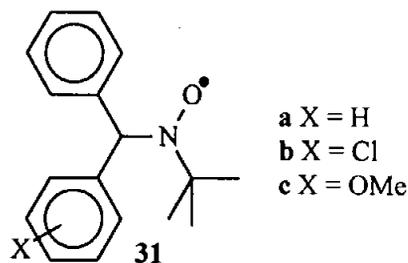
- 1.- ¿Qué tipo de factores intervienen en el control de la polimerización mediada por nitróxidos?
- 2.- ¿De que manera estos factores intervienen para lograr un control eficiente sobre la polimerización?
- 3.- ¿Cómo afectan los cambios de sustituyentes en la estabilidad de los nitróxidos?
- 4.- ¿Cómo afecta la estabilidad de los nitróxidos al control de la polimerización?

Con base en los antecedentes descritos anteriormente y tomando en cuenta el trabajo realizado por Hawker y colaboradores [36], quienes después de evaluar una serie de alcoxiaminas en polimerización de estireno y acrilato de butilo, concluyeron que la alcoxiamina derivada del N-óxido de 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano (TIPNO 15) es la

más eficiente de las estudiadas, y que la estructura de los nitróxidos juega un papel muy importante en el control, se decidió sintetizar nitróxidos con estructuras similares a TIPNO, cambiando el grupo isopropilo por el grupo fenilo (N-óxido de 3,3-dimetil-1,1-difenil azabutano **31**), y por fenilos sustituidos con grupos atractores y donadores, dado que este tipo de nitróxidos no han sido estudiados como controladores de polimerización, y para poder estudiar a su vez los efectos estéricos y electrónicos sobre la energía de disociación del enlace C-O de sus alcoxiaminas derivadas y el efecto sobre el control de la polimerización.



N- Oxido de 2,2,5 Trimetil- 4-fenil-3-azahexano.
(TIPNO)



N- oxido de 3,3-dimetil-1,1- difenil-2-azabutano

- a X = H
- b X = Cl
- c X = OMe

3.2 Hipótesis.

Se estableció como hipótesis de trabajo que el grupo fenilo y los fenil sustituidos podrían ejercer efectos estéricos y electrónicos diferentes que el grupo isopropilo de TIPNO, lo cual afectaría la estabilidad del nitróxido y por lo tanto se modificaría la energía de disociación del enlace C-O de la alcoxiamina encargada del control de la polimerización. Lo anterior permitiría hacer aportaciones al conocimiento del mecanismo de polimerización controlada por nitróxidos, lo que redundaría en conocimientos más profundos sobre esta área, permitiendo su aplicación más racional en simulación de procesos y en la síntesis de polímeros y copolímeros con estructura definida.

3.3 Objetivo general.

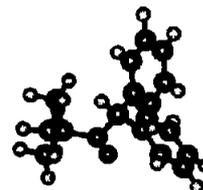
Sintetizar N-óxidos de 3,3-dimetil-1,1-difenil azabutano **31** con sustituyentes donadores y atractores de electrones en uno de los anillos aromáticos, evaluar cada uno de ellos como mediadores de la polimerización de estireno y acrilato de butilo, estudiando el efecto del cambio del grupo isopropilo por el fenilo, así como el efecto de los sustituyentes sobre el control de la polimerización y contribuir así a la elucidación de las preguntas que aún no tienen respuesta sobre el mecanismo de la polimerización controlada por nitróxidos.

3.3.1 Objetivos específicos.

- 1.- Síntesis de nitróxidos tipo azabutano con diferentes sustituyentes.
- 2.- Evaluación de los nitróxidos sintetizados en polimerización de estireno a 100 °C y 120 °C a través de sistemas bicomponentes.
- 3.- Evaluación de los nitróxidos sintetizados en polimerización de acrilato de butilo a 120 °C a través de sistemas bicomponentes.
- 4.- Síntesis de copolímeros utilizando el nitróxido tipo azabutano.
- 5.- Estudio del efecto del cambio del grupo isopropilo por el fenilo y el efecto de la diferencia de la estabilidad del nitróxido sobre el control de la polimerización.
- 6.- Estudio del efecto de los sustituyentes sobre el control de la polimerización.
(Factores electrónicos)
- 7.- Realizar aportaciones al conocimiento del mecanismo de polimerización controlada por nitróxidos.

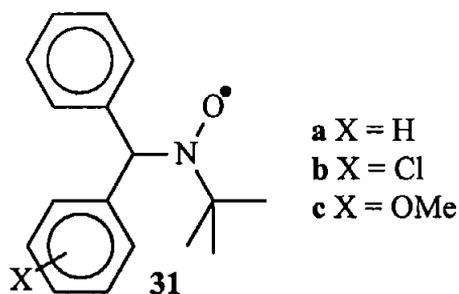


4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.



Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se dividieron en cinco partes:

1.- Síntesis de los nitroxidos tipo azabutano **31a**, **31b** y **31c**.



N- oxido de 3,3-dimetil-1,1- difenil-2-azabutano

2.- Pruebas de polimerización y copolimerización de estireno y acrilato de butilo, utilizando los nitroxidos sintetizados.

3.- Estudios de relación estructura-reactividad.

4.- Degradación del nitroxido tipo azabutano.

5.- Estudios del efecto de la degradación del nitróxido tipo azabutano sobre el control de la polimerización.

Estos resultados están relacionados de acuerdo al siguiente diagrama. Cada punto se discutió aisladamente y todos se correlacionan al final del trabajo.

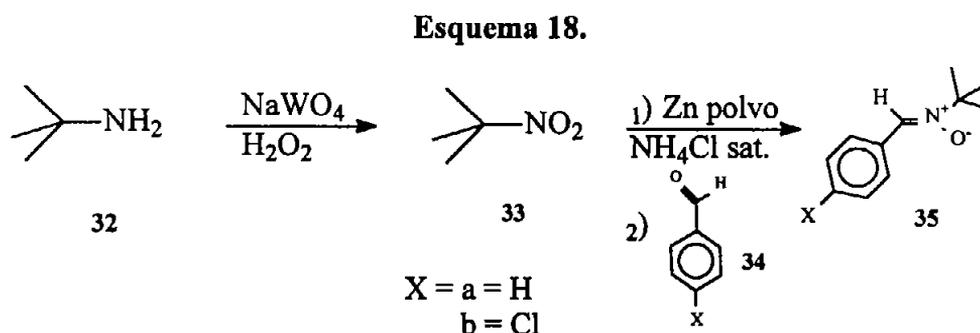


4.1 Síntesis de N-óxido de 3,3 dimetil-1,1-difenil-2-azabutano sustituidos y no sustituido.

Los nitroxidos tipo azabutano no sustituidos **31a** y sustituidos con cloro **31b** y metóxido **31c** en la posición *para* de uno de los anillos aromáticos, se sintetizaron a través de dos etapas principales: 1.- Síntesis de las nitronas intermediarias 2.- Síntesis de los nitroxidos tipo azabutano.

4.1.1 Síntesis de la t-butil fenil nitrona.

Las nitronas se pueden obtener por varios métodos, como se mostró en los antecedentes. Inicialmente, en este trabajo se usó el método descrito por Hawker [36] (esquema 18):

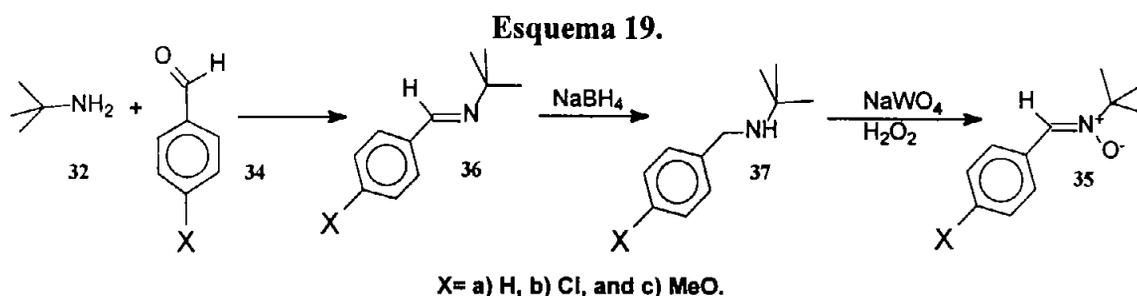


La t-butilamina **32** se oxidó con peróxido de hidrógeno y tungstato de sodio para obtener el 2-metil-2-nitro propano **33** [72] en 45% de rendimiento. El espectro de infrarrojo muestra señales muy fuertes a 1540 y 1348 correspondientes al grupo NO_2 . Posteriormente, el nitro compuesto se redujo con Zn en polvo y cloruro de amonio, y la hidroxilamina intermedia se trató *in situ* con benzaldehído **34a** y **34b**, para obtener las correspondientes t-butil fenil nitronas **35a** y **35b**. El rendimiento global fue de 30% para la nitrona no sustituida y 40% para la *p*-sustituida con cloro. Las señales que aparecen en el espectro de

infrarrojo en 1579 o 1584 cm^{-1} fueron asignadas a la vibración del enlace doble (C=N) de la nitrona y las de 1117 o 1126 cm^{-1} a la vibración del enlace (N-O). Por su parte, el espectro de ^1H RMN presenta una señal simple en 1.62 o 1.6 ppm que integra para nueve hidrógenos correspondientes al grupo t-butilo, otro singulete en 7.54 o 7.33 ppm que integra para un protón, fue asignado al hidrógeno unido al enlace doble (H-C=N), y las señales dentro del intervalo 7.4 y 8.3 ppm se asignaron a los hidrógenos aromáticos de las nitronas.

Debido a lo moderado de los rendimientos, se cambió la ruta sintética por la que se presenta en el esquema 19, en la cual se hizo reaccionar t-butilamina **32** con los benzaldehídos no sustituido **34a** y *para*-sustituido con cloro **34b** y metóxido **34c** para obtener las iminas correspondientes **36a**, **36b** y **36c** que se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo IR y ^1H RMN. Las bandas características observadas en IR para las iminas **36a**, **36b** y **36c** son las correspondientes al doble enlace (C=N): 1642, 1642 y 1640 cm^{-1} respectivamente. Los espectros de ^1H RMN presentan singuletes en 1.3, 1.28 y 1.24 ppm respectivamente que integran para los nueve hidrógenos del grupo t-butilo de las iminas. Las tres iminas presentan un singulete a 8.3, 8.22 y 8.27 ppm que integra para un hidrógeno que corresponde al protón sobre el carbono de doble enlace (H-C=N). Las iminas aromáticas sustituidas con cloro **36b** y con metóxido **36c** presentan señales características de un sistema AB (doble de doble) a 7.3 ($J = 8$ Hz) y 7.7 ppm ($J = 8$ Hz) que integra para cuatro protones aromáticos. Esta forma de señal es característica de la sustitución *para* del anillo aromático.

Las iminas obtenidas se redujeron con borohidruro de sodio en metanol para obtener las N,N t-butil, bencil aminas **37a**, **37b** y **37c**. Las señales características de infrarrojo correspondientes a la vibración del enlace N-H fueron: 3308, 3309 o 3315 cm^{-1} . En cuanto a ^1H RMN se puede observar un singulete en 1.2, 1.15 o 1.21 ppm respectivamente, que integra para nueve hidrógenos que corresponden al grupo t-butilo, un singulete a 3.75, 3.68 o 3.8 que integra para dos protones correspondientes a los hidrógenos del carbón bencílico, una señal a 4.65, 4.66 y 4.5 ppm que desaparece cuando la muestra se trata con agua deuterada y que integra para un hidrógeno, correspondiente al protón sobre el nitrógeno de la amina, y señales que aparecen a 7.25, 7.3 y 7.1 ppm respectivamente, correspondientes a los protones aromáticos, que integran para cinco hidrógenos para la amina no sustituida y cuatro hidrógenos para las aminas sustituidas.



Una vez obtenida, la amina se oxidó con peróxido de hidrógeno en presencia de tungstato de sodio [71] para obtener las *t*-butil fenil nitronas **35a**, **35b**, y **35c**, las dos primeras presentan las mismas señales espectroscópicas observadas para las obtenidas por la técnica descrita anteriormente en el esquema 18, mientras que **35c** presenta las señales características de infrarrojo para el enlace (C=N) en 1540 cm^{-1} y para el enlace (N-O) en 1175 cm^{-1} . La espectroscopia de ^1H RMN de la nitrona sustituida con metóxido presenta un singulete en 1.6 ppm que integra para nueve hidrógenos correspondientes al t-butilo, un singulete a 7.5 ppm que integra para un protón correspondiente al enlace (H-C=N), un

singulete a 3.8 ppm que integra para tres hidrógenos correspondiente al metóxido del anillo aromático, y dos señales características de un sistema AB, las cuales integran para cuatro hidrógenos en 6.9 ppm ($J = 9$ Hz) y 8.2 ppm ($J = 9$ Hz). Los rendimientos generales obtenidos para las nitronas fueron superiores a los de la ruta anterior (65% para **35a**, 66% para **35b** y 52% para **35c**).

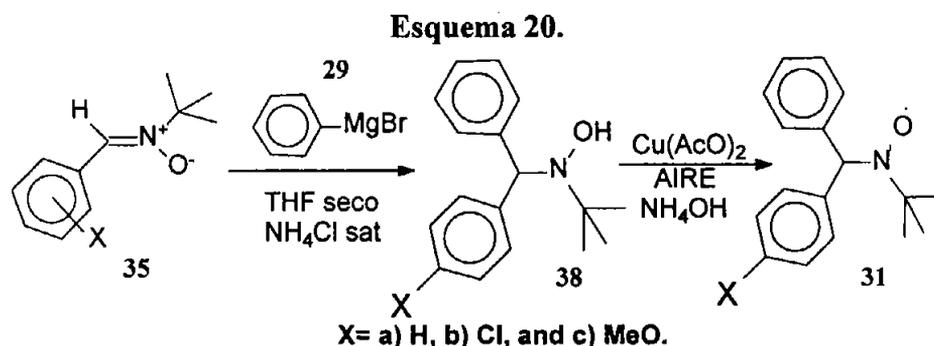
4.1.2 Síntesis de los nitróxidos.

Las nitronas sustituidas se hicieron reaccionar con bromuro de fenil magnesio **29** y se obtuvieron las correspondientes hidroxilaminas **38a**, **38b** y **38c**, que sin aislar, se oxidaron con aire en presencia de acetato de cobre e hidróxido de amonio para obtener los nitróxidos **31a**, **31b** y **31c** como cristales amarillos con rendimientos de 80, 85 y 83% respectivamente.

Rassat [73] ha descrito una fuerte absorción en infrarrojo entre 1310 y 1370 cm^{-1} correspondientes a la vibración del enlace N-O. Los nitróxidos **31a**, **31b** y **31c** presentan las señales correspondientes a este enlace en 1366, 1366 y 1367 cm^{-1} respectivamente. Por otro lado la espectroscopia de ^1H y ^{13}C RMN de estos compuestos es muy especial, debido al carácter diamagnético de los nitróxidos, fue necesario reducirlos a hidroxilaminas en el tubo de RMN utilizando pentafluorofenil hidracina, ya que, de lo contrario, es imposible ver señales bien definidas. Una vez que el nitróxido se redujo con dicho compuesto, las señales se observaron adecuadamente. Los espectros de ^1H RMN presentan un singulete en 1.15 para el no sustituido, 1.05 para el sustituido con cloro y 1.10 ppm para el sustituido con metóxido, que integra para nueve hidrógenos correspondientes al t-butilo y un singulete en 5.25, 5.15 y 5.15 ppm respectivamente, que integra para un hidrógeno que corresponde al protón doblemente bencílico del nitróxido. Las señales de los hidrógenos

aromáticos aparecen en un intervalo de 7.1 – 7.6 ppm. Los espectros de ^{13}C RMN presentan una señal en 26.99 ppm en todos los casos, que corresponde a los tres carbonos de los metilos del grupo t-butilo. Una señal que aparece en 59.97, 59.99 o 59.84 ppm para el no sustituido, sustituido con cloro y metóxido respectivamente, que corresponde al carbono cuaternario del grupo t-butilo. Una señal desplazada en 69.09, 68.27 o 68.23 ppm respectivamente que corresponde al carbono doblemente bencílico de los nitroxidos.

La espectroscopia de masas por el método FAB+ inyectando la muestra directamente, presenta el pico base del ión molecular en 507 y 578 para **31a** y **31b** respectivamente, indicando que estos nitroxidos se encuentran dimerizados. En el caso de **31c**, el pico base del ión molecular es 481 que corresponde a la unión del fragmento más estable (fenil-(4-metoxifenil)-metilo) con el nitroxido **31c**. Los espectros de resonancia paramagnética del electrón (EPR) presentan en todos los casos un triplete cuyas constantes de acoplamiento son $A^N = 14.40, 14.50$ y 14.00 G respectivamente.



Un método alternativo para la síntesis de los nitroxidos **31a**, **31b** y **31c** sería usar solamente la t-butil fenil nitrona **35a** y sintetizar el reactivo de Grignard **29** con los diferentes bromo bencenos sustituidos. Este método tendría la ventaja de poder evitar la síntesis de todas las nitronas sustituidas. Sin embargo, cuando se sintetizó el bromuro de *p*-metoxi fenil magnesio bajo las mismas condiciones que para la obtención de bromuro de

fenil magnesio, solo se obtuvo un rendimiento del 10%. La mayor parte del bromuro se transforma a 4 metoxi-(4-metoxifenil)-benceno, producto de la dimerización del radical fenilo, intermediario en la reacción de Grignard. Considerando que la presencia tanto del metóxido como del cloro estabiliza los radicales fenilos intermediarios, se favorecería la dimerización de estos radicales, por lo tanto, se decidió seguir utilizando la ruta propuesta inicialmente.

4.2 Polimerización utilizando los nitroxidos tipo azabutano como controladores.

Una vez obtenidos los nitroxidos tipo azabutano se procedió a probarlos en la polimerización de estireno. Los experimentos se realizaron en masa, sin agitación y utilizando sistemas bicomponentes. Algunos investigadores han utilizado sistemas monocomponentes utilizando alcoxiaminas previamente formadas, sin embargo es más fácil formar la alcoxiamina *in situ*, por lo tanto se prefirió utilizar sistemas bicomponentes en lugar de monocomponentes.

Las polimerizaciones se realizaron a 100 y 120 °C, debido a que se busca que la temperatura de polimerización sea más baja que la temperatura descrita para la polimerización de estireno utilizando TEMPO 14 como controlador (120 -130 °C) [31], con el propósito de evaluar la posibilidad de que la polimerización controlada por los nitroxidos de tipo azabutano, pudiera ser aplicada en procesos de polimerización en emulsión y miniemulsión.

Se ha descrito que haciendo más fácil la ruptura de la unión C-O de las alcoxiaminas derivadas de algunos nitroxidos muy impedidos estéricamente [74], la polimerización se

lleva a cabo a temperaturas más bajas que 120 °C; sin embargo, los tiempos de polimerización son muy largos.

Los cálculos de energía de disociación del enlace C-O de las alcoxiaminas derivadas de los nitroxidos propuestos, muestran que éstos tienen energías de disociación más bajas que las derivadas de TEMPO **14**, por tal razón se intentaron experimentos a 100 °C para investigar si los nitroxidos tipo azabutano son capaces de controlar la polimerización a esta temperatura.

4.2.1 Polimerización controlada de estireno por medio de sistemas bicomponentes.

En los experimentos realizados por Georges y colaboradores [31] se utilizaron sistemas bicomponentes en una relación de [nitroxido]/ [iniciador] = 1.3, usando TEMPO como controlador y peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador a 120 °C; sin embargo, cuando en este trabajo se utilizó esta misma relación con los nitroxidos tipo azabutanos a esta misma temperatura no hubo control alguno. Por lo tanto, las primeras pruebas de polimerización se realizaron con una relación molar [nitroxido]/[iniciador] = 1.5 utilizando BPO como iniciador y los nitroxidos **31a** y **31b** como controladores a 120 °C, midiendo el avance de la reacción en el tiempo, así como el comportamiento del peso molecular y la polidispersidad del polímero obtenido. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 2 y 3:

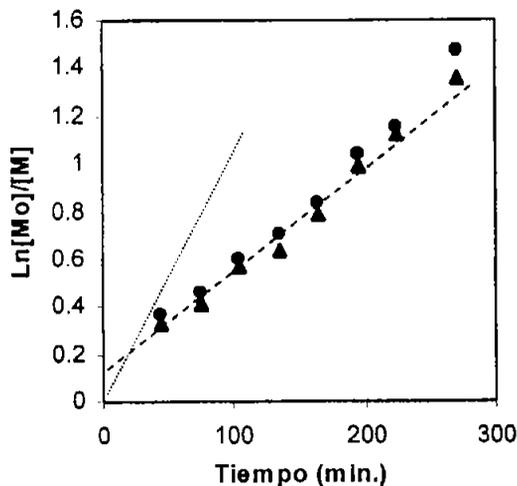


Figura 2 Cinética de polimerización de estireno en masa a 120 °C usando BPO como iniciador y los nitroxidos 31a (●) y 31b (▲) como controladores con una relación [nitroxido]/[BPO] = 1.5.

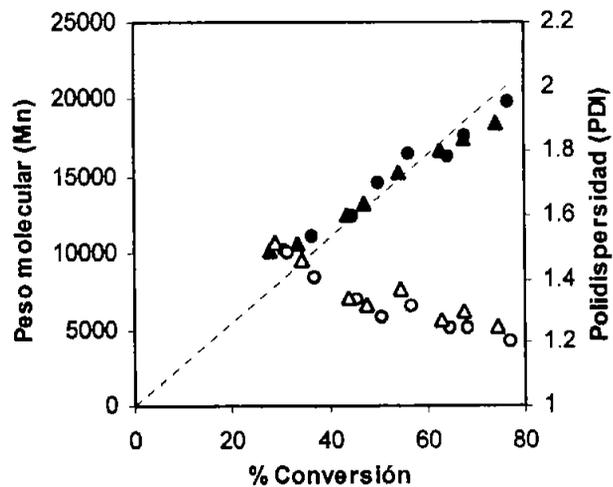


Figura 3 Comportamiento del peso molecular y la polidispersidad en la polimerización de estireno utilizando los nitroxidos 31a (●) y 31b (▲) con una relación [nitroxido]/[BPO] = 1.5. Peso molecular (●▲), polidispersidad (○Δ).

La figura 2 muestra que las líneas no inician desde el origen de la gráfica, lo que indica un cambio en la concentración de radicales libres durante los primeros minutos del proceso. En la figura 3 se observa un crecimiento lineal del peso molecular (M_n) proporcional a la conversión usando ambos nitroxidos. Se puede observar también que las líneas se desvían ligeramente del peso molecular teórico (representado por las líneas punteadas) al inicio del proceso. La polidispersidad comienza alta, pero decrece paulatinamente hasta alcanzar un valor mínimo de 1.2. Lo anterior es una característica común de la polimerización radicalica "viviente". La desviación del peso molecular experimental del teórico; sin embargo, podría indicar una aparente falta de control sobre la polimerización en los primeros minutos de reacción (aproximadamente treinta minutos).

Se trató de hacer el mismo experimento a 100 °C, pero no hubo ningún control sobre el proceso de polimerización. La polidispersidad observada fue característica de procesos no controlados (> 2.0). En ese momento se propuso que una causa de la falta de control podría ser la naturaleza del iniciador, que se descompone de manera más lenta a 100 °C que

a 120 °C (tiempo de vida media ($t_{1/2\text{BPO}}$) = 20 min. a 100 °C y 2.5 min. a 120 °C [75]), por lo que el proceso de iniciación sería más lento y las cadenas no iniciarían al mismo tiempo, obteniéndose cadenas de polímero con diferente longitud.

Debido a lo anterior se utilizó el azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), que es un iniciador que tiene un tiempo de vida media más corto que el peróxido de benzoílo (BPO) ($t_{1/2\text{AIBN}}$ = 7 minutos a 100 °C y 0.5 min. a 120 °C [75]). En la figura 4 se puede ver el avance de la polimerización con cada uno de los nitroxidos. Se observa que en todos los casos, el proceso comenzó muy rápido y cuando alcanzó conversiones más altas, la rapidez disminuyó. Esta diferencia en la rapidez se atribuye a una concentración de radicales propagantes más alta, que la concentración de nitroxido al principio del proceso [49]. La concentración de radicales disminuiría debido a las reacciones de terminación, haciendo la polimerización más lenta [42]. En la figura 5 se puede ver que los pesos moleculares son más altos que el peso molecular teórico y la polidispersidad comienza muy alta y luego decrece.

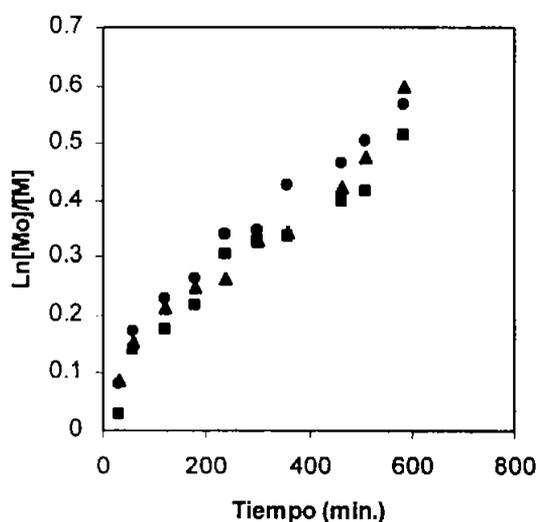


Figura 4 Cinética de polimerización de estireno en masa a 100°C usando AIBN como iniciador y los nitroxidos 31a (●), 31b (▲) y 31c (■) como controladores con una relación [nitroxido]/[AIBN] = 1.5.

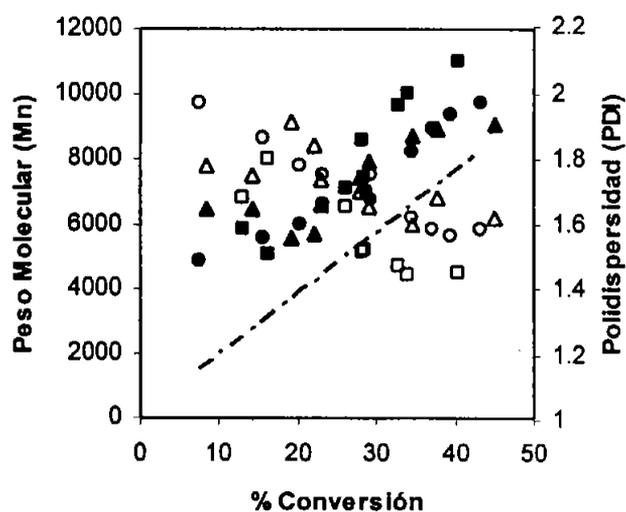


Figura 5 Comportamiento del peso molecular y la polidispersidad en la polimerización de estireno utilizando los nitroxidos 31a (●), 31b (▲) y 31c (■) con una relación [nitroxido]/[AIBN] = 1.5 a 100°C. Peso molecular (●▲■), polidispersidad (○△□).

Al no haber en el sistema la cantidad de nitróxido suficiente para acoplarse con todos los radicales propagantes generados, el proceso de polimerización comienza parcialmente sin control. Los radicales que no se acoplaron con el nitróxido crecen sin control y se acoplan entre sí generando especies muertas, lo cual hace decrecer la concentración de radicales propagantes en el medio, disminuyendo la rapidez de polimerización. Cuando estos radicales y los controladores alcanzan el equilibrio, entonces la polimerización continúa de manera controlada.

Tordo y colaboradores [27 b] realizaron experimentos con sistemas bicomponentes utilizando DEPN como controlador a 120 °C y una relación [nitróxido]/[iniciador] = 2.0, pensando que cada molécula de iniciador genera dos radicales libres y que cada uno de ellos requiere de una molécula de nitróxido para ser atrapado, suponiendo el 100% de eficiencia del iniciador. Sin embargo, después de analizar una muestra del polímero resultante observaron acoplamiento entre las cadenas. Para minimizar estas reacciones aumentaron la relación [nitróxido]/[iniciador] a 2.5 para que todos los radicales fueran atrapados por el nitróxido, favoreciendo el efecto del radical persistente [42].

Cuando en este trabajo se utilizó la relación [nitróxido]/[iniciador] = 2.0, usando nitróxidos tipo azabutano a 100 °C, no se observó polimerización después de diez horas de reacción, lo que indica probablemente que un exceso de radicales nitróxido estaban inhibiendo la reacción, a pesar de la relación molar que existe entre nitróxido y los radicales generados por el iniciador. Se realizó entonces un nuevo experimento con una relación más baja ([nitróxido]/[iniciador] = 1.8). En este caso se observó un periodo de inducción aún muy largo (casi 7 horas), después del cual la polimerización comenzó, lo que

indica que todavía había un exceso en la concentración de nitróxido. El que se requiera una relación $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}]$ menor a dos, indicaría que el iniciador tiene una baja eficiencia en la producción de radicales, es decir, no se produce la cantidad esperada de radicales.

El mismo experimento aumentando la temperatura a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando todos los nitróxidos (31a, 31b y 31c), produjo los resultados que se muestran en las figuras 6, 7 y 8. Se puede observar que el periodo de inducción se redujo a solo treinta minutos, después del cual, la polimerización inició con una rapidez similar en todos los casos (figura 6). Hay una pequeña diferencia entre las rectas, lo cual puede deberse a que el equilibrio no se alcanzó al mismo tiempo, debido quizá a diferencias en el manejo experimental, pues una vez que inicia la polimerización, las pendientes de las rectas son prácticamente las mismas (figura 7). Se observa en la figura 8 que los pesos moleculares obtenidos al principio del proceso se acercan más a los teóricos. Sin embargo, la recta correspondiente al nitróxido tipo azabutano sustituido con metóxido 31c se acerca aún más, lo que parecería que con este nitróxido hay un mejor control. Las polidispersidades en todos los casos son pequeñas desde el principio (≈ 1.3) y se mantienen casi constantes durante todo el proceso de polimerización, lo que indica que el control mejoró considerablemente en todos los casos.

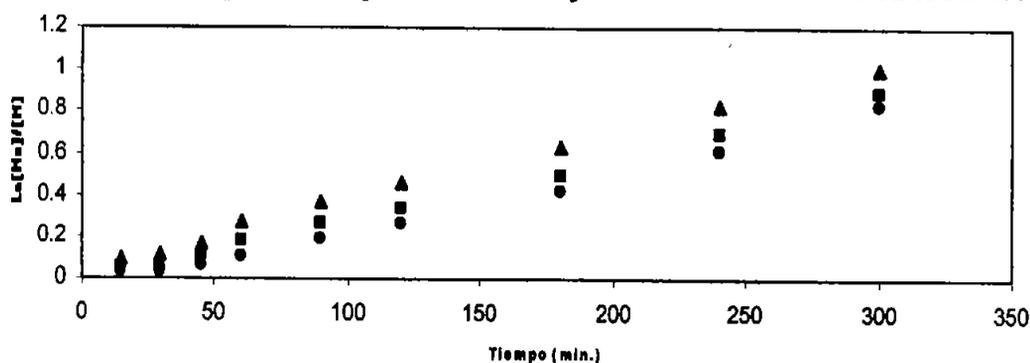


Figura 6. Cinética de polimerización de estireno en masa a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando AIBN como iniciador y los nitróxidos 31a (●), 31b (▲) y 31c (■) como controladores con una relación $[\text{nitróxido}]/[\text{AIBN}] = 1.8$.

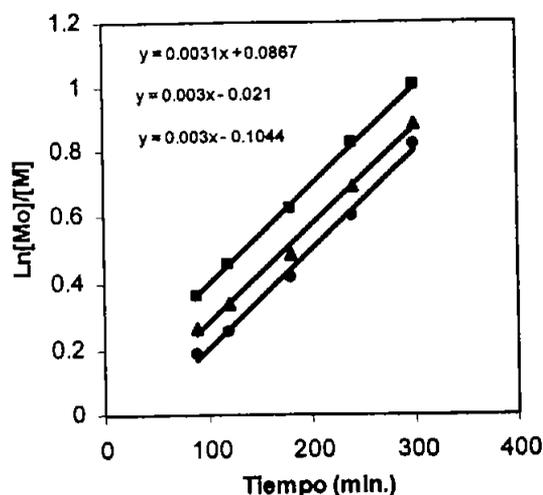


Figura 7. Pendientes de la rapidez de polimerización de estireno en masa a 120 °C usando AIBN como iniciador y los nitroxidos 31a (●), 31b (▲) y 31c (■) como controladores con una relación [nitroxido]/[AIBN] = 1.8. Figura derivada de la figura 6, no muestra los periodos de inducción solo las pendientes de las diferentes rectas.

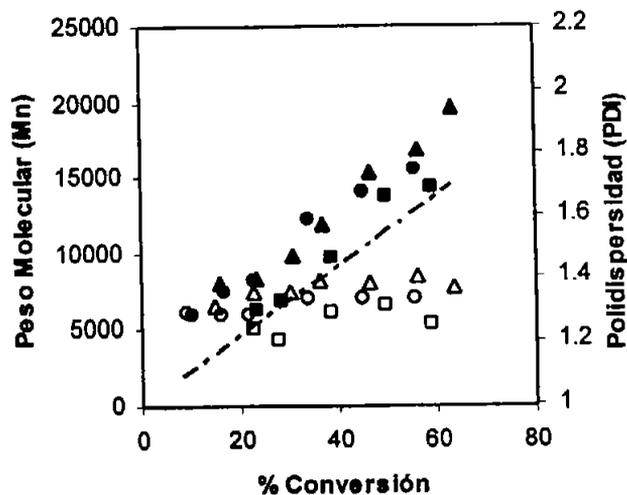


Figura 8 Comportamiento del peso molecular y la polidispersidad en la polimerización de estireno utilizando los nitroxidos 31a (●), 31b (▲) y 31c (■) con una relación [nitroxido]/[AIBN] = 1.8 a 120 °C. Peso molecular (●▲■), polidispersidad (○△□).

Los sustituyentes sobre el anillo aromático del nitroxido no parecen tener un efecto considerable sobre el control de la polimerización. Las gráficas muestran que, cuando se utiliza el nitroxido sustituido con metóxido 31c, el peso molecular experimental se acerca más al teórico y la polidispersidad es más baja que la obtenida utilizando el nitroxido no sustituido 31a y el sustituido con cloro 31b. Sin embargo, las diferencias observadas pueden ser probablemente debidas al error experimental.

4.2.1.1 Estudio del efecto de la relación [nitroxido]/[iniciador] sobre el control de la polimerización en sistemas bicomponentes.

En vista de que el experimento anterior resultó en una mejora en el control de la polimerización, se realizó una serie de experimentos variando la concentración del iniciador, manteniendo constante la concentración del nitroxido, con el objeto de ver el comportamiento del proceso de polimerización y encontrar la relación

[nitróxido]/[iniciador] óptima. Se establecieron relaciones [nitróxido]/[iniciador] desde 1.5 hasta 1.8, ya que en este intervalo se había observado control. La temperatura que se utilizó fue 100 °C, debido a que a esta temperatura la rapidez de polimerización es más sensible a las variaciones en la concentración de nitróxido e iniciador. Los resultados se muestran en la figura 9, en la cual se puede observar que, conforme va aumentando la relación [nitróxido]/[iniciador], la rapidez de la polimerización sufre menos cambios a principio del proceso, pero cuando la relación excede un cierto valor (> 1.8) se comienzan a observar largos periodos de inducción. Después de observar los cambios en la rapidez de polimerización al principio del proceso, es posible ver que la polimerización continúa con la misma rapidez, indicando que el proceso ha alcanzado el equilibrio. La relación óptima [nitróxido]/[iniciador] a 100 °C es cercana a 1.75, y se observa que una pequeña diferencia en dicha relación, provoca una diferencia muy grande en los cambios de rapidez.

La figura 10 muestra la evolución del peso molecular con respecto a la conversión: es posible observar en la mayoría de los casos que los pesos moleculares son más altos que los pesos moleculares teóricos y las líneas no parten del origen de la gráfica (se discutirá posteriormente). Según las líneas punteadas en la gráfica, no se esperaría una variación muy grande en el peso molecular entre los diferentes experimentos; sin embargo, los resultados muestran una diferencia muy grande. Esta diferencia entre los pesos moleculares se puede atribuir a la baja eficiencia del iniciador, la cual puede variar entre 50 y 80 %. El mejor control se puede observar cuando se tiene una relación [nitróxido]/[iniciador] entre 1.7 y 1.75.

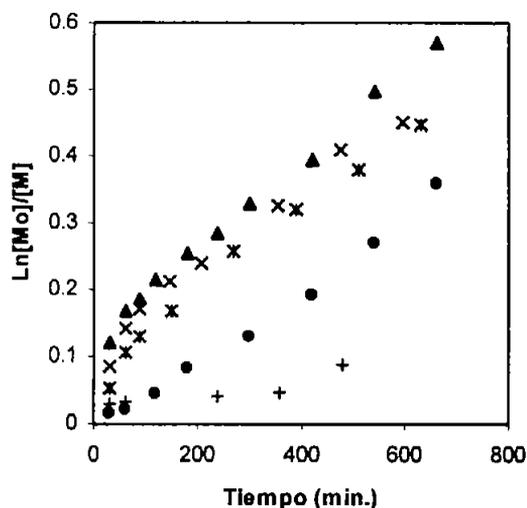


Figura 9. Cinética de polimerización de estireno en masa a 100°C usando AIBN como iniciador y el nitroxido 31a como controladores con diferentes relaciones [nitroxido]/ [AIBN] = 1.5.(▲), 1.65 (x), 1.7 (*), 1.75 (●) y 1.8 (+).

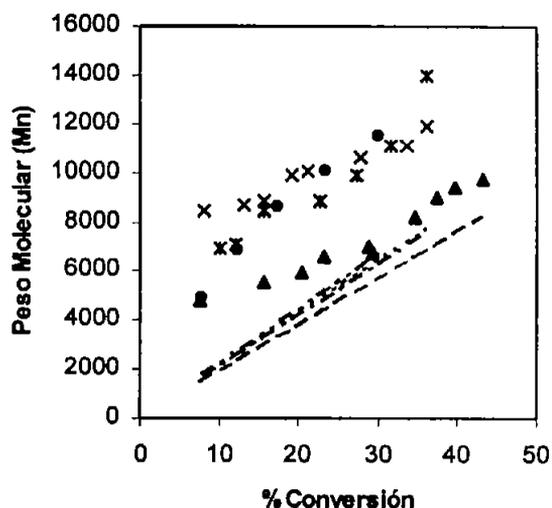


Figura 10. Comportamiento del peso molecular en la polimerización de estireno en masa a 100°C usando AIBN como iniciador y el nitroxido 31a como controladores con diferentes relaciones [nitroxido]/ [AIBN] = 1.5. (▲) (---), 1.65 (x) (- - -), 1.7 (*) (- · - ·) y 1.75 (●) (---). Las líneas indican el peso molecular teórico.

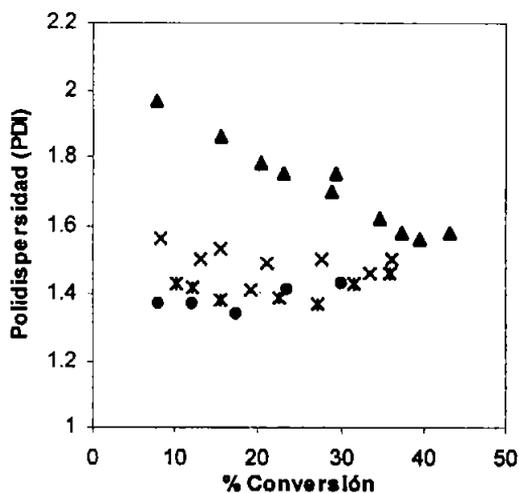


Figura 11 Comportamiento de la polidispersidad en la polimerización de estireno en masa a 100°C usando AIBN como iniciador y el nitroxido 31a como controladores con diferentes relaciones [nitroxido]/ [AIBN] = 1.5.(▲), 1.65 (x), 1.7 (*) y 1.75 (●).

La figura 11 muestra el comportamiento de la polidispersidad contra la conversión. Se puede ver que con relaciones [nitroxido]/[iniciador] bajas, la polidispersidad comienza alta y disminuye hasta alcanzar un valor mínimo a conversiones más altas. Conforme se aumenta la relación [nitroxido] / [iniciador] alrededor de 1.7,

la polidispersidad es más baja al comienzo del proceso y se mantiene casi constante durante todo el periodo de polimerización. Los resultados de estas pruebas confirman que cuando el

equilibrio entre radicales propagantes y controladores se alcanza rápido, se puede obtener control del proceso desde etapas tempranas.

Una explicación global que puede darse al comportamiento observado, es la siguiente: El iniciador al descomponerse genera dos radicales libres, que en presencia del monómero producen dos sitios activos, suponiendo 100% de eficiencia del iniciador. Estos radicales son atrapados por dos moléculas de nitróxido, las cuales se encargan de controlar el crecimiento de la cadena. Por lo tanto, al utilizar una cantidad menor de nitróxido (como sucede cuando se trabaja con relaciones [nitróxido]/[iniciador] bajas) habrá sitios activos atrapados y no atrapados. Los sitios activos que no son atrapados por un nitróxido reaccionan en presencia de monómero de manera no controlada hasta que se desactivan entre sí por medio de reacciones de terminación obteniéndose cadenas de polímero muerto. Por su parte, los sitios activos atrapados por el nitróxido (sitios durmientes) continúan con la polimerización de manera controlada. Debido a que este tipo de polimerización es más lenta que la no controlada se puede ver un cambio en la pendiente de la gráfica de rapidez.

El peso molecular es más alto que el teórico en un principio, debido al exceso en la concentración de radicales libres no atrapados por nitróxido. Esta diferencia se va reduciendo conforme avanza el proceso debido a que el promedio general del peso molecular se afecta por las cadenas no controladas producidas al principio del proceso. Debido también a lo anterior, la polidispersidad comienza alta y va disminuyendo conforme la longitud de las cadenas poliméricas se va homogenizando.

Por otro lado, cuando hay un exceso en la concentración de nitróxido con respecto a la concentración de radicales propagantes, se genera un periodo de inducción, es decir, al

haber un exceso de nitróxido la polimerización se verá inhibida hasta que por efecto de la autopolimerización (en el caso del estireno) se generen nuevos radicales que reaccionarán con el exceso de nitróxido hasta alcanzar un equilibrio, el cual permitiría iniciar la polimerización.

Cuando se utilizó la relación molar teórica $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 2.0$, se produjo un periodo de inducción, el cual se debe principalmente a que el iniciador no es completamente eficiente y no genera la cantidad de radicales necesaria, por lo que la cantidad necesaria de nitróxido disminuye ($[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 1.75$).

Considerando los resultados anteriores se puede decir que los nitróxidos tipo azabutanos controlan adecuadamente la polimerización de estireno usando relaciones $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 1.8$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, pues se logró que el crecimiento del peso molecular fuera lineal y se incrementará conforme la conversión avanza, lograndose obtener polidispersidades tan bajas como 1.2. Los pesos moleculares presentan ligeras desviaciones respecto a los valores teóricos.

4.2.2 Polimerización de acrilatos.

Hasta el momento se ha observado que los nitróxidos tipo azabutano **31a, b y c** controlan adecuadamente la polimerización de estireno. Algunos autores han buscado aplicar también estos métodos a la polimerización de acrilatos, pero en muchos casos los resultados no han sido muy buenos [76]. Recientemente TIPNO **15** y DEPN **16** se han utilizado para controlar la polimerización de acrilato de butilo con muy buenos resultados [77]. Debido a que es deseable polimerizar acrilatos de manera controlada, en este trabajo

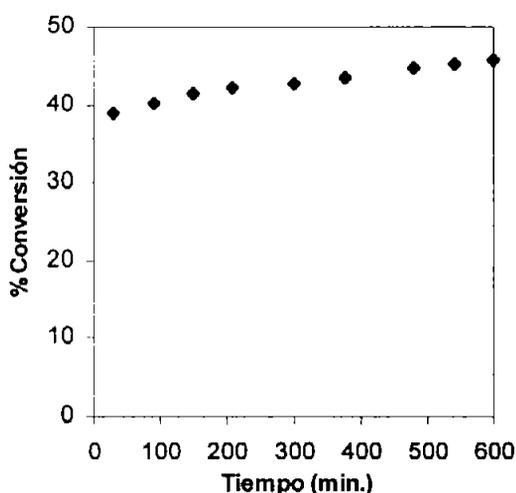


Figura 12 Relación entre el tiempo y la conversión en polimerización de acrilato de butilo a 120 °C utilizando nitróxido 31a como controlador y BPO como iniciador con una relación $[\text{nitróxido}]/[\text{BPO}] = 1.5$

también se realizaron experimentos de polimerización de acrilato de butilo, utilizando el nitróxido tipo azabutano 31a.

Las pruebas se realizaron utilizando una relación $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 1.5$ con BPO como iniciador a 120 °C, como se llevó

a cabo con estireno en los experimentos anteriores. La reacción de polimerización fue muy rápida al principio, en la figura 12 se observó que en los primeros minutos de reacción se alcanzó una conversión del 40% y posteriormente ya no hubo reacción, manteniéndose prácticamente la misma conversión después de 10 horas. Al observar la figura 12 se puede decir que no hubo control sobre el proceso, pues no se observa una concentración de radicales libres constante, como se esperaría en un proceso controlado.

La causa probable de la falta de control sería la baja relación $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}]$ utilizada (1.5). Se observó en los experimentos con estireno que la relación $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 1.5$ era insuficiente para controlar el proceso. Tomando en cuenta que la constante de propagación del acrilato de butilo es mucho más grande que la del estireno [78], la reacción de propagación en este caso, estuvo más favorecida que la de acoplamiento con el nitróxido, lo que produjo una falta total de control.

Para minimizar el efecto de este problema, se realizó una prueba con una relación $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 2$ a 120 °C, con la cual se obtuvieron mejores resultados.

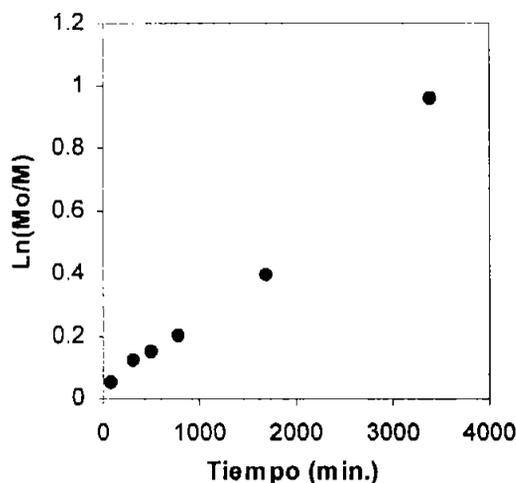


Figura 13 Relación entre el tiempo y la conversión de polimerización de acrilato de butilo a 120 °C utilizando nitroxido 31a como controlador y AIBN como iniciador con una relación $[\text{nitroxido}]/[\text{AIBN}] = 2$

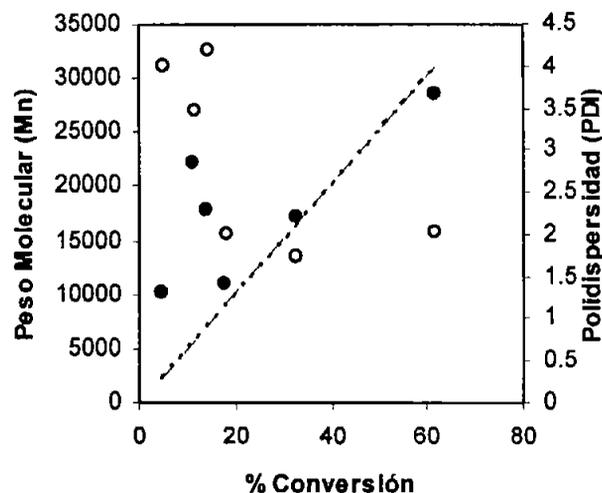


Figura 14 Comportamiento del peso molecular y la polidispersidad en polimerización de acrilato de butilo a 120 °C utilizando nitroxido 31a como controlador y AIBN como iniciador con una relación $[\text{nitroxido}]/[\text{AIBN}] = 2$. Mn experimental (●) Mn teórico(---) Polidispersidad (○)

La gráfica de rapidez (figura 13) muestra un comportamiento lineal, aun que se puede observar una pequeña variación en la linealidad al principio de la gráfica, lo que indicaría una variación en la concentración de radicales libres. La figura 14 muestra una falta de control al principio del proceso cuando la polidispersidad alcanza valores muy altos (4.0), lo que coincide con el cambio de la linealidad de la figura 13. Esta falta de control es más evidente que en la polimerización de estireno, debido probablemente a la presencia de un exceso de radicales libres con respecto al nitroxido al inicio del proceso (se explica posteriormente), y la constante de propagación más alta del acrilato de butilo. Se puede observar que la polidispersidad disminuye con el tiempo y el peso molecular se adapta al peso molecular teórico al final del proceso. Aunque esto no es concluyente para decir que se trata de un proceso controlado, se puede decir que hay un control parcial sobre el proceso, debido a que fortuitamente se comprobó que el sistema era viviente: la polimerización de acrilato de butilo se detuvo cuando llevaba 17% de conversión,

enfriando todo el sistema hasta temperatura ambiente, dos días después los viales se llevaron nuevamente a 120 °C, alcanzando el 60% de conversión. En un sistema convencional de polimerización de acrilato de butilo por radicales libres, esto sería imposible.

Los resultados anteriores demuestran que es factible el uso de nitroxidos tipo azabutanos para controlar la polimerización de acrilatos.

4.2.3 Copolimerización de estireno y acrilato de butilo.

El nitroxido tipo azabutano **31a** también se probó como controlador en la copolimerización de acrilato de butilo y estireno. El experimento se realizó mezclando diferentes relaciones molares de estireno – acrilato de butilo utilizando una relación [nitroxido]/[iniciador] = 1.8 con AIBN como iniciador y una temperatura de 120 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Después de polimerizar por cuatro horas se detuvo la polimerización, bajando la temperatura de los tubos. Los polímeros obtenidos se purificaron por precipitación en metanol y se determinó el porcentaje de conversión.

La tabla 1 muestra las conversiones logradas en cuatro horas, el peso molecular y polidispersidad del polímero obtenido, en relación con las cantidades de estireno y acrilato de butilo alimentadas. Puede verse que mientras mayor es la concentración de acrilato de butilo, disminuyen la conversión y el peso molecular de polímero obtenido, debido probablemente a que la constante de disociación (k_d) es mas pequeña cuando el nitroxido esta unido a un radical proveniente de acrilato de butilo que cuando está unido a uno de estireno, lo anterior se puede ver si se comparan las constantes de de equilibrio ($K = k_d/k_c$)

para DEPN 16 cuando el monómero utilizado es estireno (1.87×10^{-8} mol/L) [45b] y acrilato de butilo (1.14×10^{-10} mol/L) [45a].

Se observa también que el control de la copolimerización es más efectivo que en la homopolimerización de acrilato de butilo, ya que las polidispersidades obtenidas son más bajas que las obtenidas por homopolimerización. Solo cuando la concentración de acrilato de butilo es muy alta (entrada 9) se pierde un poco el control ($Pd = 1.6$).

Tabla 1. Características de los copolímeros a diferentes relaciones molares de monómero utilizando una relación [nitroxido]/[AIBN] = 1.8 a 120 °C.

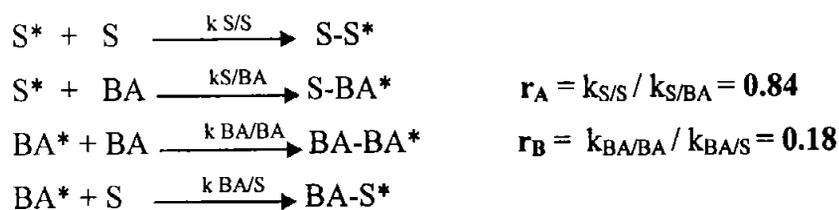
No.	Estireno/acrilato de butilo (%)	% Conversión	Peso molecular	Pd
1	90/10	85	65000	1.19
2	80/20	82	72000	1.35
3	70/30	65	58000	1.46
4	60/40	60	49000	1.28
5	50/50	78	66000	1.30
6	40/60	75	62000	1.30
7	30/70	55	49000	1.25
8	20/80	52	40000	1.30
9	10/90	45	34000	1.6

Por otro lado, cuando se obtuvieron los espectros de ^1H RMN de los polímeros purificados y se determinó la integración de los hidrógenos aromáticos del estireno en relación con los hidrógenos del carbono unido al oxígeno del acrilato de butilo, se estimó la participación de cada uno de los monómeros en el copolímero obtenido.

Tabla 2. Porcentaje de estireno / acrilato de butilo obtenido por ^1H RMN en relación del porcentaje de monómeros alimentada.

No.	Relación Estireno / Acrilato de butilo alimentada (%) (F_0).	Relación Estireno / Acrilato de butilo obtenida por ^1H RMN (f_0).
1	90 / 10	89 / 11
2	70 / 30	75 / 25
3	50 / 50	62 / 38
4	30 / 70	45 / 55

La tabla 2 muestra comparativamente la relación de monómero alimentada (F_a) con la relación de monómeros obtenida mediante $^1\text{H RMN}$ (f_a). Se puede observar que la cantidad de acrilato de butilo insertado en la cadena polimérica disminuye con respecto al estireno, conforme la cantidad de acrilato de butilo alimentada aumenta. Lo anterior se racionalizó en términos de la diferente reactividad de ambos monómeros [79]. De acuerdo a los valores de reactividad de los monómeros r_A y r_B , un radical sobre acrilato de butilo (BA^*) es más reactivo hacia el monómero de estireno (BA) que un radical sobre estireno (S^*) hacia el monómero de acrilato de butilo (BA) [80].



Donde $k_{\text{S/S}}$, $k_{\text{S/BA}}$, $k_{\text{BA/BA}}$ y $k_{\text{BA/S}}$ son las constantes de propagación de los diferentes radicales a las moléculas de monómero.

Para ilustrarlo mejor, si sabemos que k_p para el estireno ($k_{\text{S/S}}$) es $2300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ y k_p para el acrilato de butilo ($k_{\text{BA/BA}}$) es $93800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a 125°C [45a], entonces a partir de r_A y r_B podemos calcular la rapidez $k_{\text{S/BA}} = 2800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ y $k_{\text{BA/S}} = 521000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, lo que indicaría que en cuanto una unidad de acrilato de butilo se uniera a la cadena polimérica, el radical resultante inmediatamente buscaría unirse a una molécula de estireno, lo que explicaría que el estireno este en mayor proporción que el acrilato de butilo.

Después de analizar los resultados de estas pruebas, se puede decir que se pueden sintetizar copolímeros de estireno y acrilato de butilo mediante métodos controlados

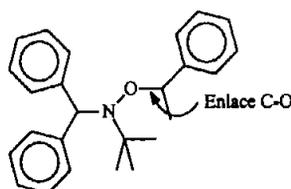
utilizando el nitróxido tipo azabutano **31a**, aunque es necesario un estudio más profundo al respecto, pues se desconoce la estructura de los polímeros obtenidos.

4.3 Relaciones de estructura - reactividad.

4.3.1 Factores electrónicos.

De acuerdo con los resultados de polimerización de estireno, las diferencias en el control de la polimerización cuando se usan los tres nitróxidos **31a**, **31b** y **31c** se deben quizá al manejo experimental, ya que en todos los casos los nitróxidos tuvieron aproximadamente el mismo comportamiento, pues la rapidez de polimerización, peso molecular y polidispersidad para cada nitróxido fueron similares. Lo anterior indica que la presencia de sustituyentes sobre uno de los anillos aromáticos del nitróxido no tiene gran efecto sobre el control de la polimerización.

Se realizaron cálculos computacionales a través de simulación molecular, con el propósito de explicar la similitud en el comportamiento de los nitróxidos. Se sabe que la fuerza del enlace C-O de la alcoxiamina es un factor importante en el control de polimerización [46], por lo tanto, se calcularon por medio de métodos semiempíricos AM1 y PM3 las energías de disociación C-O de alcoxiaminas derivadas de los nitróxidos **31a**, **31b** y **31c** enlazados al radical 1-fenil etilo, con el objeto de relacionar las energías con los resultados experimentales. Kazmaier [47] ha discutido que los valores obtenidos por el método PM3 de las energías de disociación del enlace C-O de diferentes alcoxiaminas son más cercanos a los experimentales que los obtenidos con el método AM1.



Se calcularon por lo tanto las energías de disociación de los nitroxidos probados (31a, 31b y 31c) y algunos nitroxidos con sustituyentes en diferentes posiciones del anillo aromático, con el objeto de evaluar la posibilidad de tener diferencias en la energía de disociación. La optimización de la geometría de los radicales libres se llevó acabo mediante el método de capa abierta UHF (Unrestricted Hartree-Fock) y luego se utilizó la interacción de la configuración (CI) para calcular el calor de formación. Para el caso de moléculas neutras sin ningún sitio activo, se utilizó el método de capa cerrada RHF (Restricted Hartree-Fock). La energía de disociación del enlace C-O se calculó a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{dis.(C-O)} = \sum H_{f(prod.)} - \sum H_{f(react.)}$$

Donde: $\Delta H_{dis.(C-O)}$ es la energía de disociación del enlace C-O en $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$H_{f(prod.)}$ es el calor de formación de los productos de degradación de la alcoxiamina.

$H_{f(react.)}$ es el calor de formación de la alcoxiamina.

La tabla 3 muestra los valores de energía de disociación calculados mediante los métodos PM3 y AM1.

Tabla 3. Energías de disociación del enlace C-O de alcoxiaminas derivadas de los nitroxidos tipo azabutano con el grupo 1-fenil etilo como grupo saliente.

Alcoxiamina derivada del nitroxido tipo azabutano.	AM1 ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PM3 ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
No sustituido 31a	89.3	115.4
<i>p</i> -cloro 31b	89.9	115.6
<i>p</i> -metóxido 31c	89.3	115.2
<i>p</i> -metilo	89.3	115.2
<i>o</i> -cloro	88.9	114.4
<i>m</i> -cloro	89.6	115.3

Las energías de disociación calculadas para las alcoxiaminas derivadas de los nitroxidos tipo azabutano no sustituido y sustituidos con sustituyentes donadores y

atractores con el grupo 1-fenil etilo como grupo saliente, varían muy poco: la mayor diferencia en las energías de disociación se observa entre los nitroxidos sustituidos con cloro en *para* y *orto*, sin embargo esta diferencia no parece significativa con ninguno de los métodos de cálculo (1 KJ/mol para AM1 y 1.2 KJ/mol para PM3), lo que indica que la presencia de sustituyentes sobre el anillo aromático no causa ningún efecto sobre el control de la polimerización, como se observó en la pruebas experimentales.

4.3.2 Factores estéricos.

Se sabe que la estabilidad de los nitroxidos depende, además de factores electrónicos, de los factores estéricos, y que a mayor volumen de los sustituyentes, la energía de disociación del enlace C-O disminuye [48]. Esto quiere decir que a mayor impedimento estérico del nitroxido, aumenta la constante de disociación (k_d) y por lo tanto, aumentaría la rapidez de polimerización.

TEMPO 14, TIPNO 15 y DEPN 16 han mostrado ser buenos agentes de control de polimerización, los dos últimos nitroxidos tienen grupos sustituyentes más voluminosos que TEMPO por lo que las constantes de disociación de sus alcoxiaminas son mayores que la de TEMPO. Comparando la energía de disociación del enlace C-O de diferentes alcoxiaminas derivadas de TEMPO, TIPNO y DEPN, calculadas con los mismos métodos que las calculadas para los nitroxidos tipo azabutano (tabla 4), se observó que las alcoxiaminas derivadas tanto en el azabutano 31a, como en TIPNO 15 Y DEPN 16, tienen energías de disociación similares, por lo que el control con estos nitroxidos debería ser parecido. TEMPO por su parte tiene una energía de disociación mayor que los nitroxidos anteriores, lo que explicaría de cierta manera que las alcoxiaminas derivadas de TEMPO tengan una constante de disociación (k_d) menor que TIPNO y DEPN [40].

Tabla 4. Energías de disociación del enlace C-O de diferentes alcoxiaminas utilizando el radical 1-fenil etilo unido al nitróxido.

Nitróxido	AM1 (KJ·mol ⁻¹)	PM3 (KJ·mol ⁻¹)
TEMPO 14	95.9	122.4
TIPNO 15	91.4	114.1
DEPN 16	98.9	109.2
AZABUTANO 31a	89.9	115.4

Le Mercier [56] mostró que hay una relación directa entre la energía de disociación y la temperatura a la cual las alcoxiaminas comenzaban a disociarse. Esta temperatura se puede relacionar también con la constante de disociación (k_d), es decir a menor temperatura de descomposición, la constante de disociación es mayor. De acuerdo a esta observación, Le Mercier también mencionó que se podía relacionar la constante de disociación (k_d) con la energía de disociación del C-O de las alcoxiaminas.

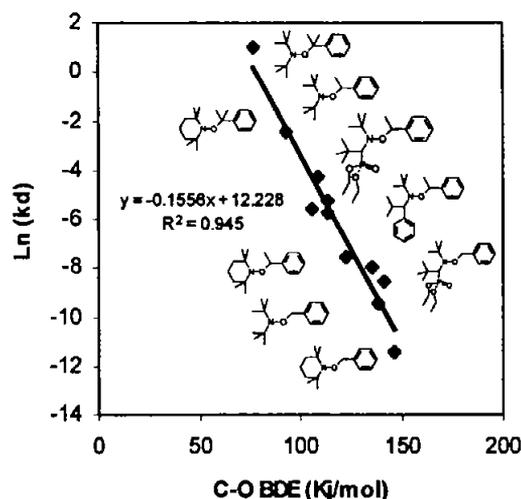


Figura 15 Energías de disociación de diferentes alcoxiaminas calculadas en este trabajo por métodos semiempíricos (PM3) contra el logaritmo natural de las constantes de disociación obtenidas de la referencia 10.

Estas observaciones se comprobaron en este trabajo, calculando las energías de disociación de otras alcoxiaminas por métodos semiempíricos y graficándolas contra las constantes de disociación (k_d) calculadas experimentalmente por varios autores [40]. En la

figura 15 se puede observar una relación inversa entre el logaritmo natural de las constantes de disociación y las energías de disociación. A una k_d más alta corresponde una energía de disociación más baja.

Se puede observar que conforme aumenta el impedimento estérico, ya sea del nitróxido o del radical unido al nitróxido, la energía de disociación disminuye aumentando la constante de disociación (k_d). Si este comportamiento se cumple para todas las alcoxiaminas, se puede predecir el comportamiento de una alcoxiamina dada, estimando su constante de disociación (k_d) y comparando su valor con constantes de disociación calculadas experimentalmente a partir de otras alcoxiaminas.

4.4 Descomposición de los nitróxidos.

Después de haber observado que el nitróxido tipo azabutano controla adecuadamente un proceso de polimerización, se obtuvieron evidencias, de que este nitróxido se descompone térmicamente durante la polimerización. Si se considera que hay una molécula de nitróxido unida a cada cadena de polímero, se esperaría que las integraciones de los hidrógenos aromáticos y/o alifáticos de la cadena polimérica mantuvieran una relación con el hidrógeno doblemente bencílico del nitróxido, lo que permitiría calcular el peso molecular del polímero.

El análisis del espectro de ^1H RMN de una muestra de polímero de estireno sintetizado por procedimientos controlados utilizando el nitróxido **31a**, con una relación $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 1.8$ a 120°C (figura 16), muestra que la integración de la señal del hidrógeno doblemente bencílico del nitróxido (5.3 ppm) y la integración de la señal de los hidrógenos aromáticos (6.2 – 7.4 ppm) o alifáticos (1 – 2.2 ppm) del polímero, no guardan la proporción esperada, es decir, la señal a 5.3 ppm resultó ser más pequeña de lo

esperado. (Las señales que se observan a 4 y 5 ppm corresponden al aducto de Diels-Alder que se forma debido a la autoiniciación térmica del estireno [44]). Si se calcula el peso molecular por medio de ^1H RMN, usando la señal de ese hidrógeno como referencia, el valor del peso molecular obtenido resultó ser aproximadamente cuatro veces mayor ($\text{PM}_{\text{RMN}} = 16500$) que el obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) ($\text{PM}_{\text{GPC}} = 4037$, $\text{Pd} = 1.15$).

A pesar de que no se ve completa la señal del hidrógeno doblemente bencílico del nitróxido tipo azabutano, es imposible dudar que el polímero fue sintetizado mediante un proceso controlado por el nitróxido, ya que la polidispersidad es muy baja (1.15) comparada con la polidispersidad mínima teórica para un proceso no controlado (1.5).

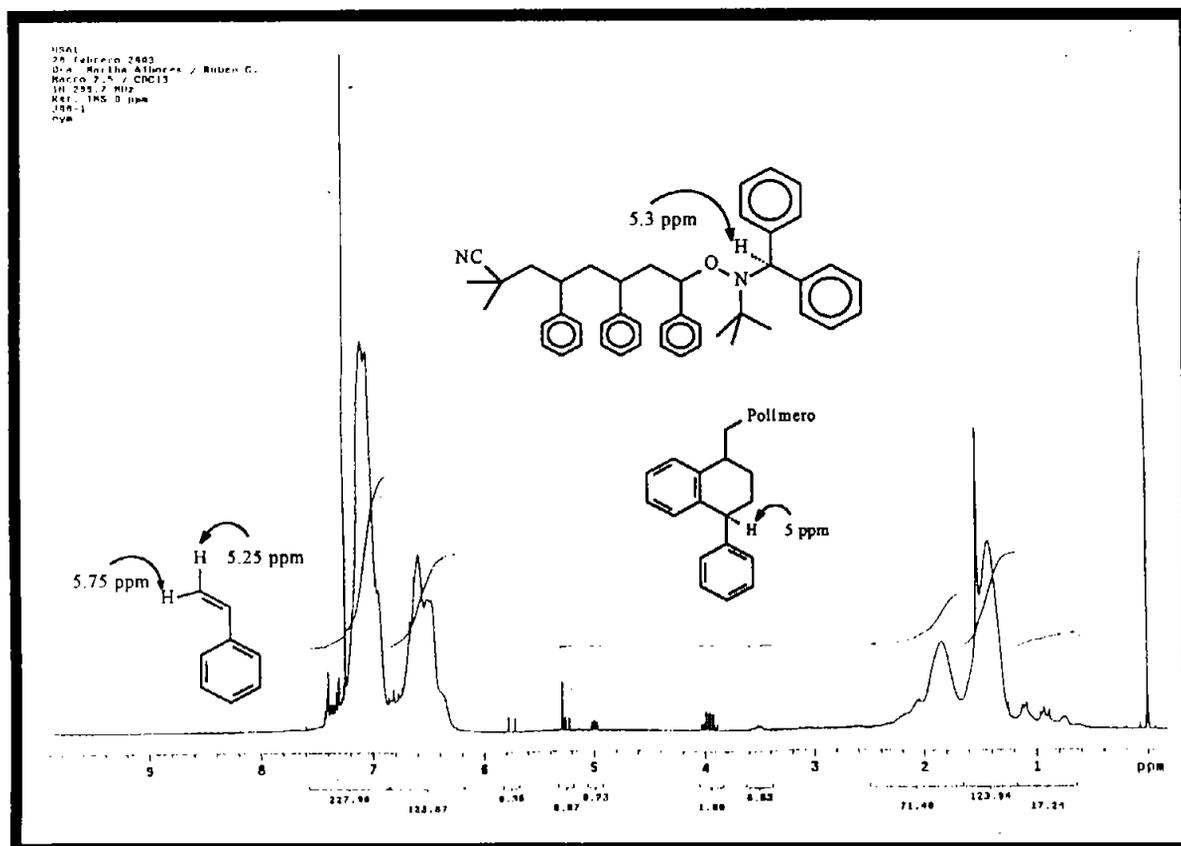


Figura 16. Espectro de ^1H RMN de una muestra de polímero de estireno sintetizado por medio de sistemas controlados por el nitróxido tipo azabutano **31a** utilizando una relación $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 1.8$ a 120°C .

Nitróxidos de tipo azabutano. Síntesis, relaciones estructura - reactividad y efectos sobre el control de la polimerización "viviente" por radicales libres.

La diferencia tan grande en los pesos moleculares nos sugirió que la baja intensidad en la integración del hidrógeno doblemente bencílico se debía a la descomposición del nitróxido tipo azabutano **31a**.

Otro espectro de ^1H RMN de una muestra de polímero obtenida por precalentamiento a $80\text{ }^\circ\text{C}$ de estireno, iniciador y nitróxido, con las mismas concentraciones que el experimento anterior, durante una hora para generar una alcoxiamina y posterior calentamiento a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante tres horas (figura 17), muestra que la señal bencílica del nitróxido esperada a 5.2 ppm desaparece por completo. El polímero en este caso también tuvo una polidispersidad muy baja, por lo que la polimerización debió ser controlada, aunque quizá no precisamente con el nitróxido tipo azabutano.

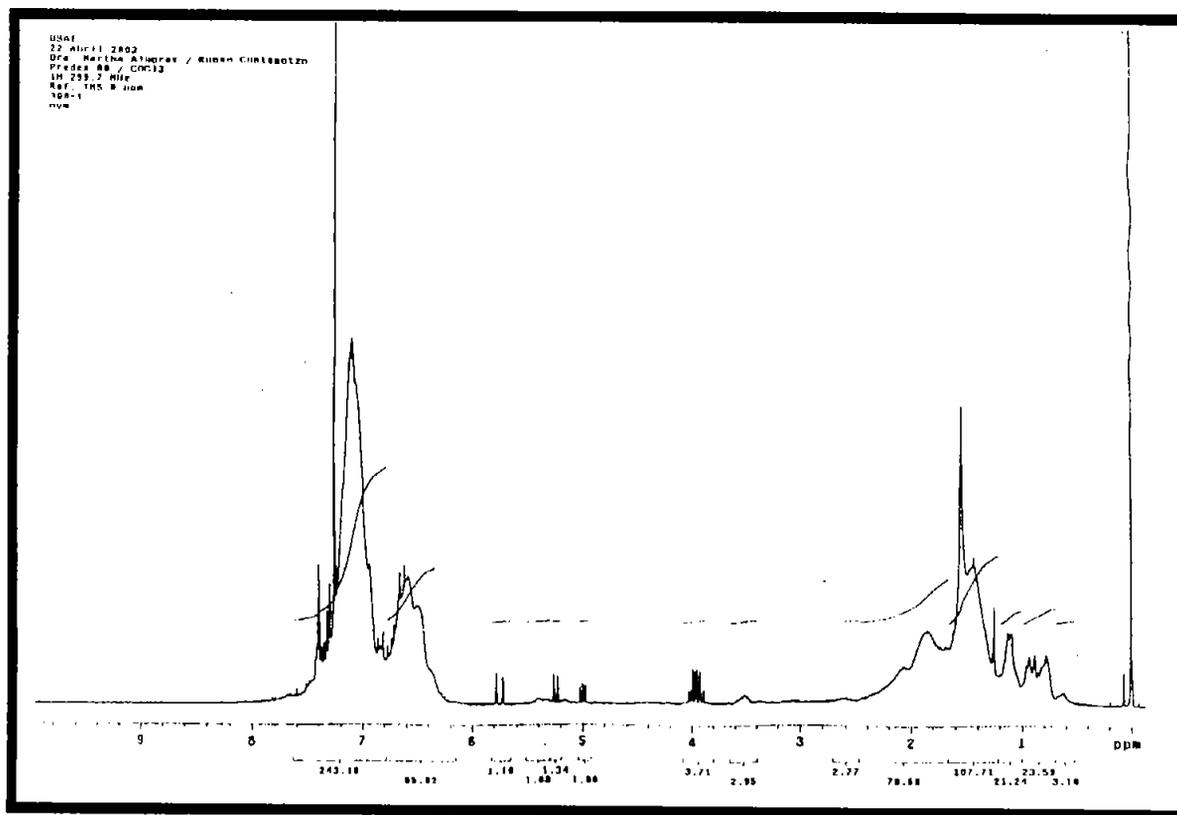


Figura 17. Espectro de ^1H RMN de una muestra de polímero de estireno sintetizado por medio de sistemas controlados por el nitróxido tipo azabutano **31a** utilizando una relación [nitróxido]/[iniciador] = 1.8 precalentando a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora y luego a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas.

Para probar la hipótesis de la descomposición del nitróxido, se realizó una prueba de descomposición en la cual se calentaron soluciones de los nitróxidos **31a**, **31b** y **31c** al 1 % en tolueno a 60, 80 y 100 °C para ver en que momento el nitróxido comienza a degradarse. El proceso se monitoreó observando la desaparición de la señal de resonancia paramagnética del electrón (EPR) a diferentes tiempos. Las señales en este tipo de resonancia indican la presencia de radicales libres y su concentración; además, se puede obtener información sobre la estructura de dichos radicales por la forma de la señal y las constantes de acoplamiento.

La señales de EPR obtenidas por los nitróxidos tipo azabutano muestran un triplete característico del acoplamiento del radical sobre el oxígeno con el nitrógeno vecino. Cuando se calentaron los nitróxidos **31a**, **b** y **c** a 60 °C, la señal no desapareció después de 3.5 horas de reacción, indicando que no hubo descomposición. A 80 °C las señales de los nitróxidos desaparecieron en aproximadamente cuatro horas observándose que la

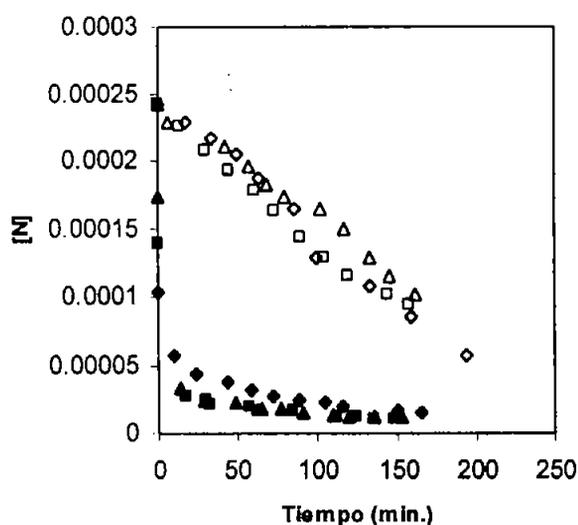


Figura 18. Descomposición de los nitróxidos **31a** (○), **31b** (△) y **31c** (□) a 80°C y **31a** (◊), **31b** (▲) y **31c** (■) a 100°C en solución de tolueno al 1%. N = concentración final.

descomposición siguió una línea recta (figura 18). A 100 °C la reacción de descomposición fue muy rápida al principio mostrando una cinética aparentemente compleja (figura 18), lo que sugeriría que los mecanismos de descomposición a 80 y 100 °C serían diferentes.

La prueba anterior mostró que los

nitroxidos tipo azabutano se descomponen a temperaturas tan bajas como 80 °C. Sin embargo, debido a que no se habían realizado en condiciones de atmósfera inerte como la que se usa en un proceso de polimerización y tampoco se habían realizado a la temperatura máxima de polimerización (120 °C), y a que el tolueno puede interferir en los resultados, ya que pueden formarse radicales bencilo en presencia de un ambiente rico en radicales libres, se realizaron pruebas de descomposición del nitroxido **31a** en solución con *t*-butilbenceno como disolvente, con el objeto de poder alcanzar 120 °C y también para que la estructura del disolvente no interfiriera en la reacción de descomposición como puede hacerlo el tolueno.

Debido a que TIPNO **15** tiene una estructura semejante al nitroxido tipo azabutano, se hicieron también experimentos de degradación utilizando este nitroxido, con el propósito de comparar resultados. Los experimentos se realizaron a 80, 100 y 120 °C utilizando soluciones de los nitroxidos **15** y **31a** al 1% (3.93×10^{-2} M), en atmósfera de nitrógeno, para eliminar la posibilidad de la participación del oxígeno del aire en la reacción de descomposición, los resultados se muestran en la figura 19.

Se puede observar que TIPNO **15** descompone muy lentamente siguiendo una cinética de primer orden en todos los casos, a diferencia de las reacciones descomposición del nitroxido tipo azabutano **31a**, las cuales son más rápidas en un principio, sin que las cinéticas ajusten a una línea recta, como en el caso de las pruebas anteriores en tolueno, pero lo más importante es que debido a la complejidad de la cinética de degradación, no parece haber un solo mecanismo de descomposición, si no que podrían existir varios caminos por los que el nitroxido tipo azabutano se podría descomponer.

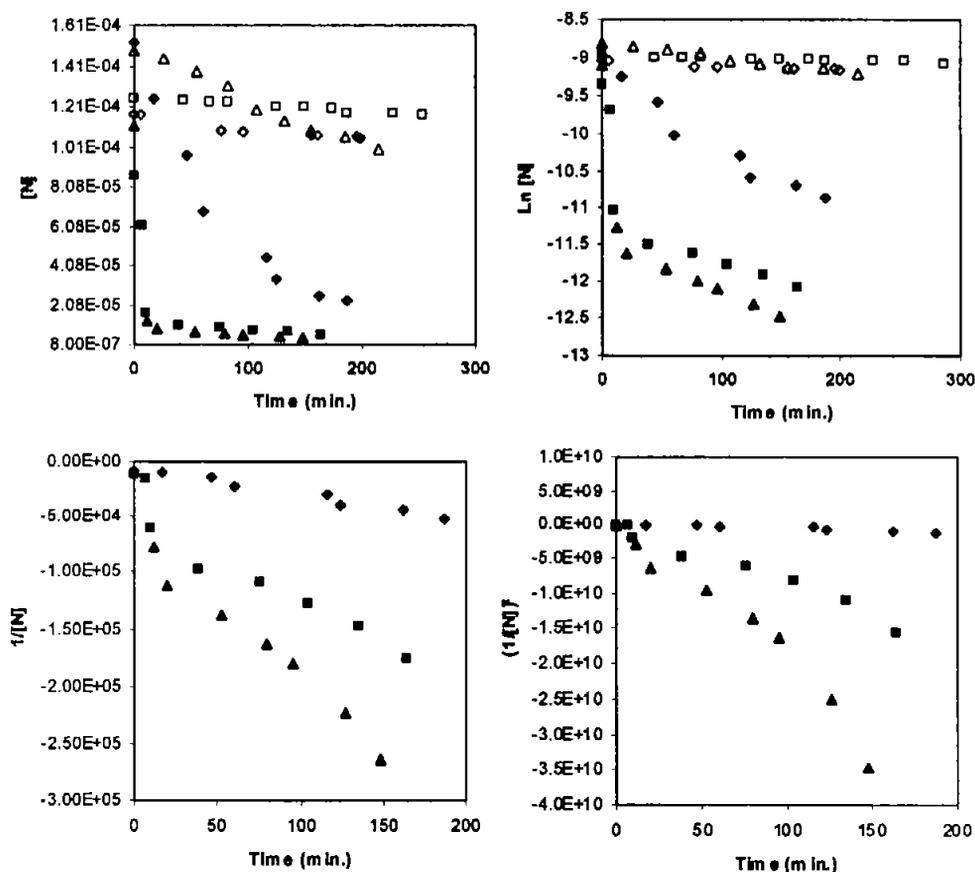
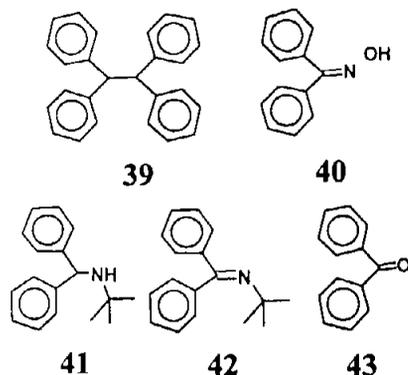


Figura 19. Cinética de descomposición del nitroxido (31a) a 80 (♦), 100 (■) y 120°C (▲) y TIPNO (15) a 80(◇), 100(□) y 120°C (Δ) al 1% en t-butil benceno en atmósfera de nitrógeno.

Para poder proponer un mecanismo de descomposición, se procedió a aislar a los productos de descomposición de la mezcla de reacción. Para eso, se calentaron soluciones de los nitroxidos **15** y **31a** en t-butil benceno durante tres horas a 120 °C. En ambos casos se obtuvo una mezcla de productos de descomposición. Los compuestos más abundantes se aislaron mediante cromatografía de capa fina con 3/97 de acetato de etilo/hexano como eluyente y se identificaron por medio de espectrometría de masas y de infrarrojo. Los principales productos de descomposición del nitroxido tipo azabutano **31a** fueron el tetrafenil etano **39**, la oxima de la benzofenona **40**, la N-t-butil, N-difenilmetil-amina **41** y/o la t-butil difenil beciliden amina **42**, así como la benzofenona **43**, las cuales se muestran en el esquema 21.

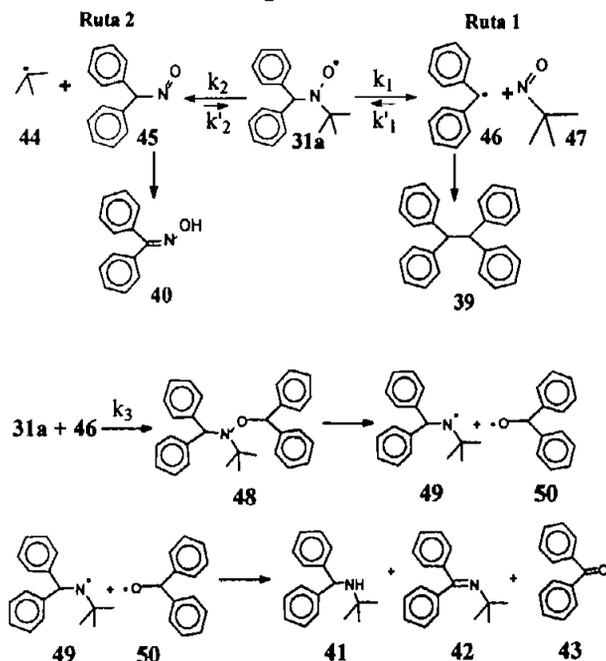
Esquema 21.



Con base a los productos de descomposición, se pudo establecer que el mecanismo de descomposición puede seguir diferentes caminos, lo que de alguna manera explicaría que la cinética de descomposición fuera compleja. Los productos de descomposición formados a partir de TIPNO son análogos a los del azabutano, por lo que se considera que TIPNO se descompone por mecanismos semejantes a los del nitróxido tipo azabutano. Sin embargo, a pesar de las similitudes entre el nitróxido **31a** y TIPNO, las cinéticas de degradación son totalmente diferentes. La formación de estos productos puede explicarse si se propone la ruptura inicial C-N de los nitróxidos.

El esquema 22 muestra la propuesta del mecanismo de la fragmentación inicial del nitróxido tipo azabutano que puede seguir dos rutas:

Esquema 22.



Ruta 1) La fragmentación α de uno de los enlaces C-N podría generar un radical difenil metilo **46** y el 2-metil-2-nitroso propano **47**. El acoplamiento entre los radicales difenil metilo explicaría la formación del tetrafenil etano **39**.

Ruta 2) La fragmentación α a través del otro enlace C-N del nitroxido podría generar un radical *t*-butilo **44** y el difenil-nitroso metano **45**, el cual se isomerizaría para generar la oxima de la benzofenona **40**.

Por otro lado, si el radical difenil metilo **46** generado en la ruta 1, fuera atrapado por el nitroxido **31a**, que se encuentra en la mezcla de reacción, generaría una nueva alcoxiamina, la cual se puede fragmentar a través del enlace N-O al continuar el calentamiento, lo que pudiera generar la benzofenona **43**, la N-difenilmetil-N-*t*-butil amina **41** y una imina **42** [81].

De acuerdo al mecanismo propuesto y a los productos de degradación, la fragmentación α (enlace C-N) es la más favorecida para la degradación del nitroxido tipo azabutano y TIPNO, sobre la fragmentación β (enlace C-C) discutida en los antecedentes. Sin embargo, TIPNO sigue una cinética de primer orden y su degradación es mucho más lenta que la del nitroxido tipo azabutano. Con base a estas observaciones se debería esperar un comportamiento similar en las cinéticas de degradación de ambos nitroxidos.

El análisis cinético del mecanismo de degradación del nitroxido tipo azabutano se presenta a continuación. La descomposición del nitroxido está representada por la ecuación cinética 1, considerando que k'_1 y k'_2 son mucho mas pequeñas que k_1 y k_2 y se pueden despreciar (esquema 22).

$$-\frac{d[31a]}{dt} = -k_1[31a] - k_2[31a] - k_3[31a][46] \dots\dots\dots (1).$$

Donde: k_1 es la constante de ruptura de la ruta 1, k_2 es la constante de ruptura de la ruta 2 y k_3 es la constante de acoplamiento entre el radical difenil metilo 46 y el nitróxido tipo azabutano 31a, el signo negativo indica que el nitróxido desaparece con el tiempo.

Por otro lado, la concentración de 46 esta dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{d[46]}{dt} = k_1[31a] - k_3[31a][46] \quad \dots\dots\dots (2).$$

Si piensa que el radical difenil metilo 46 se va consumiendo conforme se va formando, se puede decir que no hay variación en la concentración de 46, y por lo tanto, se considera un estado estacionario en la concentración de este radical.

Entonces, de la ecuación 2 se tiene:

$$0 = k_1[31a] - k_3[31a][46] \quad \dots\dots\dots (3).$$

Si de la ecuación 3 despejamos la concentración del radical difenil metilo, tenemos:

$$[46] = \frac{k_1[31a]}{k_3[31a]} \quad \dots\dots\dots (4).$$

Ahora, la concentración del radical difenil metilo 46 sólo depende de la concentración de 31a, esta concentración se elimina por estar en el dividendo y en el divisor de la ecuación, por lo tanto tenemos:

$$[46] = \frac{k_1}{k_3} \quad \dots\dots\dots (5).$$

Sustituyendo la ecuación 5 en la ecuación 1, tenemos.

$$-\frac{d[31a]}{dt} = (-2k_1 - k_2)[31a] \quad \dots\dots\dots (6).$$

La suma de las constantes k_1 y k_2 da una nueva constante que se denomina constante de degradación observada, por lo que la ecuación 6 queda:

$$\frac{d[31a]}{dt} = (k_{obs})[31a] \dots\dots\dots (7).$$

Si la ecuación 7 la integramos obtenemos:

$$\text{Ln} \frac{[31a]_b}{[31a]_o} = k_{obs} \cdot t \dots\dots\dots (8).$$

Entonces si graficamos $\text{Ln} [31a]_o/[31a]_b$ contra el tiempo (t) la pendiente de la recta resultante nos daría la constante observada de descomposición (k_{obs}).

El análisis cinético anterior muestra que la cinética que se debiera esperar es de primer orden, por lo que la gráfica de la cinética de descomposición del nitróxido **31a** se debiera ajustar a una línea recta, como en el caso de TIPNO, y no ser una cinética compleja.

En la figura 20, que muestra los resultados de degradación del nitróxido tipo azabutano y de TIPNO graficados de acuerdo a una cinética de primer orden, se puede observar que hay un cambio en la rapidez de degradación. A 80 °C, la descomposición sigue una línea recta por 120 minutos, antes de cambiar la rapidez. A 100 y 120 °C sigue también una línea recta por 20 y 15 minutos respectivamente (pendiente a). Posteriormente, la descomposición se hace más lenta en todos los caso (pendiente b). Ambas pendientes se ajustan por separado a una línea recta, lo que se podría considerar como dos descomposiciones de primer orden independientes.

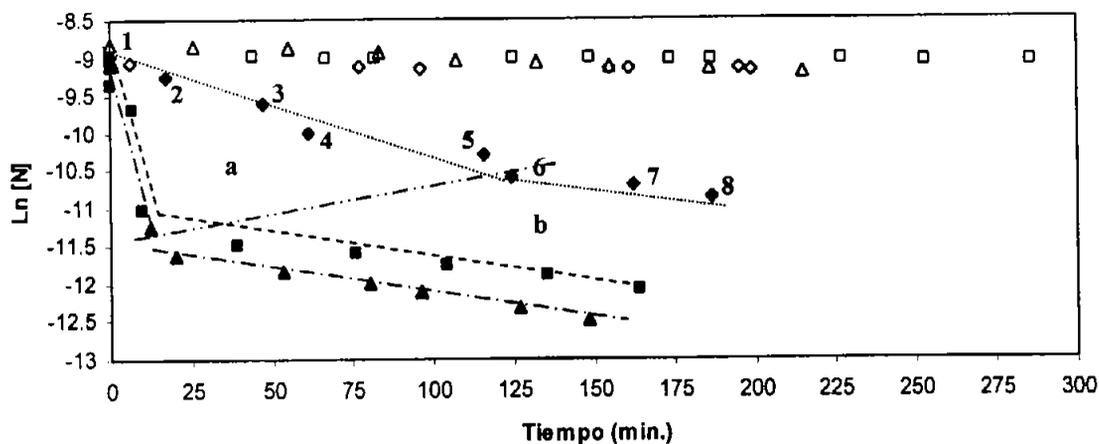


Figura 20. Análisis de la cinética de descomposición del nitróxido tipo azabutano **31a** a 80 (◆), 100 (■) y 120°C (▲) y de TIPNO 15 (◇ □ Δ) en *t*-butilbenceno en ausencia de aire. Los números indican el número de señal de EPR en la figura 21.

Por otro lado, en los espectros de EPR (figura 21), se pueden ver los tripletes característicos de los nitróxidos. El nitróxido tipo azabutano presenta constantes de acoplamiento del radical libre con nitrógeno ($A^N = 14.40$ G) y con el hidrógeno bencílico que está en posición α al nitrógeno ($A^H = 2.20$ G) [82]. El acoplamiento con el hidrógeno no se observa en las primeras señales del espectro (señales 1-4 del figura 21) debido a que el nitróxido está muy concentrado (Cuando se realizó un experimento a baja concentración, la constante de acoplamiento con el hidrógeno se pudo calcular perfectamente (figura 23)).

Cuando la muestra se calienta y la descomposición comienza, se observa que las señales van cambiando. La señal final observada en EPR corresponde a un nitróxido que tiene un hidrógeno α al nitrógeno; sin embargo, la constante de acoplamiento con el nitrógeno ($A^N = 14.20$ G), es diferente de la constante que presenta el nitróxido azabutano **31a** ($A^N = 14.40$ G). Aunque la diferencia es pequeña, se propuso que el nitróxido inicial es diferente al nitróxido final y que el cambio de la rapidez en la cinética de degradación, se puede atribuir a que la rapidez degradación del nuevo nitróxido es más lenta.

La estructura de este nuevo nitróxido no se pudo determinar, ya que éste se encuentra en muy baja concentración en la mezcla de productos y no se logró su aislamiento, sólo se pudo deducir que el nitróxido presenta un hidrógeno en un carbono α al nitrógeno, debido al acoplamiento que muestra el radical nitróxido con este hidrógeno en los espectros de EPR.

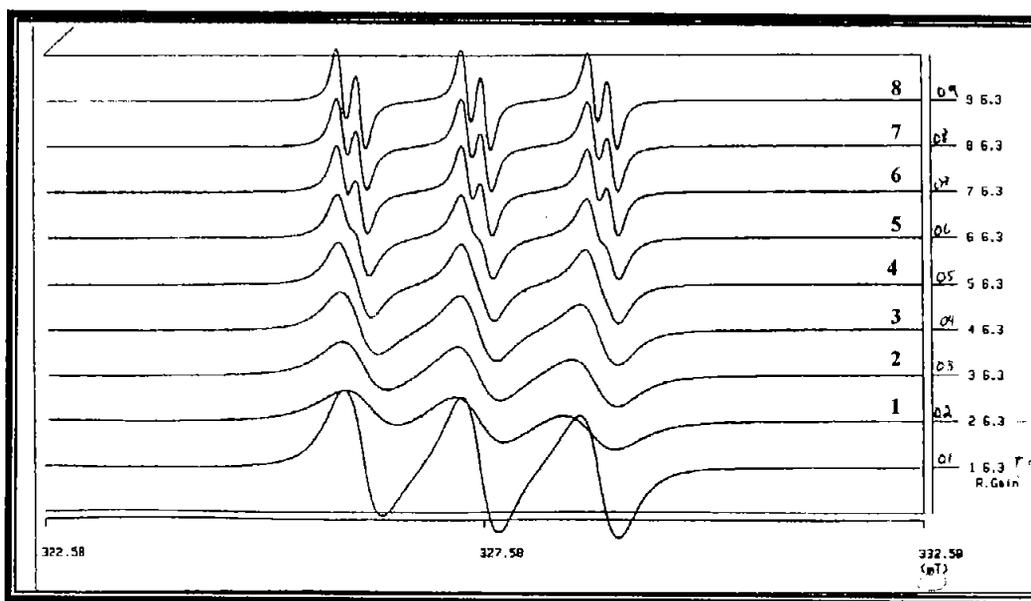


Figura 21. Señales de EPR tomadas a diferentes tiempos de reacción de degradación de nitróxido 31a a 80 °C a una concentración 3.93×10^{-2} M, los números de la derecha indican cada punto de la figura 20. La señal sin número está tomada a temperatura ambiente.

Para observar mejor el cambio en la constante de acoplamiento del radical nitróxido con el nitrógeno (A^N), se realizó un nuevo experimento de descomposición del nitróxido tipo azabutano monitoreado por EPR, utilizando una concentración de nitróxido cien veces menor que el experimento anterior, con el objeto de poder observar mejor la forma de las señales y poder observar el cambio en las constantes de acoplamiento durante el proceso de degradación.

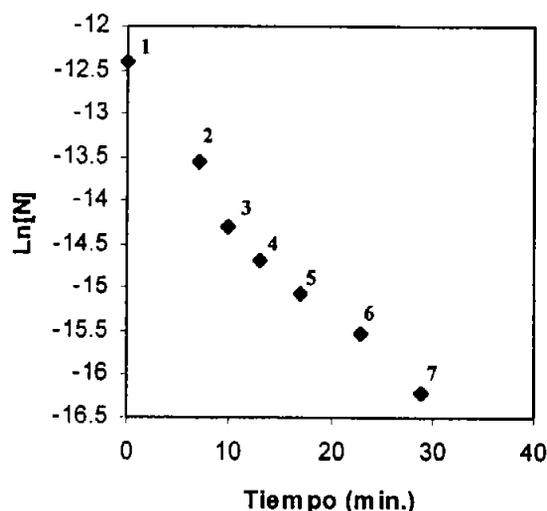


Figura 22. Cinética de descomposición del nitróxido 31a a una concentración 3.93×10^{-4} M en t-butil benceno a 120°C . Cada punto corresponde a una señal de la figura 23.

Para nuestra sorpresa, la señal del nitróxido 31a desaparece casi por completo después de 30 minutos, siguiendo una cinética de primer orden y conservando en todo momento la misma constante de acoplamiento A^N y A^H (Figura 23).

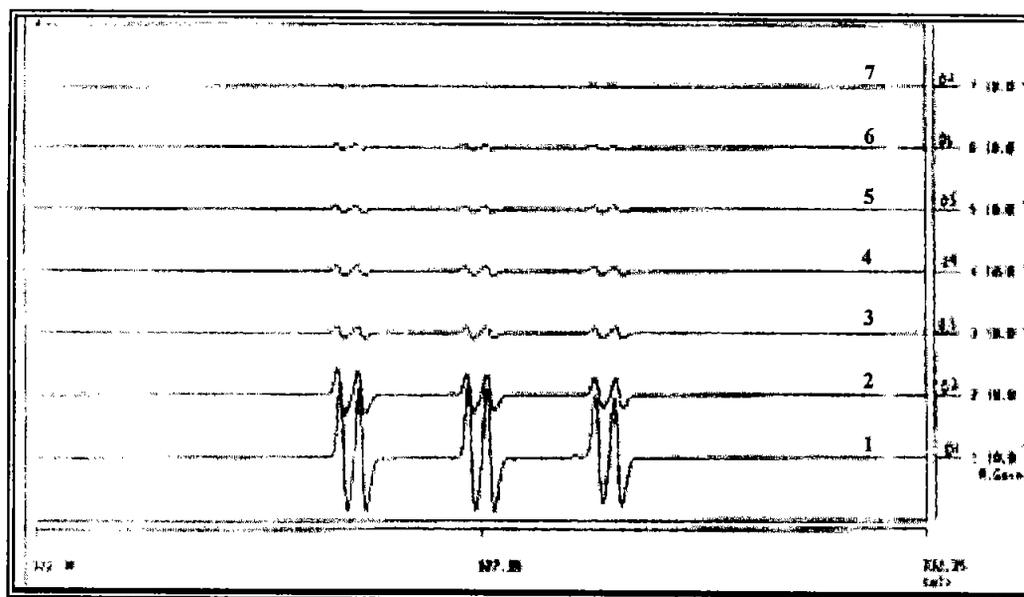


Figura 23. Señales de EPR tomadas a diferentes tiempos de reacción de degradación de nitróxido 31a a 120°C a una concentración 3.93×10^{-4} M. Los números de la derecha indican cada punto de la figura 22.

El cambio en la pendiente de la descomposición en el primer experimento, sugiere la formación de un nuevo nitróxido, producido por la interacción de los nitrosocompuestos formados y la gran cantidad de productos de descomposición. De los productos de degradación identificados, ninguno explica la formación de un nitróxido con un hidrógeno

α . Puede especularse, que el nitróxido tipo azabutano pudiera sufrir una fragmentación β y poder generar una nitrona, la cual en presencia de cualquier radical libre, generaría un nitróxido con un hidrógeno α .

Las constantes cinéticas de descomposición para el nitróxido tipo azabutano **31a**, TIPNO **15** y el nitróxido formado durante la reacción de degradación del nitróxido **31a** se muestran en la tabla 5.

Tabla 5: Constantes de degradación de diferentes nitróxidos ($k_{deg} \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) obtenidas por su degradación en t-butil benceno a diferentes temperaturas.

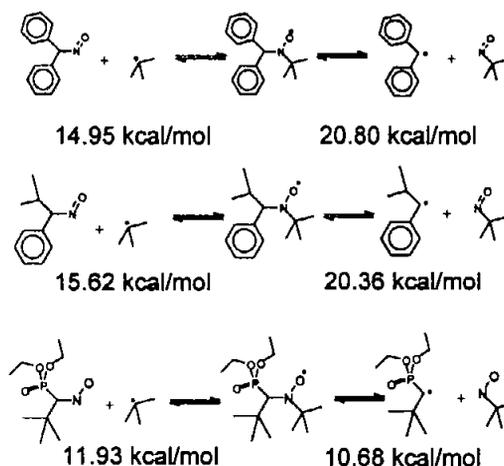
Nitróxido	80 °C	100 °C	120 °C
Azabutano 31a	19.5	143	217
TIPNO 15	0.5	0.83	3.16
Nuevo nitróxido.	7	7.83	11.3

La tabla 4 muestra que las constantes de disociación de TIPNO **15** son mucho menores que las constantes de descomposición del nitróxido tipo azabutano y del nuevo nitróxido formado. Comparando las constantes de disociación de estos dos últimos, el nuevo nitróxido es más estable que el nitróxido tipo azabutano.

Se ha discutido que el nitróxido tipo azabutano y TIPNO son muy semejantes y se esperaría que éstos se descompusieran con rapidez semejante. El esquema 22 muestra las energías de disociación homolítica del enlace C-N de diferentes nitróxidos, calculadas a partir de simulación molecular por métodos semiempíricos (PM3). En dicho esquema se puede observar que las energías de disociación del nitróxido tipo azabutano y de TIPNO son muy semejantes, mientras que la energía de DEPN está por debajo de las dos anteriores, lo que equivaldría a pensar que DEPN se descompone con mayor facilidad que TIPNO y el nitróxido **31a**. Sin embargo, la constante de degradación térmica de DEPN a

120 °C ($2.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) descrita por Lacroix-Desmazes [44] es muy semejante a la obtenida en este trabajo para TIPNO ($5.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) a la misma temperatura, a pesar de que ambos nitróxidos son muy diferentes (esquema 22).

Esquema 23



Tordo [58] ha propuesto que el volumen de los sustituyentes de un nitróxido juega un papel importante en su estabilidad. Un pequeño aumento en el tamaño de un grupo sustituyente unido al carbono α al nitrógeno del enlace N-O genera una disminución considerable en la energía de disociación del enlace C-N. Según Tordo, la estructura de DEPN es estable ya que su estructura no está lo suficientemente tensionada, debido a la posición y al tamaño del átomo de fósforo en la estructura del nitróxido. Por otro lado, también mencionó que la presencia de un metilo adicional en el grupo isopropilo de TIPNO (formando un grupo t-butilo) provoca que el nitróxido resultante esté más tensionado y como consecuencia sea más inestable y se descomponga más fácilmente que TIPNO.

Un ejemplo de esto se podría observar en el trabajo de Hawker y colaboradores [36], quienes sintetizaron una gran cantidad de nitróxidos con estructuras semejantes a TIPNO, de los cuales solo TIPNO y su derivado hidroxilado en uno de los carbonos del grupo t-

butilo fueron eficientes. Sin embargo, no discuten sobre la estabilidad de los nitróxidos y su efecto sobre el control de la polimerización.

En nuestro caso, el hecho de cambiar el grupo isopropilo del TIPNO 15 por un fenilo para obtener el nitróxido tipo azabutano **31a**, hizo que la estructura del nitróxido fuera muy inestable, en contra de lo esperado por los resultados de las energías de disociación del enlace C-N, obtenidos de simulación molecular (esquema 22), en los cuales no se muestra una diferencia tan grande.

Si se pensara que la diferencia entre las estabilidades de los dos nitróxidos se debiera al tamaño de los sustituyentes, se esperaría, con base a lo descrito por Tordo [58], que TIPNO fuera más inestable que el nitróxido tipo azabutano, ya que el radical isopropilo es más grande ($v = 0.76$) que el radical fenilo ($v = 0.57$) [83] y por lo tanto la estructura de TIPNO sería más tensionada que la del nitróxido tipo azabutano.

Algunos cálculos preliminares de simulación molecular (no son reportados en este trabajo) muestran que la energía del estado de transición de la degradación del nitróxido tipo azabutano es menor que la energía de TIPNO 15, lo que explicaría el hecho de que el nitróxido tipo azabutano se degrade más fácilmente que TIPNO. Sin embargo, las razones de la diferencia en la energía de algunos de los estados de transición no son claras.

Probablemente la menor energía de degradación del nitróxido tipo azabutano se deba a la formación de un radical difenil metilo, el cual pudiera ser más estable que el radical 1-fenil-2-metil propilo, obtenido por la degradación de TIPNO 15. Sin embargo, el cálculo de la entalpía de formación (H_f) mediante métodos semiempíricos muestra que energéticamente el radical difenil metilo ($H_f = 74.50$ Kcal/mol) es más inestable que el 1-fenil-2-metil propilo ($H_f = 30.8$ Kcal/mol).

Los resultados muestran que los factores estéricos son muy importantes en la estabilidad de los nitróxidos, sin embargo, debido a la incongruencia en los resultados, se propone realizar un estudio más detallado para investigar cuales son los factores que intervienen en la estabilidad de los nitróxidos.

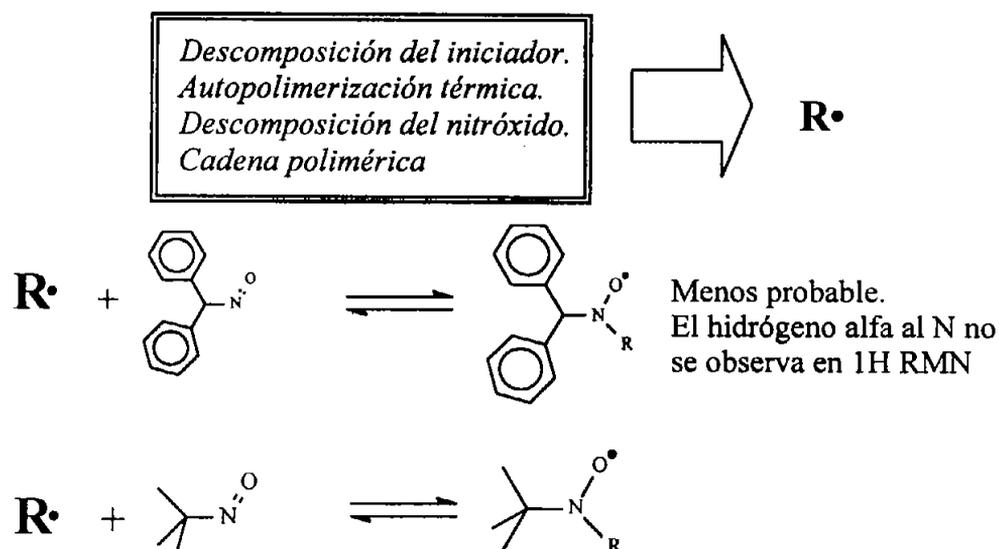
4.5 Efecto de la degradación del nitróxido sobre el control de polimerización.

Después de haber observado que los nitróxidos tipo azabutano controlan adecuadamente la polimerización “viviente” por radicales libres, sobre todo a 120 °C, surge la pregunta de cómo se lleva a cabo el control del proceso si éstos se descomponen en un intervalo de tiempo muy corto.

Jossuet y Catala [84] describieron un experimento en el que un nitróxido con grupos muy voluminosos puede degradarse, formando radicales libres y nitroso compuestos, sin que se pierda el control de la polimerización, y señalaron a un nitroso compuesto como una especie capaz de formar nuevos nitróxidos y continuar con la polimerización controlada. Zink y colaboradores [85] por su parte, describieron también que los nitroso compuestos pueden formar nitróxidos y alcoxi aminas por la reacción con radicales libres presentes en el medio.

En el caso de los nitróxidos tipo azabutano **31a**, dos de las especies químicas formadas durante la descomposición podrían intervenir en el control del proceso de polimerización: el difenil nitroso metano y el 2-metil-2-nitroso propano. Estos nitroso compuestos en presencia de radicales libres (generados por el iniciador, por autopolimerización térmica o por la misma descomposición del nitróxido) pueden generar diferentes radicales nitróxido [86], probablemente más estables que el azabutano, los cuales se encargarían de controlar el proceso de polimerización (esquema 23).

Esquema 24.



Los radicales t-butilo y difenil metilo generados por la degradación del nitróxido al principio del proceso de polimerización, podrían iniciar nuevas cadenas de polimerización que eventualmente podrían ser atrapadas por un nitrosocompuesto, y generar un nuevo nitróxido más estable que controlaría el proceso de polimerización. La falta de control que se observa al principio de las pruebas de polimerización podría ser provocada por la descomposición del nitróxido.

Para probar lo anterior, se realizó un experimento de polimerización bajo sistemas monocomponentes, utilizando una alcoxiamina derivada del nitróxido tipo azabutano a 120°C, y se comparó con otro experimento utilizando una alcoxiamina derivada de TIPNO 15. De esta manera la concentración de radicales producida por el rompimiento homolítico del enlace C-O de las alcoxiaminas sería igual a la concentración de radicales nitróxido, por lo cual, se tendría que observar buen control desde las primeras etapas de la polimerización en ambos casos.

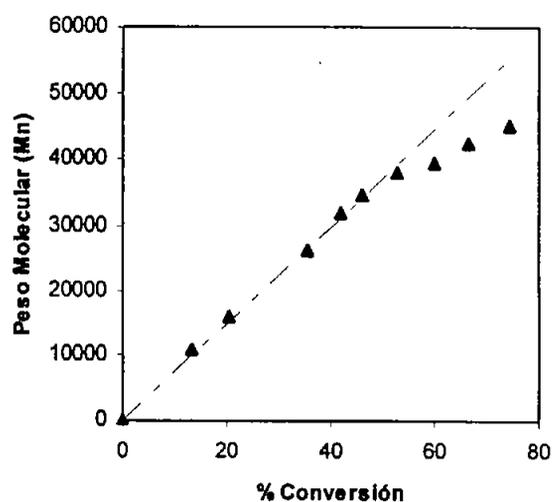
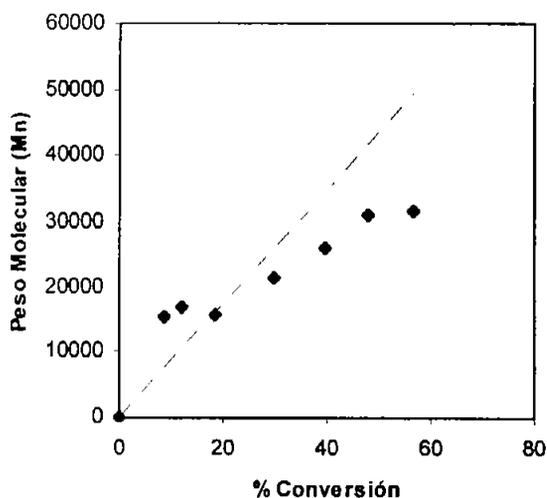


Figura 24. Evolución del peso molecular contra la conversión de un proceso de polimerización utilizando alcoxiamina derivada del nitróxido 31a como controlador. Peso molecular teórico (---).
 Figura 25. Evolución del peso molecular contra la conversión de un proceso de polimerización utilizando alcoxiamina derivada de TIPNO 15 como controlador. (---) Peso molecular teórico.

Los resultados obtenidos del experimento realizado con la alcoxiamina derivada del nitróxido tipo azabutano (figura 24) muestran que a bajas conversiones, hay pesos moleculares más grandes que los teóricamente esperados. Conforme la conversión aumenta, la desviación del peso molecular es más pequeña y posteriormente se hace menor en comparación al teórico esperado. Este fenómeno se relaciona con un exceso en la concentración de radicales al principio de la polimerización, los cuales podrían ser generados por autopolimerización térmica [44] y/o por la degradación del nitróxido. Cuando se compararon estos resultados con los obtenidos con la alcoxiamina derivada de TIPNO 15, el peso molecular obtenido experimentalmente (figura 25) correspondió al peso molecular teórico, por lo que en este caso no hay un exceso de radicales libres al comienzo de la polimerización.

Lo anterior podría explicar los resultados de los experimentos de polimerización bajo sistema bicomponentes, usando el nitróxido tipo azabutano 31a. Cuando este nitróxido se descompone mediante el mecanismo antes descrito, se generan en un periodo de 30

minutos una gran cantidad de radicales propagantes, junto con los generados por el iniciador convencional y la autopolimerización térmica. Al haber un exceso de radicales habrá también un exceso de cadenas poliméricas. Los radicales que no son atrapados por el nitróxido aún presente o por los nitrosocompuestos generados, crecerán de manera no controlada hasta acoplarse entre sí, para generar cadenas muertas con pesos moleculares más altos que los esperados. Conforme la conversión avanza, las cadenas que fueron atrapadas por el nitróxido continuarán creciendo de manera controlada hasta convertirse en cadenas más largas que las cadenas muertas. Al ser promediados los pesos moleculares al final del proceso, éstos se hacen menores a los esperados teóricamente. (Ver figuras 3, 5, 7 y 9).

Este fenómeno se acentúa más, cuando se intenta polimerizar acrilato de butilo bajo sistemas controlados. El exceso de radicales genera que las cadenas poliméricas no

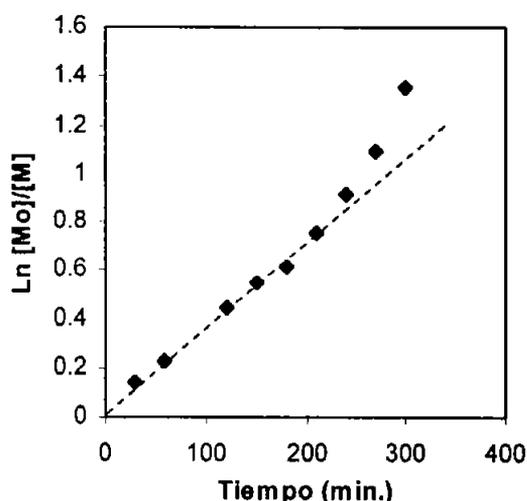


Figura 26. Cinética de polimerización de estireno bajo sistemas monocomponentes utilizando una alcoxiamina deriva de TIPNO 15 a 120°C.

controladas crezcan rápidamente (obteniendo pesos moleculares altos), debido a la alta constante de propagación del acrilato de butilo. Una vez que las cadenas no controladas se combinan entre sí, las cadenas que se acoplaron con nitróxido, continúan la polimerización de manera controlada, observándose el comportamiento que muestra la figura 14 (página 47).

En los experimentos anteriores se pudo observar que a pesar de que TIPNO también se degrada, el proceso no se comporta como cuando se utiliza el nitróxido tipo azabutano, sino que se observa que la rapidez de polimerización se incrementa al final del proceso (figura 26), lo que sugiere la formación de nuevos radicales libres, probablemente generados por la descomposición de TIPNO, los cuales acelerarían el proceso de polimerización. Por otro lado, el peso molecular se desvía al final de la polimerización. La presencia de un exceso de radicales libres debidos a la degradación del nitróxido, generaría nuevos sitios activos que iniciarían nuevas cadenas, las cuales podrían ser no controladas. El peso molecular de estas cadenas sería más pequeño que el de las cadenas controladas, por lo que al promediarse con el peso molecular de las cadenas iniciadas desde el principio, ocasionaría una disminución en el promedio general del peso molecular del polímero, como se observa en la figura 25.

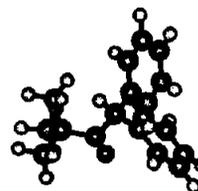
Por otro lado, Catala y colaboradores [87] han descrito que la rapidez de polimerización controlada por nitróxidos es independiente de la concentración de la alcoxiamina; sin embargo, Studer y colaboradores [88] mostraron que variando la concentración de la alcoxiamina se puede variar la rapidez de polimerización. Estos resultados contradicen los primeros estudios realizados por Catala y otros investigadores. Studer y colaboradores argumentaron que la rapidez de la polimerización utilizando controladores poco eficientes, como TEMPO, está gobernada por la autopolimerización térmica, por lo cual, aunque se ponga una cantidad muy grande de alcoxiamina, la rapidez de polimerización seguiría sin cambio. Sin embargo, cuando se utilizan nitróxidos más eficientes, como TIPNO, entonces la rapidez de polimerización es gobernada por la constante de disociación (k_d) de las alcoxiaminas, ya que ésta es mayor que la k_d de

TEMPO y por lo tanto, el rompimiento del enlace C-O se vería más favorecido que la autopolimerización térmica.

Los resultados obtenidos en este trabajo podrían indicar que esa diferencia en la rapidez de polimerización se podría deber a la degradación del nitróxido: TEMPO es un nitróxido muy estable que no se degrada a la temperatura típica de polimerización, mientras que TIPNO se degrada lentamente, produciendo constantemente radicales libres que potencialmente podrían iniciar una nueva cadena. Por lo tanto, al incrementar la concentración inicial de nitróxido, podría incrementar la rapidez de polimerización, debido a una mayor concentración de radicales libres generados por la degradación de nitróxido.



5.- PARTE EXPERIMENTAL.



Todos los reactivos de síntesis se obtuvieron de Aldrich. La sílica gel y la alúmina neutra utilizada para la cromatografía en columna se obtuvieron de Laboratorios Merk. Los benzaldehídos fueron destilados antes de usarlos para la síntesis. El THF utilizado en las reacciones de Grignard fue secado con sodio metálico y destilado antes de usarse. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C fueron realizados en un espectrómetro *Varian Unity 300*. Para caracterizar los nitroxidos se utilizó pentafluorofenil hidracina. La espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrómetro *Perkin Elmer 1605*. La espectrometría de masas se hizo un en espectrómetro *JEOL SX-102-A* introduciendo la muestra directamente, usando el método FAB+ con alcohol 3-nitrobencílico como matriz. La espectroscopia paramagnética del electrón (EPR) se llevó a cabo en un *JEOL-TE-300 EPR* a 100 kHz de modulación de campo, con un sistema de análisis de datos *ESPIRIT-382*. Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un cromatógrafo de líquidos equipado con un refractómetro Waters 410 y columnas de styragel HR3, HR4 y HR5 utilizando THF como eluyente.

Nitroxidos de tipo azabutano. Síntesis, relaciones estructura - reactividad y efectos sobre el control de la polimerización "vivalente" por radicales libres.

La modelación molecular se realizó con el programa Hyperchem (Hyperchem release 5), Hypercube Inc. 1115 NW 4th Street, Gainesville FL 32601, USA. Teléfono (352) 371-7744, Fax (352) 3662). El método de mecánica molecular (MM+) y los métodos semiempíricos AM1 y PM3 se utilizaron como los suministra Hypercube. Las geometrías moleculares fueron calculadas inicialmente con MM+ y luego con los métodos semiempíricos AM1 y PM3 a un límite de convergencia de 0.01.

5.1 Síntesis de iminas.

5.1.1 Procedimiento general para la síntesis de iminas [55]. *t*-butilamina recién destilada (1 eq) y benzaldehído o un benzaldehído sustituido (1 eq) se hicieron reaccionar en presencia de sulfato de sodio, durante 8 hrs en un matraz de bola con agitación a temperatura ambiente. Después de este tiempo se adicionó éter, el sulfato de sodio se filtró y el producto crudo se destiló para obtener *t*-butil fenil imina pura. Las constantes físicas y espectroscópicas de los productos obtenidos se describen a continuación.

***t*-Butil-fenil imina (36a).** Líquido incoloro. A partir de 15 g. (200 mmol) de *t*-butilamina, 22,3 g. (200mmol) de benzaldehído y 30 g, (200 mmol) de sulfato de sodio. P.e 46 °C / 4 mmHg. Rendimiento 87%. FT-IR (película) cm^{-1} : 3062, 2968, 1642, 1451, 1202, 1072 y 754. $^1\text{H NMR}$ (90 MHz CDCl_3) δ : 1.3 (s, 9H, *t*-but.), 7.4 (m, 3H, arom.), 7.8 (m, 2H, arom.) y 8.3 (s 1H N=C-H).

***t*-Butil-(4-cloro)-fenil imina (36b).** Líquido incoloro. A partir de 0.94 g. (12.81 mmol) de *t*-butilamina y 1.5 g. (10.67 mmol) de 4-clorobenzaldehído. Rendimiento 85%. FT-IR (película) cm^{-1} : 2967, 1642, 1593, 1488, 1359, 1202, 1084 y 821. $^1\text{H NMR}$ (90 MHz CDCl_3) δ : 1.28 (s, 9H, *t*-but.), 7.3 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.), 7.7 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.) y 8.2 (s 1H N=C-H).

t-Butil-(4-metoxi)-fenil imina (36c). Líquido incoloro. A partir de 6.01g. (82.19 mmol) de t-butilamina y 11.19 g. (82.19 mmol) de *p*-anisaldehído. Rendimiento 80%. FT-IR (película) cm^{-1} : 2966, 2836, 1640, 1250, 1034 y 831. $^1\text{H NMR}$ (90 MHz CDCl_3) δ : 1.24 (s, 9H, t-but.), 3.8 (s, 3H, O-Me), 6.9 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.), 7.75 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.), y 8.25 (s, 1H, N=C-H).

5.2 Síntesis de aminas secundarias.

5.2.1 Procedimiento general para la reducción de t-butil fenil iminas a aminas.

De acuerdo al procedimiento de Walter [66], en un matraz provisto con agitador y condensador, se colocó una solución de 5 – 10% de t-butil fenil imina (1 eq) en metanol, posteriormente se adicionaron lentamente 0.5 eq de borohidruro de sodio. Una vez que la adición se completó, la mezcla se mantuvo en reflujo por 30 minutos más. Después de este tiempo se adicionó agua fría a la mezcla de reacción manteniéndose con agitación. El metanol se evaporó en un rotavapor y la fase acuosa se extrajo con éter, la parte etérea se secó con sulfato de sodio y posteriormente se evaporó el solvente. Las aminas obtenidas se utilizaron sin purificar y fueron las siguientes:

t-Butil-bencil amina (37a). Líquido incoloro. A partir de 8.37 g. (51.9 mmol) de t-butilfenil imina y 0.49 g. (13 mmol) de NaBH_4 . Rendimiento 84%. Líquido incoloro. P.eb. 80 °C/5mmHg. FT-IR (película) cm^{-1} : 3308, 3027, 2963, 1494, 1452, 1362, 1230, 1217, 1026, 731 y 606. $^1\text{H NMR}$ (90 MHz CDCl_3) δ : 1.2 (s 9H t-but.), 3.75 (s 2H N-C-H), 4.65 (s, 1H, N-H) y 7.25 (m, 5H, arom.).

t-Butil-4-cloro-bencil amina (37b). Líquido incoloro. A partir de 1.64 g. (8.38 mmol) de t-butil (4-cloro) fenil imina y 0.095 g (2.5mmol) de NaBH_4 . Rendimiento 85% Líquido incoloro. P.eb. 74°/2mm Hg.. FT-IR (película) cm^{-1} : 2965, 2868, 1491, 1364,

1216, 1092, 1015 y 808. $^1\text{H NMR}$ (90 MHz CDCl_3) δ : 1.15 (s 9H t-but.), 3.68 (s 2H N-C-H), 4.66 (s 1H N-H), 7.3 (s 4H arom.).

t-Butil-4-metoxi-bencil amina (37c). Líquido incoloro. A partir de 4.2g. (22 mmol) de t-butil (4-metoxi)-fenil imina y 0.21 g (5.5 mmol) de NaBH_4 . Rendimiento 82%. Líquido incoloro. P.eb. $71\text{ }^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$. FT-IR (película) cm^{-1} : 2961, 2833, 1613, 1512, 1245, 1172, 1037, 822 y 734. $^1\text{H NMR}$ (90 MHz CDCl_3) δ : 1.2 (s 9H t-but.), 3.7 (s 2H N-C-H), 3.8 (s 3H O-Me), 4.5 (s 1H N-H) 6.8 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.) y 7.25 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.).

5.3 Síntesis de nitronas.

5.3.1 Procedimiento general para la síntesis de t-butil fenil nitronas.

(Modificación del método de Murahashi [71]). En un matraz equipado con agitador magnético se colocó la t-butil-bencil amina (5 eq 338 mmol) y $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.2 eq 12.16 mmol) en metanol. A la mezcla se adicionó gota a gota 15 eq de una solución de peróxido de hidrógeno al 30% manteniendo el matraz con enfriamiento. Después de la adición se mantuvo la mezcla en agitación por tres horas a temperatura ambiente. El metanol se evaporó del medio y se adicionó diclorometano, la solución se lavó dos veces con salmuera y se secó con sulfato de sodio. Después de la evaporación del diclorometano, la nitrona se purificó por cromatografía en columna usando alúmina neutra y una solución 97/3 de hexano/acetato de etilo como eluyente. Las t-butil fenil nitronas se obtuvieron puras después de recrystalizarlas en hexano.

t-Butil-fenil nitrona (35a). Cristales blancos. A partir de 1.5 g. (8.47 mmol) de t-butil bencil amina, 0.1 g. (0.304 mmol) de tungstato de sodio dihidratado y 2.6 ml. (23.8 mmol) de peróxido de hidrógeno al 30%. Rendimiento 89%. P.f. $73-74\text{ }^\circ\text{C}$. IR (KBr

pastilla) cm^{-1} : 3081, 2972, 1579, 1444, 1365, 1193, 1117, 759 y 696. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3) δ : 1.62 (s 9H t-but.), 7.54 (s 1H N=C-H), 7.4 (m, 3H, arom.) y 8.29 (m, 2H, arom.).

t-Butil-(4-clorofenil) nitrona (35b). Cristales blancos. A partir de 1.79 g. (8.47 mmol) de t-butil-(4-cloro)-bencil amina, 0.1 g. (0.304 mmol) de tungstato de sodio dihidratado y 2.6 ml. (23.8 mmol) de peróxido de hidrógeno al 30%. Rendimiento 92%. P.f. 70-72 °C. IR (KBr pastilla) cm^{-1} : 3071, 2975, 1548, 1454, 1361, 1126, 830 y 507. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3) δ : 1.6 (s 9H t-but.), 7.33 (s 1H N=C-H), 7.5 (d, 2H, $J=7.5$ Hz, arom.) y 8.25 (d, 2H, $J=7.5$ Hz arom.)

t-butil-(4-metoxifenil) nitrona (35c). Cristales blancos. A partir de 4 g. (20.7 mmol) de t-butil-(4-metoxi)-bencil amina, 0.27 g. (0.823 mmol) de tungstato de sodio dihidratado y 7.04 ml. (62.1 mmol) de peróxido de hidrógeno al 30%. Rendimiento 80%. P.f. 80-82. IR (KBr pastilla) cm^{-1} : 2975, 2837, 1603, 1562, 1463, 1361, 1170, 1121, 1030, 841 y 530. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3) δ : 1.6 (s 9H t-but.), 3.83 (s 3H O-Me), 6.9 (d, 2H $J=9$ Hz, arom.), 7.46 (s, 1H, N=C-H) y 8.2 (d, 2H, $J=9$ Hz, arom.).

5.3.2 Procedimiento general para la síntesis de t-butil fenil nitronas por medio de un método análogo descrito por Hawker [38]. En un matraz de bola se colocaron 1.65 g (16 mmol) de 2-metil-2-nitro propano y una solución de 0.68 g (12.71 mmol) de cloruro de amonio en 25.5 ml. de agua. La mezcla se enfrió hasta una temperatura de 10 °C utilizando un baño de hielo. A la mezcla fría se le adicionó lentamente 2.8 gr de zinc en polvo cuidando que la temperatura se mantuviera entre 10 y 20 °C. Una vez terminada la adición, la reacción se mantuvo con agitación a una temperatura de 0 °C por una hora y luego a temperatura ambiente por treinta minutos. La mezcla se filtró y el sólido obtenido se lavó

con 20 ml de agua caliente (70 °C). Las aguas filtradas y de lavado se juntaron, se colocaron en un matraz de bola y se adicionaron 16 mmol de benzaldehído o benzaldehído sustituido con cloro. La reacción se mantuvo con agitación por ocho horas, y luego se calentó a 75 °C por una hora. La solución se extrajo tres veces con 20 ml de acetato de etilo, la fase orgánica se separó y se secó con sulfato de sodio. Después de la evaporación del acetato de etilo, la nitrona se purificó por cromatografía en columna usando alúmina neutra y una solución 97/3 de hexano/acetato de etilo como eluyente. Las t-butil fenil nitronas se obtuvieron puras después de recristalizarlas en hexano.

Se obtuvieron la t-butil fenil nitrona **35a** y la t-butil-4-clorofenil nitrona **35b** en 30 y 40 % de rendimiento respectivamente. Las nitronas obtenidas presentaron las mismas propiedades físicas y espectroscópicas del método anterior

5.3.3 Procedimiento para la síntesis del 2-metil-2 nitro propano de acuerdo al método descrito por Stowell [72]. Se colocaron en un matraz de bola 19 g (260 mmol) de t-butilamina, 2.1 g (6.36 mmol) de tungstato de sodio dihidratado y 13.2 ml de agua. El matraz se colocó en un baño de hielo y se adicionó lentamente 134 g (827 mmol) de una solución de peróxido de hidrógeno al 21 %. Durante la adición de los primeros 55 ml de la solución de peróxido, la temperatura se controló entre 15 y 25 °C. Después de esta primera adición se adicionó a la mezcla de reacción 53 ml de metanol. Se continuó con la adición del resto de la solución de peróxido manteniendo la temperatura entre 25 y 35 °C. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo con agitación por una hora y luego se dejó reposar hasta la formación de dos fases. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo tres veces con 30 ml de éter y la fase etérea se unió con la fase orgánica separada anteriormente. La solución etérea se secó con sulfato de sodio y posteriormente se evaporó

el éter para obtener el 2-metil-2-nitropropano crudo. El nitro compuesto se purificó mediante destilación (pf = 115 °C) obteniéndose 9 g (rendimiento 45%). FT-IR cm^{-1} : 1540, 1348.

5.4 Síntesis de nitróxidos tipo azabutano.

Procedimiento general para la síntesis de los radicales t-butil-difenil azabutano.

En un matraz seco de tres bocas provisto con un refrigerante y atmósfera de nitrógeno, se colocaron Magnesio (1 eq.) y una pequeña cantidad de yodo. Se adicionó una solución de bromobenceno (1 eq) 0.2 M en THF seco y se mantuvo con agitación hasta que el magnesio desapareció, obteniéndose así el bromuro de fenil magnesio.

El reactivo de Grignard obtenido, se adicionó gota a gota a través de una aguja de dos puntas a una solución de t-butil fenil nitrona (o nitronas sustituidas) (0.33 eq. 2M) en THF seco. La mezcla de reacción se dejó en agitación por dos horas después de finalizada la adición. La suspensión obtenida se colocó en enfriamiento con hielo y se adicionó 30 ml. de una solución saturada de cloruro de amonio manteniendo la temperatura abajo de 30 °C. La mezcla de reacción se extrajo con éter, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio y posteriormente se evaporó el disolvente para obtener la correspondiente hidroxilamina.

La hidroxilamina obtenida se disolvió en 10 ml de metanol y se mezcló con 1 ml de hidróxido de amonio y 0.003 eq de acetato de cobre como catalizador, disuelto en 10 ml de agua. A la mezcla se le burbujeo aire hasta que la solución amarilla se tornó a verde oscuro y el nitróxido obtenido precipitó en forma de cristales amarillos. Los cristales de nitróxido se filtraron y se lavaron con agua quitando el exceso de hidróxido de amonio y acetato de cobre, se dejaron secar y se les realizó las pruebas de caracterización correspondientes.

N-oxido de 3,3-dimetil-1,1-difenil-2-azabutano (31a). Cristales amarillos. A partir de 12.71 g (80.95 mmol) de bromobenceno y 4.78 g (27 mmol) de t-butil fenil nitrona. Rendimiento 80%. p.f 95-96 °C. FT-IR (KBr pastilla) cm^{-1} : 3025, 2976, 1596, 1494, 1366, 1194, 743, 699, 574. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3 , en presencia de pentafluorofenil hidracina). δ : 1.1a5 (s 9H t-but.), 5.25 (s 1H N-C-H), 7.3 (m 5H arom.) y 7.55 (m, 5H, arom.). ^{13}C NMR (75.5 MHz CDCl_3 , en presencia de pentafluorofenil hidracina). δ : (142.90, 129.19, 128.05, 126.72, 69.09, 59.97, 26.99). MS m / z (dimero): 507 (M^+ ,2), 254(20), 198 (35), 167 (100).

N-Oxido de 3,3-dimetil-1-fenil-1-(4-clorofenil)-2-azabutano (31b). Cristales amarillos. A partir de 8.90 g (56.69 mmol) de bromobenceno y 4 g. (18.91 mmol) de t-butil-(4-clorofenil)-nitrona. Rendimiento 85%. P.f. 97-98 °C. FT-IR: (KBr pastilla) cm^{-1} : 3025, 2979, 1599, 1490, 1366, 1190, 749, 701, 574. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3 , en presencia de pentafluorofenil hidracina). δ : 1.05 (s 9H t-but.), 5.15 (s 1H N-C-H) and 7.3 (m 9H arom.). ^{13}C NMR (75.5 MHz CDCl_3 en presencia de pentafluorofenil hidracina). δ : (142.36, 141.47, 132.51, 130.57, 129.10, 128.15, 126.93, 68.23, 59.99, 26.98). MS m / z (dimero): 578(M^+ ,1), 288(10), 232(5), 201(100).

N-oxido de 3,3 dimetil -1-fenil-1-(4-metoxi-fenil)-2-azabutano (31c). Cristales amarillos. A partir de 5.91 g (37.64 mmol) de bromobenceno y 2.6 g (12.56 mmol) de t-butil (4-metoxifenil) nitrona. Rendimiento 83%. % p.f. 92-93 °C. FT-IR (KBr pastilla) cm^{-1} : 3063, 2975, 1610, 1511, 1367, 1244, 1179, 817, 693. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3 , en presencia de pentafluorofenil hidracina). δ : 1.1 (s 9H t-but.), 3.8 (s 3H O-Me), 5.15 (s 1H N-C-H), 7.15 (dd 4H arom.) and 7.35 (m 5H arom.). ^{13}C NMR (75.5 MHz CDCl_3 , en presencia de pentafluorofenil hidracina). δ : (158.42, 143.37, 134.71, 130.44, 128.94,

128.00, 126.57, 113.39, 68.27, 59.84, 55.12, 26.99). MS m / z (nitroxido enlazado al fragmento más estable): 481(M+,1), 285(1), 228(2), 197(100).

5.5 Estudios de polimerización usando nitroxidos tipo difenil azabutano.

Polimerización de estireno. En un matraz de 100 ml. se colocaron 45.3g (435 mmol) de estireno, 0.453 g (1.78 mmol) de t-butil difenil azabutano y 0.286 g (1.18 mmol) de BPO o 0.16 g (0.99 mmol) de AIBN. De la solución anterior se tomaron diez porciones de 5 ml. y se colocaron en igual número de viales (23 x 75 mm, 20 ml.), que se taparon y se burbujeo nitrógeno en la mezcla de reacción por dos minutos a través de dos agujas. Los viales se colocaron en un baño de aceite a 120 °C. Cada determinado tiempo se tomó un vial y se enfrió con agua fría para detener la polimerización. Se tomó una muestra de 1 g. del contenido del vial y se colocó en una charola de aluminio a la cual se adicionaron 3 gotas de una solución de hidroquinona al 1%, se dejó evaporar el estireno residual a presión atmosférica y se determinó el porcentaje de conversión. Las muestras se analizaron a través de cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar el peso molecular y la polidispersidad.

Estudios sobre el efecto de la concentración de nitroxido en la polimerización. Se prepararon mezclas de 36.23 g. (348 mmol) de estireno, 0.3623 g., (1.43 mmol), t-butil fenil azabutano. Se colocó en cada una de las mezclas diferente cantidad de AIBN obteniéndose diferentes relaciones entre la concentración de nitroxido y la del iniciador. Para una relación ($[Nitróxido (N)]/[Iniciador (I)] = 1.5$, se colocaron 0.1562 g (0.95 mmol), para $[N]/[I] = 1.65$, se colocaron 0.1421 g (0.86 mmol), para $[N]/[I] = 1.7$, se colocaron 0.1379 g (0.84 mmol) y para $[N]/[I] = 1.75$, se colocaron 0.1340 g (0.82 mmol). Cada mezcla se dividió en diez viales (23 x 75 mm, 20 ml.). A la mezcla de reacción de

Nitroxidos de tipo azabutano. Síntesis, relaciones estructura - reactividad y efectos sobre el control de la polimerización "viviente" por radicales libres.

cada vial se le burbujeo nitrógeno durante dos minutos a través de dos agujas y se calentaron en un baño de aceite a 100 °C. Cada determinado tiempo se tomó un vial de cada mezcla y se enfrió con agua fría para detener la polimerización, se tomó una muestra de 1 g. del contenido del vial y se colocó en una charola de aluminio a la cual se adicionaron 3 gotas de una solución de hidroquinona al 1%, se dejó evaporar el estireno residual a presión atmosférica y se determinó el porcentaje de conversión. Las muestras se analizaron a través de cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar el peso molecular y la polidispersidad.

Polimerización de acrilato de butilo. En un matraz de 100 ml. se colocaron (44.7g (50ml.), 349 mmol) de acrilato de butilo, (0.89 g, 3.5 mmol) de t-butil difenil azabutano y (0.29g, 1.75 mmol) de AIBN. Se colocaron diez porciones de 5 ml. en igual número de viales (23 x 75 mm, 20ml.), los cuales se taparon y a sus respectivas mezclas de reacción se les burbujeó nitrógeno por dos minutos a través de dos agujas. Los viales se colocaron en un baño de aceite a 120 °C. Cada determinado tiempo se tomó un vial y se enfrió con agua fría para detener la polimerización, se tomó una muestra de 1 g. del contenido del vial y se colocó en una charola de aluminio a la cual se adicionaron 3 gotas de una solución de hidroquinona al 1%, se dejó evaporar el acrilato butilo residual a presión atmosférica obteniéndose un producto viscoso, se determinó el porcentaje de conversión y las muestras se analizaron a través de cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar el peso molecular y la polidispersidad.

Síntesis de copolímeros de estireno y acrilato de butilo. Se prepararon diez muestras de 5 ml de una mezcla de diferentes relaciones molares de estireno y(U acrilato de butilo, 4.47 mg (0.027 mmol) de AIBN y 12.47 mg (0.049 mmol) de t-butil fenil azabutano

en diez viales (23 x 75 mm, 20 ml.). Se burbujeó nitrógeno a través de dos agujas durante dos minutos para cada vial y se colocaron en un baño de aceite a 120 °C, durante 5 horas. Después de este tiempo los viales se enfriaron para detener la polimerización. De cada vial se tomó una muestra de 1 g y se colocó en una charola de aluminio a la cual se adicionaron 3 gotas de una solución de hidroquinona al 1%, se dejó evaporar el monómero residual a presión atmosférica y se determinó el porcentaje de conversión. El polímero se purificó por precipitación en metanol y las muestras se analizaron a través de cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar el peso molecular y la polidispersidad.

5.6 Degradación de nitróxidos.

Procedimiento de degradación de los nitróxidos tipo azabutanos en t-butilbenceno. En un matraz redondo de 100 ml. se colocó 1 gr (3.93 mmol) de nitróxido tipo azabutano **31a** o 1 g (4.54 mmol) de TIPNO **15** en 10 ml de t-butil benceno y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 80, 100 y 120 °C, durante tres horas. Después de transcurrido el tiempo, se separó el t-butilbenceno por medio de destilación al vacío (50 °C a 10 mmHg). La mezcla de productos obtenidos se separó por cromatografía de columna y los compuestos se identificaron por diferentes técnicas espectroscópicas (ver la sección de discusión de resultados).

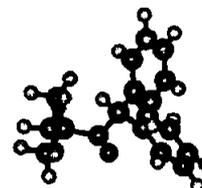
Rapidez de degradación de nitróxidos en t-butil benceno. Se colocó 0.05 g (0.19 mmol) de nitróxido tipo azabutano **31a** o 0.05 g (0.23 mmol) de TIPNO **15** en 1 ml de t-butil benceno, se tomó una muestra de aproximadamente 0.1 ml y se colocó en un tubo de cuarzo para resonancia, al cual se le burbujeó nitrógeno durante dos minutos. El tubo se introdujo en un espectrómetro de EPR y se calentó a la temperatura deseada (80, 100 y 120

°C) para su degradación. Cada determinado tiempo se tomó lectura de la señal remanente del nitróxido y los resultados se graficaron contra el tiempo.

Rapidez de degradación de nitróxidos en tolueno. Se colocó 0.05 g (0.19 mmol) de nitróxido tipo azabutano **31a**, **31b** o **31c**, se tomó una muestra de aproximadamente 0.1 ml y se colocó en un tubo de resonancia de cuarzo. El tubo se introdujo en un espectrómetro de EPR y se calentó a la temperatura deseada (60, 80 y 100 °C) para su degradación. Cada determinado tiempo se tomó lectura de la señal remanente del nitróxido y los resultados se graficaron contra el tiempo.



6.- CONCLUSIONES.



Después del estudio sobre la aplicación de nitroxidos tipo azabutanos como controladores en polimerización "viviente" por radicales libres, se puede concluir que:

- 1.- Se logró la síntesis del N-oxido de 3,3-dimetil-1,1- difenil-2-azabutano **9a** y dos derivados sustituidos con cloro **9b** y metóxido **9c** en la posición *para* de uno de los anillos aromáticos, a través de la adición del bromuro de fenil magnesio a las nitronas sustituidas y no sustituida.
- 2.- Los nitroxidos sintetizados controlan adecuadamente la polimerización de estireno. Cuando se utiliza una relación $[\text{nitroxido}]/[\text{iniciador}] = 1.8$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1.75 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, el avance de la reacción es lineal y la polidispersidad es baja (≈ 1.2).
- 3.- Una ligera variación en la relación $[\text{nitroxido}]/[\text{iniciador}]$ afecta considerablemente el control de la polimerización de estireno. Cuando hay una mayor concentración de iniciador con respecto al nitroxido, hay una falta de control al principio del proceso. Si la concentración de nitroxido es mayor que la del iniciador, se produce un periodo de inducción, cuya duración depende de la cantidad de nitroxido en exceso y de la temperatura del sistema.

-
- 4.- Los experimentos realizados con acrilato de butilo como monómero, mostraron una falta de control cuando se utilizó una relación $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 1.5$ y un control moderado cuando se utilizó una relación $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}] = 2.0$.
- 5.- Se pudo observar un mejor control cuando se sintetizaron copolímeros mezclando acrilato de butilo y estireno en diferentes relaciones, pudiendo obtener índices de polidispersidad entre 1.2 y 1.4. A mayor concentración de acrilato de butilo la rapidez de la polimerización disminuye y de acuerdo a los resultados observados a través de $^1\text{H RMN}$, se observa que el estireno reacciona en mayor proporción que el acrilato de butilo.
- 6.- A pesar de que los nitróxidos tipo azabutano controlan adecuadamente un proceso de polimerización utilizando relaciones $[\text{nitróxido}]/[\text{iniciador}]$ adecuadas, se observó que estos nitróxidos se descomponen rápidamente a temperaturas típicas de polimerización ($120\text{ }^\circ\text{C}$).
- 7.- Experimentos cinéticos de la degradación de los nitróxidos tipo azabutanos (3.93×10^{-2} M) mostraron en un principio una cinética de degradación compleja. Con un estudio cinético a concentraciones bajas (3.93×10^{-4} M) se pudo mostrar que el nitróxido se descompone rápidamente, siguiendo una cinética de primer orden. Los resultados iniciales pueden explicarse por la formación de nuevos nitróxidos formados por la interacción de los productos de degradación.
- 8.- A pesar de la semejanza en las estructuras del nitróxido tipo difenil azabutano 31 estudiado con TIPNO 15, éste último es más estable térmicamente.
- 9.- Después de aislar e identificar los productos más abundantes de degradación de ambos nitróxidos, se propuso que el mecanismo principal de degradación de los nitróxidos es una fragmentación α , formándose dos diferentes radicales libres y dos diferentes nitroso compuestos.
-

10.- A pesar de la degradación del nitróxido tipo azabutano, el control sobre el proceso de polimerización no se pierde. La presencia de los nitroso compuestos puede explicar dicho comportamiento, ya que éstos pueden reaccionar con cualquier radical libre para formar un nuevo nitróxido que se encargaría del control de la polimerización.

11.- Los cálculos de simulación molecular por medio de métodos semiempíricos muestran una relación directa entre la energía de disociación del enlace C-O de una determinada alcoxiamina y la constante de disociación (k_d) obtenida experimentalmente por algunos autores, con lo cual se puede predecir el comportamiento de cualquier nitróxido con solo calcular la energía de disociación de dicho enlace.

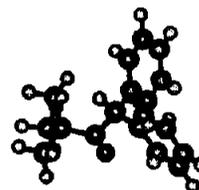
Líneas de investigación que quedarían abiertas.

Después de realizar este trabajo, nos podemos hacer aun las siguientes preguntas:

- ¿Se pueden obtener copolímeros en bloque con un buen grado de control, cuando se utilizan nitróxidos térmicamente inestables? ¿Afectará la estabilidad del nitróxido para lograr sintetizar polímeros controlados de alto peso molecular? ¿De que manera?
- ¿Que factores intervienen en la estabilidad del nitróxido? ¿La estabilidad de los productos de degradación? ¿La energía de transición entre el nitróxido y sus productos de degradación? ¿La estructura del nitróxido adopta una conformación especial dependiendo de los grupos sustituyentes? y si es así... ¿de que depende?
- El incremento de la rapidez de polimerización ocasionada por el incremento de la concentración de alcoxiamina ¿Podría deberse a la degradación térmica de los nitróxidos, al generar radicales libres que incrementarían la rapidez de polimerización?



BIBLIOGRAFÍA.



1. - a) Webster, O. W. *Science*, **1991**, 251, 887. b) Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- 2.- Odian George. Principles of polymerization. Third edition. Ed. John Wiley and sons. Inc. U.S.A. **1991**. pp 205-206.
- 3.- Colombani, D. *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, 1649 – 1720.
- 4.- Rodríguez Ferdinand. Principios de sistemas de polímeros. Segunda edición. Ed. El Manual Moderno. **1984**. pp 131-133.
- 5.- Fukuda, T.; Goto, A. Controlled / Living radical polymerization: progress in ATRP, NMP and RAFT . Matyjaszewsky K. Ed.; ACS Symp. Ser. **2000**, 768, pp - 27.
- 6.- Souaille, M.; Fischer, H. *Macromolecules*, **2000**, 33, 7378 – 7394.
- 7.- Hawker, C. J.; Bosman, A.W.; Harth E. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661 – 3688.
- 8.- a) Bosman, A. W.; Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. *Polym. Matter. Sci. Eng.*, **2001**, 84, 376. b) Li, I. Q.; Howell, B. A.; Dineen, M. T.; Kastl P. E.; Lyons J. W.; Meunier D. M.; Smith, P. B.; Priddy D. B. *Macromolecules*, **1997**, 30, 5195 -5199.

- 9.- Hawker, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1456.
- 10.- Hawker C. J.; Fréchet, J. M. J.; Grubs, R. B.; Dao; J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10763 - 10764.
- 11.- Turro, N. J.; Lem, G. Zavarine, I. S. *Macromolecules*, **2000**, 33, 9782 – 9785.
- 12.- Percec, V.; Tirrel, D. A. *J. Polym. Sci., Polym Chem.*, **2000**, 38, 1705.
- 13.- Ferington, T. E.; Tobolsky, A. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 4510 - 4512.
- 14.- Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1982**, 3, 127-132. Otsu, T. *J. Polym. Sci., Polym Chem.* **2000**, 38, 2121.
- 15.- Druliner, J. D. *Macromolecules*, **1991**, 24, 6079 - 6082.
- 16.- León-Saenz, E. D.; Morales, G.; Guerrero-Santos, R.; Gnanou Y. *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 74 - 83.
- 17.- Yamada, B.; Nobukane, Y.; Miura, Y. *Polym. Bull.*, **1998**, 41, 539 – 544.
- 18.- Steenbock, M.; Klapper, M.; Mullen, K. *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 763-764.
- 19.- Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. **1986**, U.S. Pat. 4,581,429.
- 20.- a) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules*, **1995**, 28, 1721 - 1723. b) Wang, J. S.; Matyjaszewsky, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614 - 5615.
- 21.- Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo E.; Chiefari, J.; Krstina, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H. *Macromolecules*, **2000**, 33, 243 - 245.
- 22.- Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Chem. Aust.*, **1987**, 54, 32.
- 23.- a) Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Wei, M.; Woodworth, B. E. *Macromolecules*, **1997**, 30, 7348 – 7350. b) Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614 - 5615.
-

-
- 24.- Matyjaszewski, K.; Kia, J. H. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2921 -2990.
- 25.- Kickelbick, G.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *New J. Chem.*, **2002**, 26, 462 - 468.
- 26.- Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1997**, 30, 2249 - 2253.
- 27.- Ando, T.; Kato, M. Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1996**, 29, 1070 - 1072.
- 28.- Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Controlled / Living radical polymerization: progress in ATRP, NMP and RAFT . Matyjaszewsky K. Ed.; ACS Symp. Ser. **2000**, 768, pp - 168.
- 29.- Knuehl, B.; Pintauer, T.; Kajiwarra, A.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 8291 – 8296.
- 30.- Hawthorne, D.G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules*, **1999**, 32, 5457 – 5459.
- 31.- Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules*, **1993**, 26, 2987-2988.
- 32.- Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11185 – 11186.
- 33.- Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K.; Saban, M. *Macromolecules*, **1994**, 27, 7228 - 7229.
- 34.- Malmstrom, E. E.; Hawker, C. J. *Tetrahedron*, **1997**, 53, 15225.
- 35.- He, J.; Chen, J.; Li, L.; Pan, J.; Li, C.; Cao, J.; Tao, Y.; Hua, F.; Yang, Y.; McKee, G.; Brinkmann, S. *Polymer*, **2000**, 41, 4573 – 4577.
- 36.- Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R. M.; Hawker C. *Macromolecules*, **2000**, 33, 363 – 370.

-
- 37.- a) Grimaldi, S.; Le Moigne, F.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Nicol, P.; Plechot, M. M. WO 96124620, August 15, 1996. b) Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules*, **2000**, 33, 1141-1147.
- 38.- Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3904 - 3920.
- 39.- Greszta, D.; Matyjaszewsky, K. *Macromolecules*, **1996**; 29, 7661 - 7670.
- 40.- a) Sobek, J.; Martschke, R.; Fischer, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2849-2857. b) Marque, S.; Le Mercier, C.; Tordo, P.; Fischer, H. *Macromolecules* **2000**, 33, 4403-4410.
- 41.- Fischer, H. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, 37, 1885 - 1901.
- 42.- a) Fischer, H. *Macromolecules*, **1997**; 30, 5666 -5672. b) Fischer, H. *Chem. Rev.*, **2001**; 101, 3581 - 3610.
- 43.- Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 151 - 165.
- 44.- a) Buzanowski, W. C.; Graham, J. D.; Priddy, D. B.; Shero, E. *Polymer*, **1992**; 33, 3055-3059, b) Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1289 - 1295.
- 45.- a) Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J. F.; Chauvin, F.; Severac, R.; Boutevin, B. *Macromolecules*; **2001**, 34, 8866 - 8871. b) Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J. F.; Boutevin, B. *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 662-669.
- 46.- Moad, G.; Rizzardo, E. *Macromolecules*, **1995**; 28, 8722 - 8728.
- 47.- a) Kazmaier, P. M.; Moffat, K. A.; Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Hamer, G. K. *Macromolecules*, **1995**; 28, 1841 - 1846, b) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *T.R.I.P.* **1994**; 2, 66-72.
-

-
- 48.- Sobek, J.; Martschke, R.; Fischer, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2849-2857.
- 49.- Marsal, P.; Roche, M.; Tordo, P.; Saint Claire, P. *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 2899 – 2905.
- 50.- Le Mercier, C.; Acerbis, S.; Bertin, D.; Chauvin, F.; Gimes, D.; Guerret, O.; Lansalot, M.; Marque, S.; Le Moigne, F.; Fischer, H. and Tordo, P. *Macromol. Symp.*, **2002**, 182, 225-247.
- 51.- Ohnishi, S.; McConnell, H. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 2293 - 2293.
- 52.- Keana, J. F. W. *Chem. Rev.*, **1978**; 78, 37 – 64.
- 53.- a) Bobbit, J. M.; Flores, M. C. L., *Heterocycles*, **1988**, 27, 509 – 533. b) Yamaguchi, M.; Miyazawa, T.; Takata T.; Endo T. *Pure Appl. Chem.*, **1990**, 62, 217 -222. c) de Nooy, A. E. J.; Besemer, A. C.; van Bekkum, H., *Synthesis*, **1996**, 1153 – 1174.
- 54.- Naik, N.; Braslau, R. *Tetrahedron*, **1998**, 54, 667 – 696
- 55.- Volodarsky, L. B.; Reznikov, V.A.; Ovcharenko, V. I. *Synthetic chemistry of stable nitroxides*. CRC Press, Inc. Boca Raton Florida, **1994**, p. 7
- 56.- Bowman, D. F.; Gillan, T.; Ingold, K. U., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6555 - 6561.
- 57.- Le Mercier, C.; Lutz, J. F.; Marque, S.; Le Moigne, F.; Tordo, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B.; Couturier, J. L.; Guerret, O.; Martschke, R.; Sobek, J.; Fischer, H. Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP, NMP and RAFT. Matyjaszewsky K. ed. ACS Symp. Ser. **2000**, 768, pp. 108.
- 58.- Tordo, P. Comunicación privada. World Polymer Congress. Macro 2004 (IUPAC). 40th International Symposium on Macromolecules. Paris, Francia.
- 59.- Le Mercier, C. Tesis de doctorado 2001. Université Aix-Marseille I, **2000**, Francia.
- 60.- Lee, T. D.; Keana, J. F. W. *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3237.

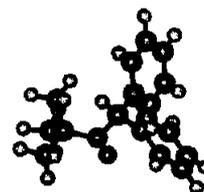
-
- 61.- Bonnett, R.; Brown, R. F. C.; Clark V. M.; Sutherland, I. O.; Todd, A. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2094.
- 62.- Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules*, **2000**, 33, 1141-1147.
- 63.- Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3904 - 3920.
- 64.- Keana, J. F. W. *Chem. Rev.*, **1978**; 78, 37 - 64.
- 65.- March, J. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, mechanisms and structure.* Third edition. John Wiley and sons, **1985**, pp. 364.
- 66.- Emling, B. L.; Horvarth, R. J.; Saraceno, A. J.; Ellermeyer, E. F.; Haile, L.; Hudac, L. *D. J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 657 - 660.
- 67.- Walker, G. N.; Moore, M. A. *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 432.
- 68.- Hamer, J.; Macaluso, A. *Chem. Rev.*, **1964**, 64, 473 - 495.
- 69.- Hawthorne, M. F.; Strahm, R. D. *J. Org. Chem.*, **1957**, 22, 1263.
- 70.- Wheeler, O. H.; Gore, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3363 - 3366.
- 71.- Murahashi, S. I.; Mitsui, H.; Shiota, T.; Tsuda, T.; Watanabe, S. *J. Org. Chem.*, **1990**; 55, 1736 - 1744.
- 72.- Stowell, J. C. *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 3055 - 3056.
- 73.- Morat, C.; Rassat, A. *Tetrahedron*, **1972**, 28, 735.
- 74.- Miura, Y.; Nakamura, N.; Taniguchi, I. *Macromolecules*, **2001**, 34, 447 - 455.
- 75.- Odian George. *Principles of polymerization.* Third edition. Ed. John Wiley and Sons. Inc. U.S.A. **1991**. pp 215.
-

-
- 76.- a) Miura, Y.; Nakamura, N.; Taniguchi, I.; Ichikawa, A. *Polymer*, **2003**, 44, 3461 – 3467. b) Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules*, **1999**, 32, 618 – 623. c) Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J.F.; Chauvin, F.; Severac, R.; Boutevin, B. *Macromolecules*; **2001**, 34, 8866 – 8871.
- 77.- a) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5929 – 5939. b) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3904 - 3920.
- 78 - Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*, Third edition, Wiley Interscience, Ed. John Wiley and Sons. 1989. p. 67.
- 79.- Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Ed. Pergamon, Gran Bretaña **1995**. p – 277.
- 80.- Greenley, R. Z. *Polymer Handbook*, 3rd edition (Eds. Brandrup, J. y Immergut, E.H.), p- II/153 (Wiley: New York **1989**). Greenley, R. Z. *Polymer Handbook*, 3rd edition (Eds. Brandrup, J. y Immergut, E.H.), p- II/153 (Wiley: New York **1989**).
- 81.- Ciriano, M. V.; Korth, H. G.; van Scheppingen, W. B.; Mulder, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6375 – 6381.
- 82.- a) Kotate, Y.; Janzen, E. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**; 111, 2066-2070. b) Kotate Y. and Janzen E. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**; 110, 3699-3701.
- 83.- Charton, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1552 - 1556.
- 84.- Jousset, S.; Catala, J.M. *Macromolecules*, **2000**, 33, 4705 – 4710.
- 85.- Zink, M. O.; Kramer, A.; Nesvadba, P. *Macromolecules*, **2000**, 33, 8106 - 8108.
- 86.- Catala, J. M.; Jousset, S.; Lamps, J. P. *Macromolecules*, **2001**, 34, 8654 – 8656.
- 87.- Catala, J. M.; Bubel, F.; Hammouch, S. O. *Macromolecules*, **1995**, 28, 8441 - 8443.
-

- 88.- Schulte, T.; Knoop, C.A.; Studer, A. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 3342 – 3351.



APENDICE A. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.



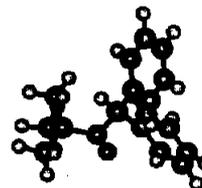
A continuación se clasifica la bibliografía de acuerdo al contenido por áreas.

Área	No. de referencia.
-Química y síntesis de Nitróxidos.	46,51,52,53,54,55,61,62,63,64,73,
-Síntesis de Iminas, aminas y nitronas.	65,66,67,68,69,70,71,72
-Polimerización por radicales libres.	2,3,4,75,78,79,80
-Polimerización controlada.	1,3,5,8,9,10,11,12,13,14
-Polimerización controlada por nitróxidos.	3,5,6,7,19,22,31,32,36,37,38,84,85,86,87,88
-ATRP	3,5,20,23,24,25,26,27,28,29
-RAFT	3,5,13,21,30
-Cinética de polimerización controlada por nitróxidos.	6,39,40,41,42,43,44,45,84,85,86
-Aditivos usados en polimerización controlada por nitróxidos.	33,34,35
-Efecto del radical persistente.	6,41,42,43
-Simulación molecular en nitróxidos.	46,47,48,49,50
-Estabilidad de nitróxidos.	56,57,58,59,79,81,82,84,85,86
-Revisiones sobre nitróxidos y polimerización controlada por nitroxidos	3,7,24,41,42,50,54,57,64
-Otro controladores.	15,16,17,18

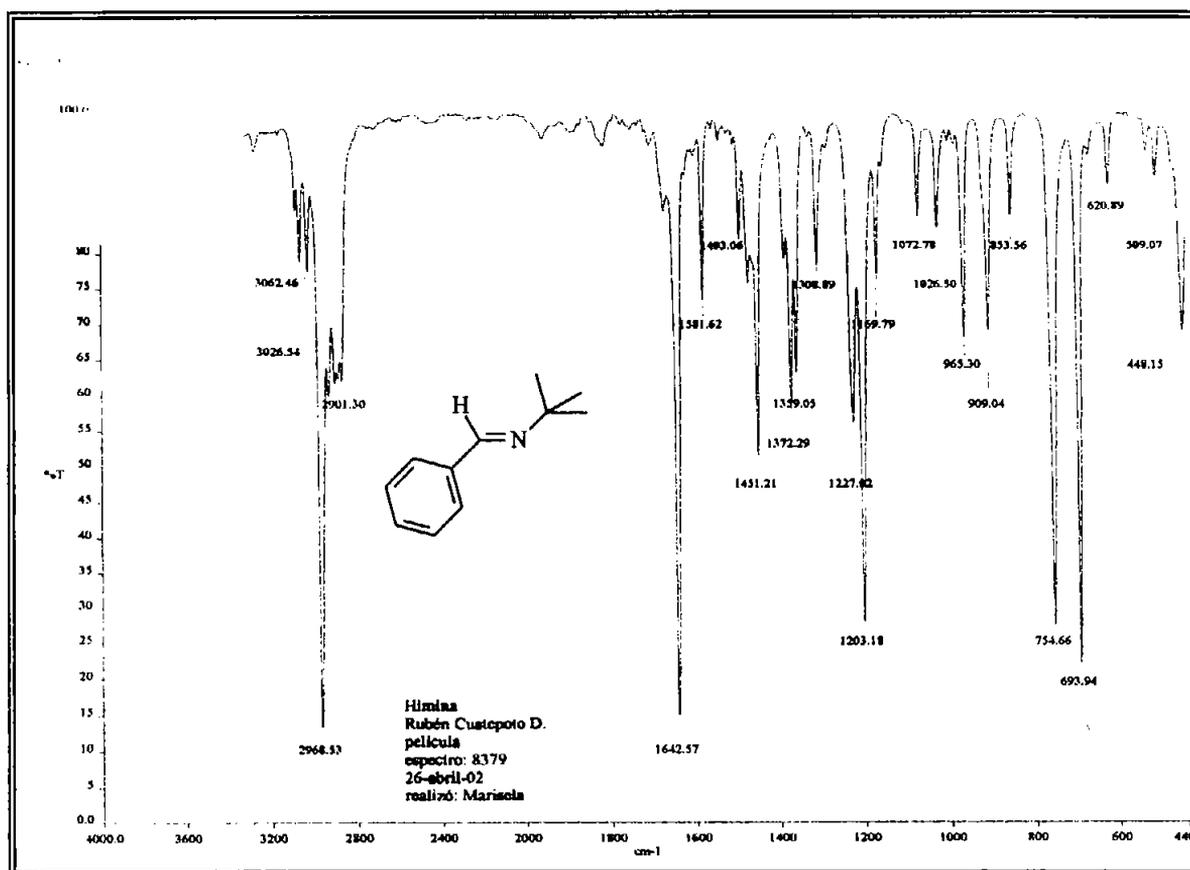
Nitróxidos de tipo azabutano. Síntesis, relaciones estructura - reactividad y efectos sobre el control de la polimerización "vivalente" por radicales libres.



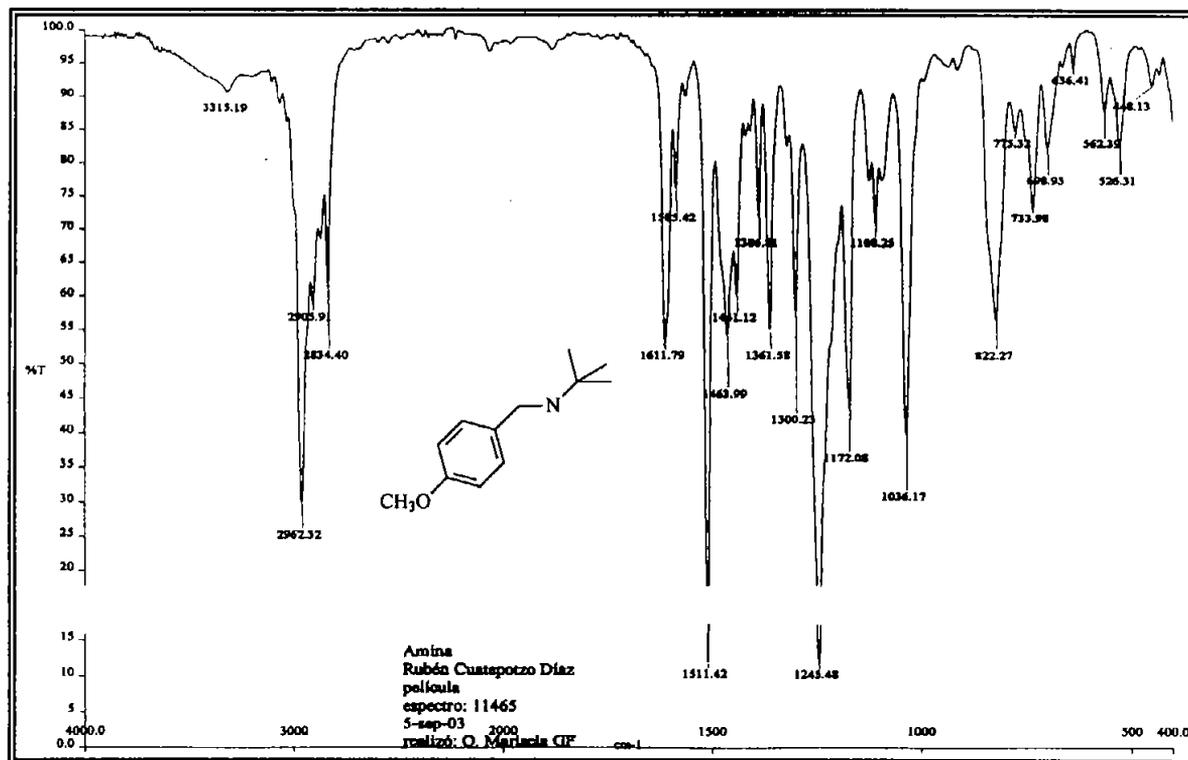
APENDICE B. ESPECTROSCOPIA



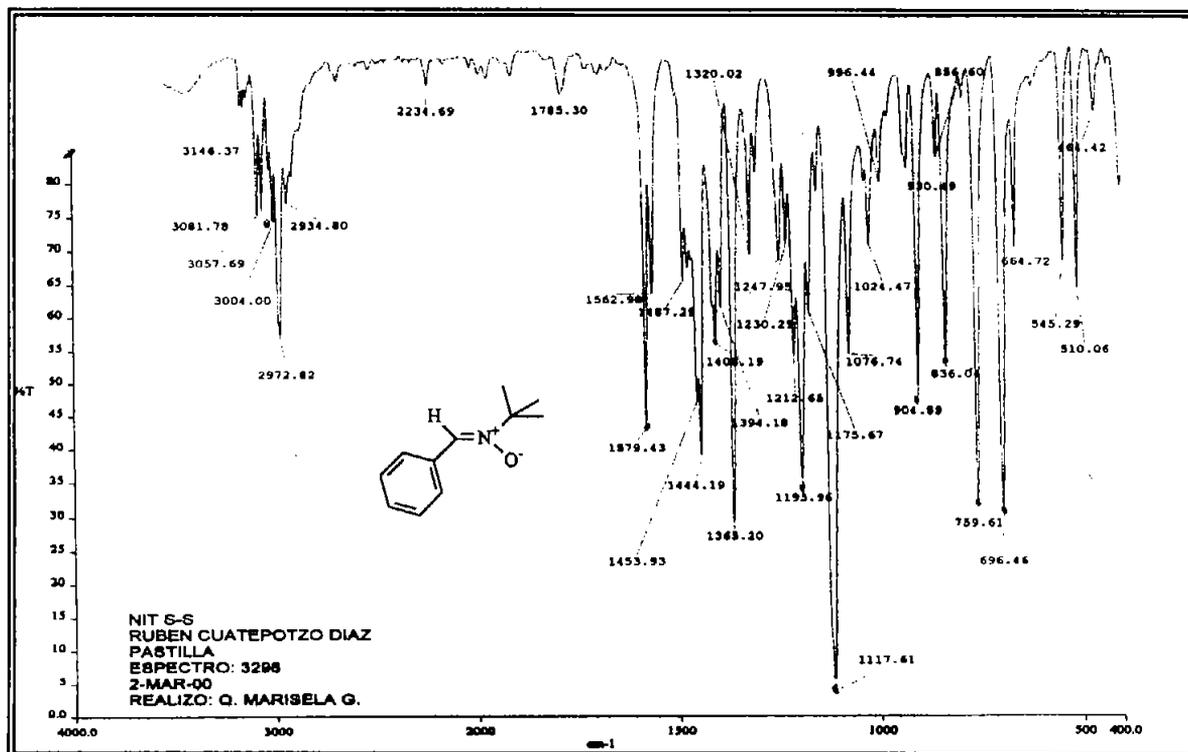
Espectro (IR) No. 1 t-butil fenil imina (36 a).



Espectro (IR) No. 2 t-butil 4-metoxi bencil amina (37 c).

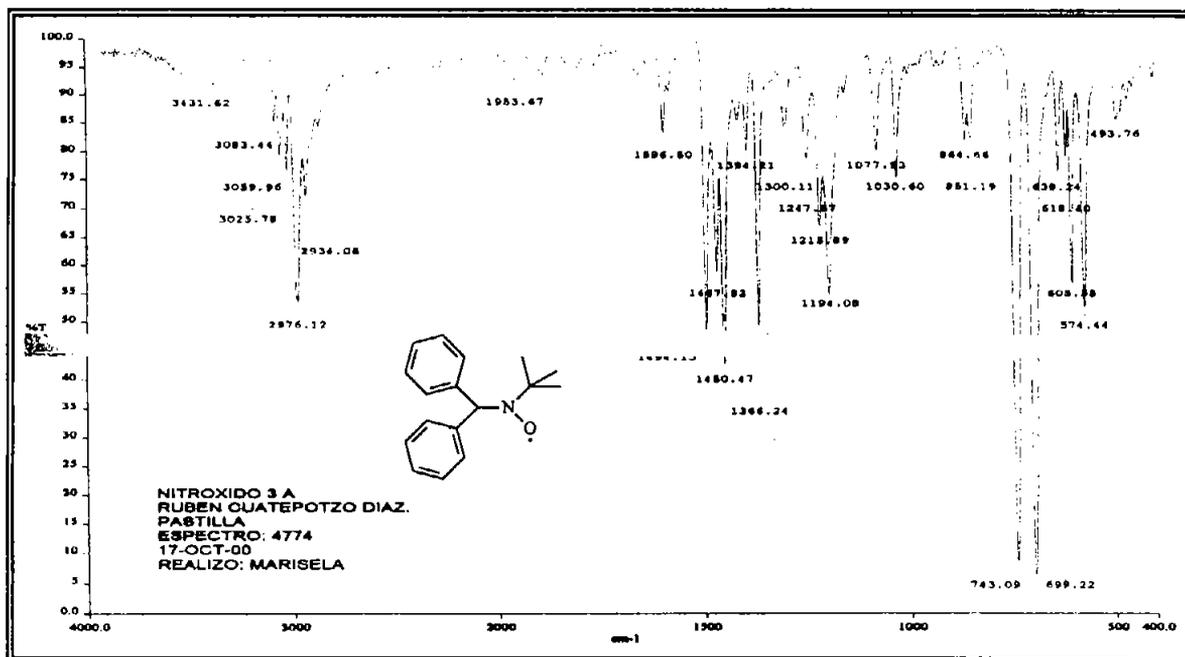


Espectro (IR) No. 3 t-butil fenil nitrona (35 a).

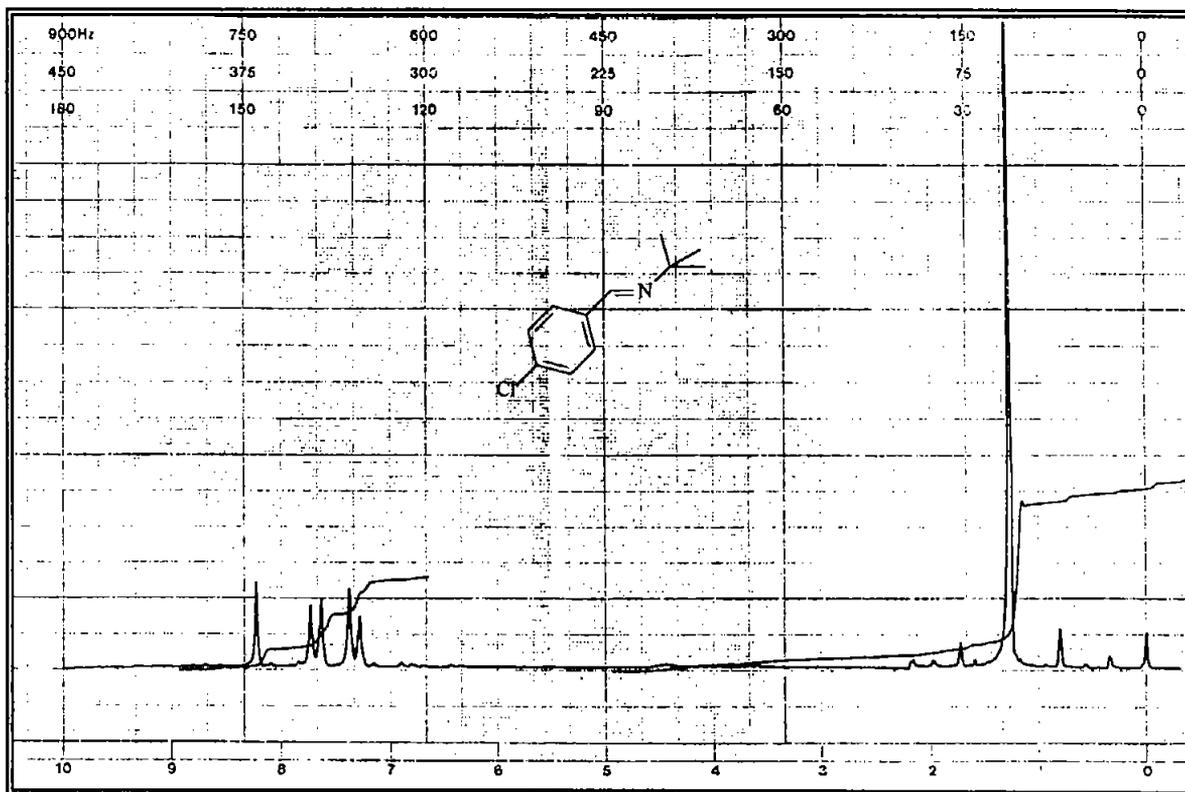


Nitróxidos de tipo azabutano. Síntesis, relaciones estructura - reactividad y efectos sobre el control de la polimerización "viviente" por radicales libres.

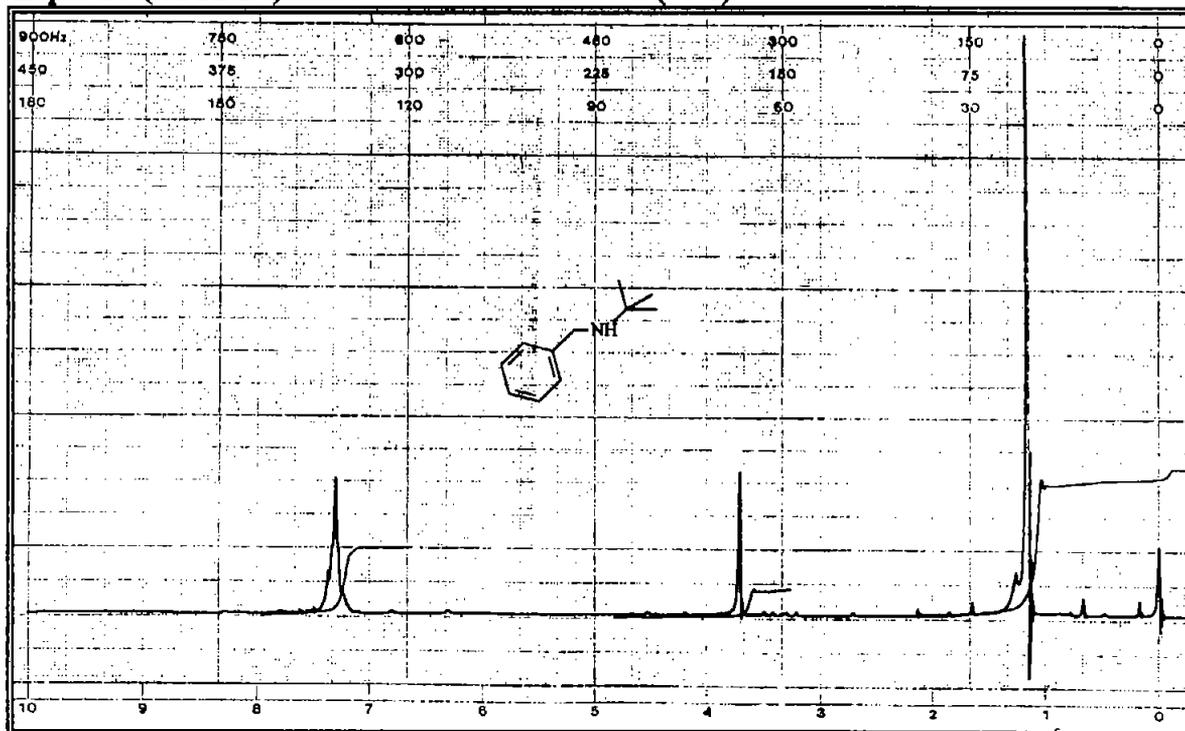
Espectro (IR) No. 4 N-óxido de 3,3 dometil-1,1-difenil azabutano (31 a).



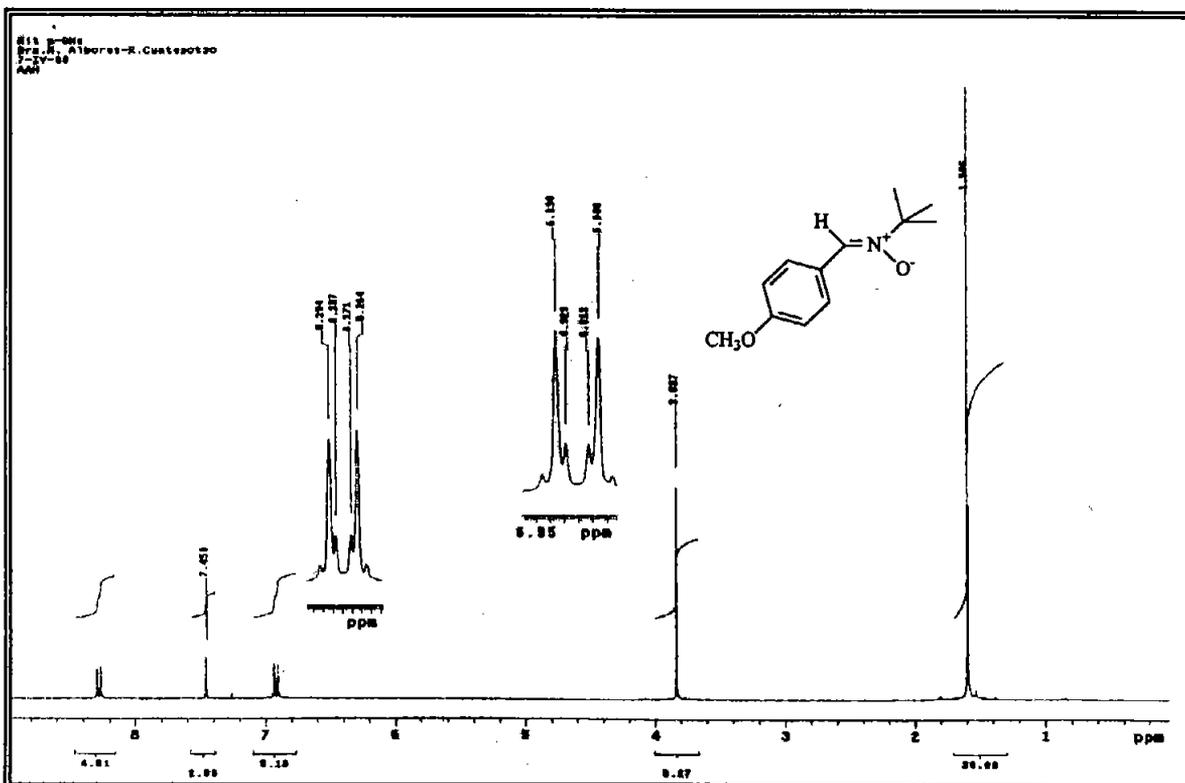
Espectro (¹H RMN) No. 5 t-butil-4-clorofenil imina (36 b).



Espectro (^1H RMN) No. 6 t-butil bencil amina (37 a).

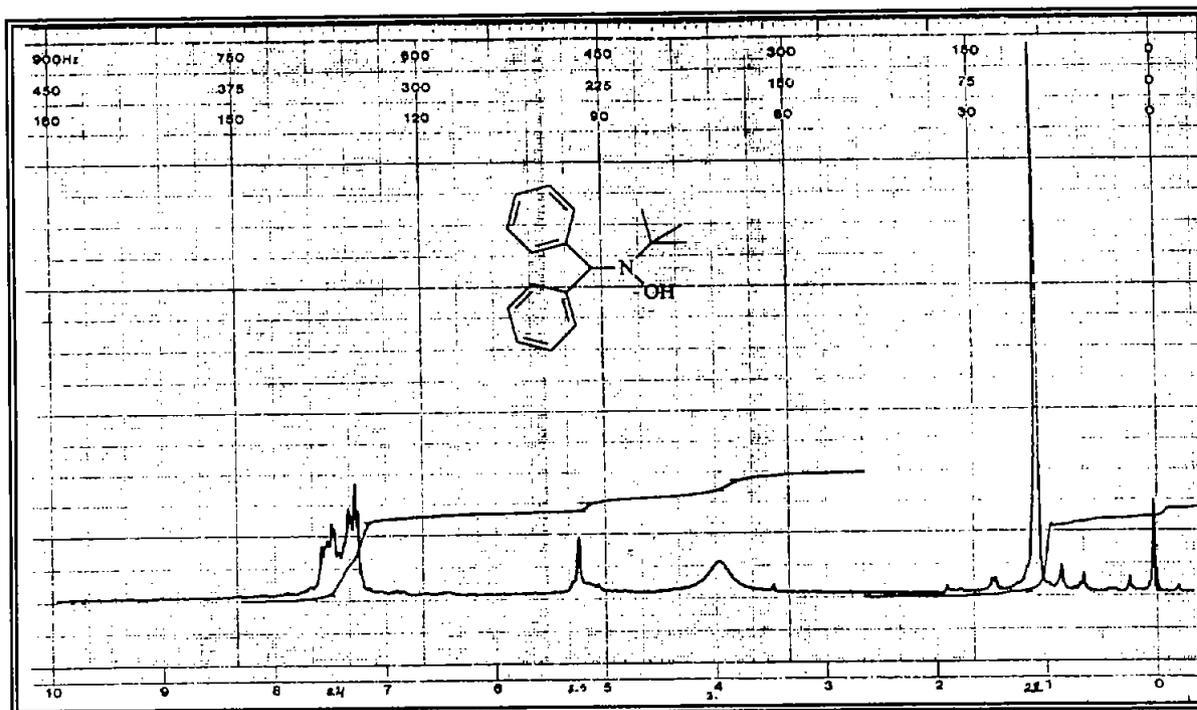


Espectro (^1H RMN) No. 7 t-butil-4-metoxifenil nitrona (35 c).

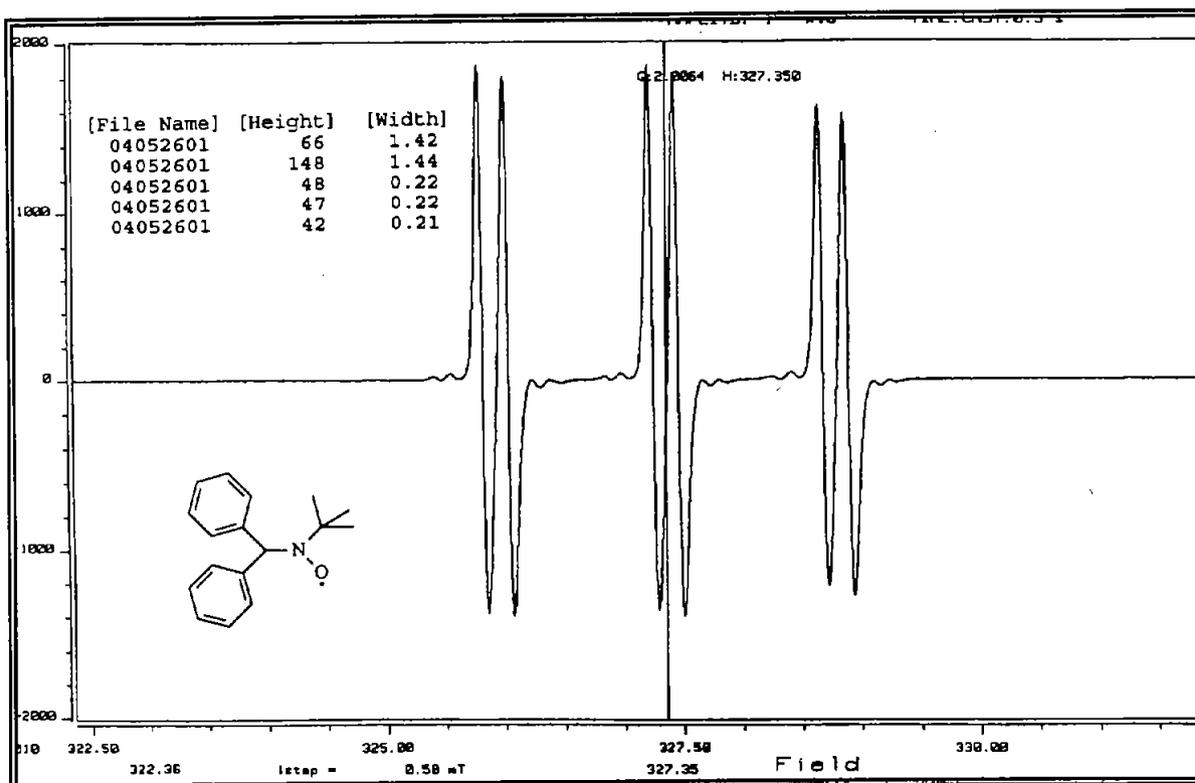


Nitróxidos de tipo azabutano. Síntesis, relaciones estructura - reactividad y efectos sobre el control de la polimerización "viviente" por radicales libres.

Espectro ($^1\text{H RMN}$) No. 8 N-óxido de 3,3 dometil-1,1-difenil azabutano (31 a).

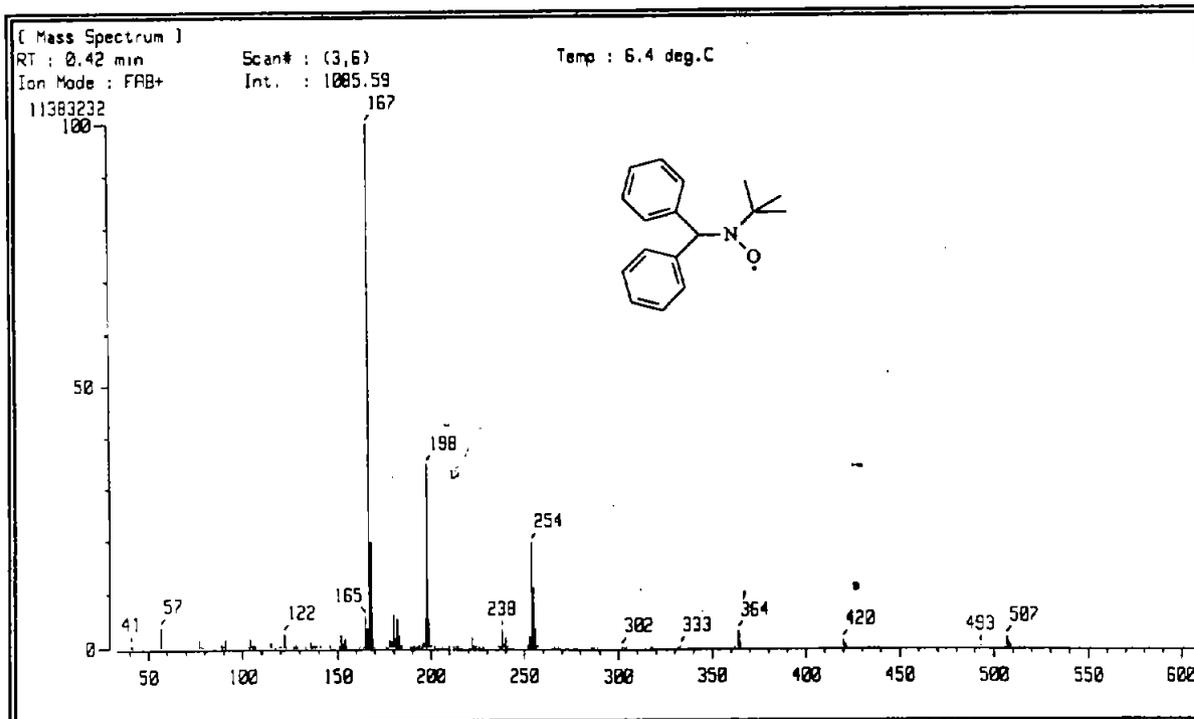


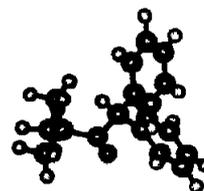
Espectro (EPR) No. 9 N-óxido de 3,3 dometil-1,1-difenil azabutano (31 a).



Nitróxidos de tipo azabutano. Síntesis, relaciones estructura - reactividad y efectos sobre el control de la polimerización "vibrante" por radicales libres.

Espectro (EM) No. 9 N-óxido de 3,3 dimetil-1,1-difenil azabutano (31 a).



**APENDICE C.
DATOS EXPERIMENTALES
CINÉTICA DE
POLIMERIZACIÓN.**

Datos experimentales de las figuras 2 y 3.

Polimerización de estireno a 120°C utilizando el nitróxido 31a y BPO como iniciador.
[N]/[I] = 1.5

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	45	31	10170	1.5
2	75	37	11000	1.4
3	105	45	12390	1.3
4	135	50	14580	1.3
5	165	56	16360	1.3
6	195	65	16330	1.2
7	225	68	17580	1.2
8	270	76	19830	1.2

Polimerización de estireno a 120°C utilizando el nitróxido 31b y BPO como iniciador.
[N]/[I] = 1.5

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	45	28	10120	1.5
2	75	34	10610	1.5
3	105	44	12510	1.3
4	135	47	13230	1.3
5	165	54	15250	1.4
6	195	63	16720	1.3
7	225	67	17400	1.3
8	270	74	18390	1.3

Datos experimentales de las figuras 4 y 5.

Polimerización de estireno a 100°C utilizando el nitróxido 31a y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.5

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	30	8	4790	2.0
2	60	16	5560	1.9
3	120	20	5930	1.8
4	180	23	6585	1.8
5	240	28	6970	1.7
6	300	29	6720	1.8
7	360	35	8220	1.6
8	465	37	8960	1.6
9	510	40	9370	1.6
10	585	43	9720	1.6

Polimerización de estireno a 100°C utilizando el nitróxido 31b y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.5

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	30	8	6450	1.8
2	60	14	6470	1.8
3	120	19	5510	1.9
4	180	22	5690	1.8
5	240	23	6630	1.7
6	300	28	7420	1.7
7	360	29	7950	1.7
8	465	35	8740	1.6
9	510	38	8980	1.7
10	585	45	9100	1.6

Polimerización de estireno a 100°C utilizando el nitróxido **31c** y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.5

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	30	13	5840	1.7
2	60	16	5030	1.8
3	180	28	7060	1.7
4	240	28	8610	1.5
5	300	29	7420	1.5
6	360	33	9650	1.5
7	465	34	10030	1.4
8	510	40	11010	1.4

Datos experimentales de las figuras 6,7 y 8.

Polimerización de estireno a 120°C utilizando el nitróxido **31a** y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.8

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	15	3	NA	NA
2	30	4	NA	NA
3	45	6	NA	NA
4	60	10	5880	1.29
5	90	17	7480	1.28
6	120	23	8110	1.28
7	180	34	12130	1.33
8	240	45	14040	1.33
9	300	56	15520	1.33

Polimerización de estireno a 120°C utilizando el nitróxido 31b y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.8

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	15	9	NA	NA
2	30	11	NA	NA
3	45	16	8060	1.31
4	60	23	8280	1.35
5	90	31	9850	1.35
6	120	37	11850	1.39
7	180	46	15340	1.38
8	240	56	16820	1.40
9	300	63	19600	1.37

Polimerización de estireno a 120°C utilizando el nitróxido 31c y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.8

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	15	5	NA	NA
2	30	6	NA	NA
3	45	10	NA	NA
4	60	16	NA	NA
5	90	23	6230	1.24
6	120	29	6890	1.20
7	180	39	9720	1.29
8	240	50	13750	1.31
9	300	59	14290	1.25

Datos experimentales de las figuras 9, 10 y 11.

Polimerización de estireno a 100°C utilizando el nitróxido 31a y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.5

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	30	8	4790	1.97
2	60	16	5560	1.86
3	120	20	5930	1.78
4	180	23	6580	1.75
5	240	28	6970	1.70
6	300	29	6720	1.75
7	360	35	8220	1.62
8	465	37	8960	1.58
9	510	40	9370	1.56
10	585	43	9720	1.58

Polimerización de estireno a 100°C utilizando el nitróxido 31a y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.65

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	30	8	8400	1.56
2	60	13	8680	1.50
3	90	16	8880	1.53
4	145	19	9920	1.41
5	210	21	10040	1.49
6	355	28	10600	1.50
7	475	33	11120	1.46
8	595	36	11860	1.50

Polimerización de estireno a 100°C utilizando el nitróxido 31a y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.7

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	30	5	NA	NA
2	60	10	6890	1.43
3	90	12	7090	1.42
4	150	16	8430	1.38
5	270	23	8860	1.39
6	390	27	9910	1.37
7	510	31	11100	1.43
8	630	36	13950	1.46

Polimerización de estireno a 100°C utilizando el nitróxido 31a y AIBN como iniciador.
[N]/[I] = 1.75

No. de Muestra	Tiempo (min).	%Conversión.	Peso Molecular (Mn)	Polidispersidad (PDI)
1	30	1.5	NA	NA
2	60	2	NA	NA
3	120	4	NA	NA
4	180	8	4890	1.37
5	300	12	6840	1.37
6	420	17	8610	1.34
7	540	24	10070	1.41
8	660	30	11490	1.43



Nitroxide mediated polymerization using diphenyl azabutane *N*-oxides. A study of electronic effects and of the [nitroxide]/[initiator] ratio on the polymerization control

Rubén Cuatepotzo-Díaz^a, Martha Albores-Velasco^{a,*}, Enrique Saldívar-Guerra^b,
Fabiola Becerril Jiménez^a

^aFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Interior, Ciudad Universitaria, 4510, México D.F., México

^bCID (Control R and D) DESC Chemical Sector, Av. de los Sauces 87, Mz 6. Parque Industrial Lerma, Estado de México, México

Received 24 July 2003; received in revised form 11 November 2003; accepted 24 November 2003

Abstract

3,3-dimethyl-1,1-diphenyl azabutane-*N*-oxides with electron-releasing and electron-withdrawing substituents in one of the aromatic rings were synthesized and their effect on styrene polymerization was assessed. Styrene polymerization kinetic experiments were carried out in bulk at 100 and 120 °C with BPO or AIBN as initiators and diphenyl-azabutane type nitroxides as mediators. Results were compared with the kinetics using the preformed alkoxyamine. Different [nitroxide]/[initiator] ratios were evaluated at 100 °C and the optimum ratio = 1.75 was found. Polydispersities between 1.2 and 1.4 were obtained for polystyrene of M_n up to 25,000. Experiments to obtain molecular weights around 120,000 were also carried out using oligomeric alkoxyamines as mediators. The calculated equilibrium constant (K) of the styrene polymerization at 120 °C with diphenyl azabutane as mediator is larger than the previously reported for TEMPO 1, and similar to the reported for TIPNO 2 and DEPN 3. The polymerization with these nitroxides is faster than the polymerization using other nitroxides and substituents on the aromatic ring have no important effect on the control of polymerization; these experimental results agree with some electronic parameters obtained from molecular modeling of the nitroxides through semiempirical methods.

© 2003 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: Living free radical polymerization; Nitroxide; Nitroxide mediated polymerization

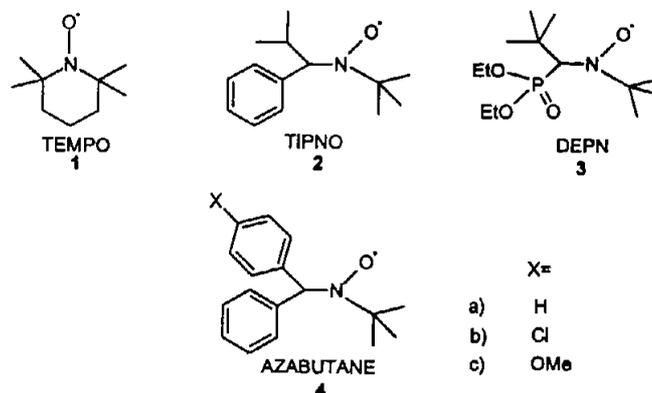
1. Introduction

After the initial work with TEMPO 1 (Scheme 1) by Rizzardo and Solomon [1], Georges et al. [2] used a bicomponent system: BPO as initiator and TEMPO, to obtain polystyrene with high molecular weight and narrow polydispersity; this method was unsuccessful for processing acrylates. They observed that the addition of camphorsulfonic acid and other additives increases the polymerization rates [3]. Recently, the use of 2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane nitroxide (TIPNO) 2 [4] and of *N*-*t*-butyl-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl nitroxide (DEPN) 3 [5] (Scheme 1) were proposed to polymerize polystyrene, acrylates and other monomers in the searching of advanced materials [6].

According to the proposed mechanism for the controlled radical polymerization [7], the success of the control by nitroxides depends on the coupling (k_c) and on the dissociation constants (k_d) (Scheme 2) which are determined by the nitroxide and the propagating radical structures [9,10]; the dissociation constant increases by enlarging the ring size of cyclic nitroxides and by using open chain nitroxides.

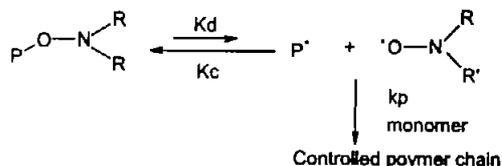
The stability of a nitroxide radical depends on its electronic structure: delocalization of the unpaired electron over the N–O bond ($=\text{N}-\text{O}\cdot \leftrightarrow =\text{N}^+-\text{O}^-$) provides thermodynamic stability to the radical and the steric hindrance of bulky substituents attached to the nitrogen atom inhibit the nitroxide from participating in decomposition reactions [11]. On the other hand, according to Keana [12], the stability of a nitroxide radical decreases when one or more hydrogen atoms are linked to the α carbon to the nitrogen, for the possibility of a bimolecular decomposition.

* Corresponding author. Tel.: +52-5622-3774; fax: +52-56-22-3722.
E-mail address: malbores@servidor.unam.mx (M. Albores-Velasco).



Scheme 1.

The effect of changing the TIPNO's isopropyl group for a substituted or non-substituted aromatic ring, on the nitroxides performance as polymerization mediators was studied in this work. To this end, nitroxides of diphenyl azabutane type (4) [13] with different substituents in one of the aromatic rings were synthesized, with the intention to assess the influence of the ring substituents on the dissociation energy of the C–O bond of polymeric alkoxyamines, on the stability of the produced radicals and on the control of polymerization carried out in their presence. A study of the optimum [nitroxide]/[initiator] ratio in a bicomponent system was also carried out.



Scheme 2.

2. Experimental section

Chemicals were acquired from commercial sources. Benzaldehyde and substituted benzaldehydes were distilled before using. THF was distilled from metallic sodium for drying. Hydrogen and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy were carried out in a Varian Unity 300 spectrometer. Pentafluorophenyl hydrazine [4] was used for the characterization of nitroxides by ^1H and ^{13}C NMR. FT-IR spectra were determined in a 1605 Perkin Elmer spectrometer. Mass spectrometry in a JEOL SX-102-A spectrometer with a direct inlet using FAB + method with 3-nitrobenzyl alcohol as matrix. Polymer molecular weights were determined by gel permeation chromatography in a liquid chromatographer equipped with a Waters 410 refractometer and styragel HR3,HR4 and HR5 columns, using THF as eluent.

Molecular modeling was performed using the standard Hyperchem package [14]. Molecular mechanics (MM +) and the semiempirical methods AM1 and PM3 were used as supplied by Hypercube. Calculations were performed initially with MM + and then with AM1 and PM3. All geometries were completely optimized to 0.01 convergence.

2.1. General procedure for the synthesis of imines

Freshly distilled *t*-butylamine (1 equiv.) and benzaldehyde or a substituted benzaldehyde (1 equiv.) was stirred without solvent in the presence of sodium sulfate (1 equiv.) during 8 h at room temperature. Diethyl ether was added to isolate the products. After filtration, the products were distilled. Yields, boiling points and spectroscopic constants are reported.

2.1.1. *t*-Butyl-benzylidene-amine (7a)

From 15 g (0.2 mol) of *t*-butylamine, 22.3 g (0.2 mol) of benzaldehyde and 30 g (0.2 mol) of sodium sulfate. 87% yield. Colorless liquid. Bp 46 °C/4 mmHg. FT-IR (film) cm^{-1} : 3062, 2968, 1642, 1451, 1202, 1072 and 754. ^1H NMR (δ , ppm) (90 MHz CDCl_3) (ppm): 1.3 (s, 9H, *t*-but), 7.4 (m, 3H, arom.), 7.8 (m, 2H, arom.), and 8.3 (s, 1H, N=C–H).

2.1.2. *t*-Butyl-(4-chloro)-benzylidene-amine (7b)

From 0.94 g (12.8 mmol) of *t*-butylamine and 1.5 g (10.7 mmol) 4-chloro-benzaldehyde. 85% yield. Colorless liquid. Bp 77 °C/2 mmHg. FT-IR (film) cm^{-1} : 2967, 1642, 1593, 1488, 1359, 1202, 1084 and 821. ^1H NMR (90 MHz CDCl_3) (δ , ppm): 1.28 (s, 9H, *t*-but), 7.3 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.), 7.7 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.) and 8.2 (s, 1H, N=C–H).

2.1.3. *t*-Butyl-(4-methoxy)-benzylidene-amine (7c)

From 6.0 g (82.2 mmol) of *t*-butylamine and 11.19 g (82.2 mmol) of 4-anisaldehyde. 80% yield. Colorless liquid. Bp 116 °C/5 mmHg. FT-IR (film) cm^{-1} : 2966, 2836, 1640,

1250, 1034 and 831. ^1H NMR (90 MHz CDCl_3) (δ , ppm): 1.24 (s, 9H, *t*-but), 3.8 (s, 3H, O–Me), 6.9 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.), 7.75 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.), and 8.25 (s, 1H, N=C–H).

2.2. General procedure for the reduction of imines to amines [15]

Sodium borohydride (0.5 equiv.) was slowly added to a 5–10% methanol solution of *t*-butyl-benzylidene-amine (1 equiv.), in a flask fitted with stirrer and reflux condenser. After the addition, the mixture was refluxed for 30 min. Cold water was added with stirring to the reaction mixture. After methanol evaporation, the aqueous layer was extracted with ether, the extracts dried with sodium sulfate and the solvent evaporated. The amine was used without further purification.

2.2.1. *t*-Butyl-benzyl amine (8a)

From 1.64 g (51.9 mmol) of *t*-butyl-benzylidene-amine and 0.5 g (13.5 mmol) of NaBH_4 . Yield: 84%. Colorless liquid. Bp 80 °C/5 mmHg. FT-IR (film) (cm^{-1}): 3308, 3027, 2963, 1494, 1452, 1362, 1230, 1217, 1026, 731, 606. ^1H NMR (90 MHz CDCl_3) (δ , ppm): 1.2 (s, 9H, *t*-but), 3.75 (s, 2H, N–C–H), 4.65 (s, 1H, N–H) and 7.25 (m, 5H, arom.).

2.2.2. *t*-Butyl-(4-chloro)-benzyl amine (8b)

From 1.64 g (8.90 mmol) of *t*-butyl-(4-chloro)-benzylidene-amine and 0.1 g (2.7 mmol) of NaBH_4 . Yield: 85%. Colorless liquid. Bp 74 °C/2 mmHg. FT-IR (film) (cm^{-1}): 2965, 2868, 1491, 1364, 1216, 1092, 1015 and 808. ^1H NMR (90 MHz CDCl_3) (δ , ppm): 1.15 (s, 9H, *t*-but), 3.68 (s, 2H, N–C–H), 4.66 (s, 1H, N–H), 7.3 (s, 4H, arom.).

2.2.3. *t*-Butyl-(4-methoxy)-benzyl amine (8c)

From 4.2 g (22.0 mmol) *t*-butyl-(4-methoxy)-benzylidene-amine and 0.2 g (5.4 mmol) of NaBH_4 . Yield: 82%. Colorless liquid. Bp 71 °C/2 mmHg. FT-IR (film) (cm^{-1}): 2961, 2833, 1613, 1512, 1245, 1172, 1037, 822 and 734. ^1H NMR (90 MHz CDCl_3) (δ , ppm): 1.2 (s, 9H, *t*-but), 3.7 (s, 2H, N–C–H), 3.8 (s, 3H, O–Me), 4.5 (s, 1H, N–H) 6.8 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.) and 7.25 (d, 2H, $J = 8$ Hz, arom.).

2.3. General procedure for the synthesis of *t*-butyl-phenyl-nitrones

A 30% aqueous hydrogen peroxide (3 equiv.) was added dropwise to an ice cooled methanol solution of *t*-butyl-benzyl amine (1 equiv., 0.34 mol) and 0.2 equiv. sodium tungstate dihydrate. The mixture was stirred for 3 h at room temperature. Methanol was evaporated and substituted by dichloromethane. This solution was washed twice with brine and dried with sodium sulfate. After solvent evaporation, the residue was purified by column chromatography in alumina using hexane/ethyl acetate 97/3 as

eluant; the afforded *t*-butyl phenyl nitron was recrystallized from hexane.

2.3.1. *t*-Butyl-phenyl nitron (9a)

From 1.50 g (9.20 mmol) of *t*-butyl-benzyl-amine, 0.1 g (0.34 mmol) of sodium tungstate dihydrate and 2.6 ml (27.6 mmol) of 30% hydrogen peroxide. Yield: 89%. White crystals. Mp 73–74 °C. IR (KBr pellet) (cm^{-1}): 3081, 2972, 1579, 1444, 1365, 1193, 1117, 759 and 696. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3) (δ , ppm): 1.62 (s, 9H, *t*-but), 7.54 (s, 1H, N=C–H), 7.4 (m, 3H, arom.) and 8.29 (m, 2H, arom.).

2.3.2. *t*-Butyl-(4-chlorophenyl) nitron (9b)

From 1.8 g (9.1 mmol) *t*-butyl-(4-chloro)-benzyl-amine, 0.10 g (0.32 mmol) of sodium tungstate dihydrate and 3.1 ml (27.3 mmol) of 30% hydrogen peroxide solution. Yield: 92%. White crystals. Mp 70–72 °C. IR (KBr pellet) (cm^{-1}): 3071, 2975, 1548, 1454, 1361, 1126, 830 and 507. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3) (δ , ppm): 1.6 (s, 9H, *t*-but), 7.33 (s, 1H, N=C–H), 7.5 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz, arom.) and 8.25 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz arom.).

2.3.3. *t*-Butyl-(4-methoxyphenyl) nitron (9c)

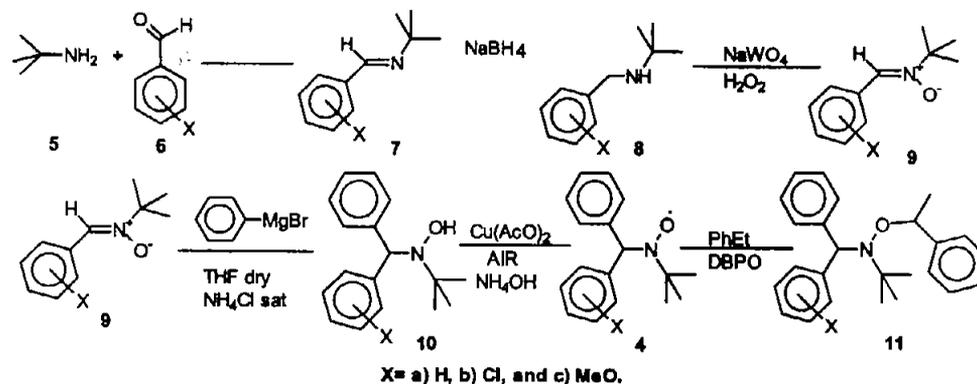
From 4.0 g (20.7 mmol) of *t*-butyl-4-methoxy-benzyl amine, 0.27 g (0.80 mmol) of sodium tungstate dihydrate and 7.0 ml (62.1 mmol) of 30% hydrogen peroxide solution. Yield: 80%. White crystals. Mp 80–82 °C. IR (KBr pellet) (cm^{-1}): 2975, 2837, 1603, 1562, 1463, 1361, 1170, 1030, 841 and 530. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3) (δ , ppm): 1.6 (s, 9H, *t*-but), 3.83 (s, 3H, O–Me), 6.9 (d, 2H $J = 9$ Hz, arom.), 7.46 (s, 1H, N=C–H) and 8.2 (d, 2H, $J = 9$ Hz, arom.).

2.4. General procedure for the synthesis of azabutane nitroxide radicals

Magnesium (1 equiv.) and a crystal of iodine were placed in a dry round three necked flask, with reflux system and nitrogen atmosphere. A dry 0.2 M THF solution of the aromatic bromide (1 equiv.) was added with stirring until the disappearance of the magnesium. This reagent was dropped through a cannula into a solution of *t*-butyl phenyl nitron (0.33 equiv. 2 M) in THF. The stirring was continued 2 h after the addition. The reaction product was poured on ice and treated to pH 6 with saturated ammonium chloride solution, maintaining the temperature below 30 °C. Ether extraction, drying with sodium sulfate and solvent evaporation produced the corresponding hydroxylamines. The method reported by Hawker [4] was used to oxidize the hydroxylamine to the nitroxide radical.

2.4.1. 3,3-dimethyl-1,1-diphenyl-2-azabutane-*N*-oxide (4a)

From 12.7 g (81.0 mmol) bromobenzene and 4.8 g (27.1 mmol) *t*-butyl-phenyl-nitron. Yield: (80%). Yellow crystals. Mp 95–96 °C. FT-IR (KBr pellet) (cm^{-1}): 3025, 2976, 1596, 1494, ^1H NMR (ppm): 1.15 (s, 9H, *t*-but), 5.25 (s, 1H, N–C–H), 7.3 (m, 5H, arom.) and 7.55 (m, 5H,



Scheme 3.

arom.). ^{13}C NMR (75.5 MHz CDCl_3 , (δ , ppm): 142.90, 129.19, 128.05, 126.72, 69.09, 59.97, 26.99). MS m/z (dimer): 507 ($M +$, 2), 254 (20), 198 (35), 167 (100).

2.4.2. 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-(4-chlorophenyl)-azabutane-N-oxide (4b)

From 8.9 g (56.6 mmol) bromobenzene and 4 g (18.9 mmol) of *t*-butyl-(4-chlorophenyl)-nitroxide. Yield: (85%). Yellow crystals. Mp 97–98 °C. FT-IR: (KBr pellet) (cm^{-1}): 3025, 2979, 1599, 1490, 1366, 1190, 749, 701, 574). ^1H NMR (300 MHz CDCl_3 , in the presence of pentafluorophenyl hydrazine). (δ , ppm): 1.05 (s, 9H, *t*-but), 5.15 (s, 1H, N–C–H) and 7.3 (m, 9H, arom.). ^{13}C NMR (75.5 MHz (CDCl_3)(δ , ppm) 142.36, 141.47, 132.51, 130.57, 129.10, 128.15, 126.93, 68.23, 59.99, 26.98. MS m/z (dimer): 578 ($M +$, 1), 288 (10), 232 (5), 201 (100).

2.4.3. 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-(4-methoxyphenyl)-azabutane-N-oxide (4c)

From 5.9 g (37.6 mmol) bromo-benzene and 2.6 g (12.6 mmol) *t*-butyl (4-methoxyphenyl)-nitroxide. Yield 83%. Yellow crystals. Mp 92–93 °C. FT-IR (KBr pellet) (cm^{-1}): 3063, 2975, 1610, 1511, 1244, 1179, 817 and 693. ^1H NMR (300 MHz CDCl_3 , (δ , ppm): 1.1 (s, 9H, *t*-but), 3.8 (s, 3H, O–Me), 5.15 (s, 1H, N–C–H), 7.15 (dd, 4H, arom.) and 7.35 (m, 5H, arom.). ^{13}C NMR (75.5 MHz CDCl_3 (ppm): 158.42, 143.37, 134.71, 130.44, 128.94, 128.00, 126.57, 113.39, 68.27, 59.84, 55.12, 26.99. MS m/z (: 481 ($M +$, 1) (nitroxide bonded to the most stable fragment) 285 (1), 228 (2), 197 (100).

2.4.4. O-(1-Phenyl-ethyl)-3,3-dimethyl-1,1-diphenyl-2-azabutane-N-oxide (10)

This alkoxyamine was obtained by the Miura procedure [16] from 0.20 g (0.80 mmol) of nitroxide 1 and 0.20 g (8.5 mmol) *t*-butyl peroxyoxalate [17] and 5 ml (44.3 mmol) ethyl benzene. The alkoxyamine was purified on a silica gel column, using hexane: ethyl acetate as eluent. Colorless oil. Yield 67%. FT-IR (film) (cm^{-1}): 2973, 1451,

1362, 1208, 1077, 3085, 735, 698. ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 0.95 (s, 9H), 1.4 (d, 3H), 4.4 (q, 1H), 5.4 (s, 1H), 7.25 (wide band 5H). MS m/z 360 ($M +$, 1) (1) 302 ($M -$, 57) (1.5) 255 (14), 197 (100), 105 (24.5).

2.5. Styrene-oligomeric alkoxyamines

Purified styrene (9.1 g, 87.4 mmol), a diphenyl azabutane (0.53 mmol) and AIBN (35.0 mg, 0.21 mmol) were placed in a 20 ml flask. Oxygen was evacuated by bubbling nitrogen through a septum with another needle as gas exit. The flask was placed in an oil bath at 120 ± 5 °C during 4.5 h, reaching 20% of conversion. The oligomer was purified by precipitation with an excess of methanol, dried and analyzed by GPC. (Mn: 4047, PD: 1.15)

2.6. Styrene polymerization kinetics

Purified styrene (45.3 g, 0.435 mol), a diphenyl azabutane, and BPO or AIBN in different ratios were placed in a 100 ml flask for bicomponent systems. When an alkoxyamine was used as mediator, the amount of alkoxyamine was calculated according to the required molecular weight. Samples of 5 ml of this mixture were placed in ten 10 ml Wheaton glass vials, which were sealed with silicon septa and aluminum seals. Oxygen was evacuated from the samples after closing the vials, by bubbling nitrogen for 2 min through a syringe needle. Another needle was used as gas exit. Vials were placed in an oil bath at 100 or 120 ± 0.5 °C. Each vial was taken out of the bath at predetermined times, cooled in water and quenched with three drops of 1% hydroquinone solution. Samples of the polymer were analyzed to determine percent of conversion by evaporation of the residual monomer at atmospheric pressure. Molecular weights of the purified residual polymer were determined by gel permeation chromatography.

an ideal living polymerization system. Polydispersities are high at the beginning and decrease up to 1.2 when time advances. These results indicate that azabutanes **4a** and **4b** have a good control of styrene polymerization in these conditions.

A new experiment in similar conditions but at 100 °C was carried out, in order to test the performance of the nitroxides at lower temperatures. Results showed a complete lack of control on the polymerization. These results were rationalized in terms of the long half life time of BPO at 100 °C [20].

3.3.2. Azo bis-isobutyronitrile (AIBN) as initiator

Nitroxides **4a**, **4b** and **4c** and AIBN in a $[\text{nitroxide}]/[\text{AIBN}] = 1.5$ ratio at 100 °C produced the results shown in Fig. 3. No significant difference in behavior among the nitroxides was found. Conversions of 43, 45 and 40% in 10 h for non, chloro and methoxy-substituted nitroxides, respectively were achieved. All curves show the same behavior of the nitroxides than in the experiment with BPO at 120 °C (Fig. 3).

The changes of molecular weight and polydispersity with the conversion are shown in Fig. 4 polydispersity decreases as the process advances, but higher polydispersity values and a larger deviation of the theoretical molecular weight curve than those at 120 °C were observed.

In order to improve the control at the beginning of the process, which might be due to a low nitroxide/initiator ratio, an increment of this ratio was increased.

At 120 °C conversions of 56, 63 and 59% were obtained in 5 h for the non, methoxy and chloro substituted nitroxide, respectively using a 1.8 $[\text{nitroxide}]/[\text{AIBN}]$ ratio. Again, the progress of polymerization with the three nitroxides is similar (Fig. 5). There are, however, some differences in the polymerization control, as indicated by the slight unlikeness of the curves which do not overlap, but the curves show the same slope.

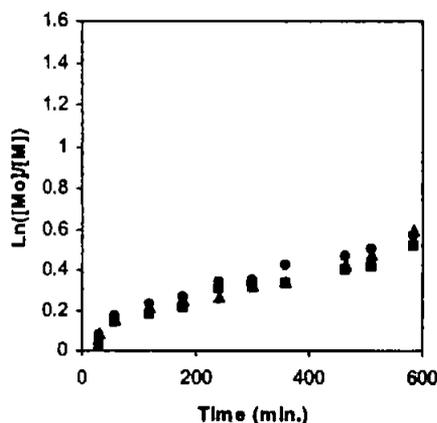


Fig. 3. Kinetics plot of styrene polymerization in bulk at 100 °C using AIBN as initiator and **4a** (●), **4b** (▲) and **4c** (■) as controllers. $[\text{nitroxide}]/[\text{AIBN}] = 1.5$, $[\text{nitroxide}]_0 = 3.56 \times 10^{-2}$ M.

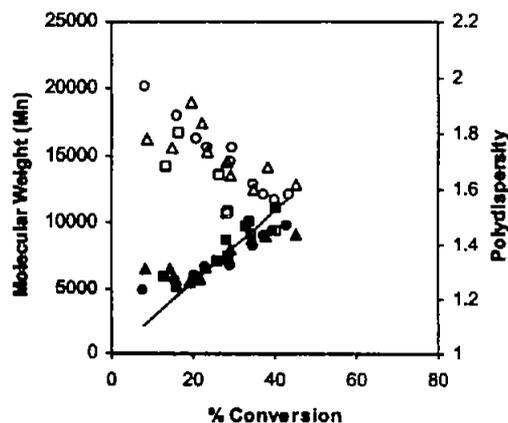


Fig. 4. Evolution of the number average molecular weight and polydispersity with the percentage of conversion in styrene polymerization at 100 °C using AIBN as initiator and azabutane **4a** (●), **4b** (▲) and **4c** (■) as controllers $[\text{nitroxide}]/[\text{AIBN}] = 1.5$, $[\text{nitroxide}]_0 = 3.56 \times 10^{-2}$ M. MW (● ▲ ■), polydispersity (○ □). Theoretical M_n (—).

Fig. 6 shows a linear dependence of molecular weight on the conversion and a polydispersity between 1.2 and 1.4. These data show a significant improvement of the control, relative to the experiments with a 1.5 ratio nitroxide/initiator.

An attempt to also improve the control at 100 °C, increasing the $[\text{nitroxide}]/[\text{AIBN}]$ ratio at 1.8, showed a long induction period (7 h), with only 8% of conversion in 10 h.

A study of the polymerization kinetics in bulk at 100 °C using different $[\text{nitroxide}]/[\text{AIBN}]$ ratio showed that a small variation in the initiator concentration produces a large difference in the control (see Fig. 7). A gradual improvement was achieved by using higher ratios up to 1.75. Slopes of the curves in Fig. 7 are similar after about 2 h.

Fig. 8 shows the molecular weight evolution and Fig. 9 the evolution polydispersity during the kinetic study at

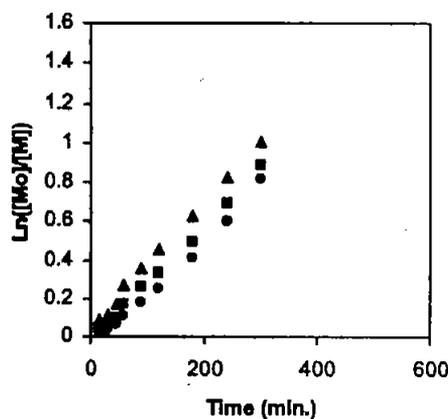


Fig. 5. Kinetics plot of styrene polymerization in bulk at 120 °C using AIBN as initiator and **4a** (●), **4b** (▲) and **4c** (■) as controllers. $[\text{nitroxide}]/[\text{AIBN}] = 1.8$, $[\text{nitroxide}]_0 = 3.56 \times 10^{-2}$ M.

3.4. Monocomponent system

A comparison of the performance of the preformed *O*-phenyl-ethyl-alkoxyamine with the bicomponent system [azabutane]/[AIBN] = 1.8 in a kinetic experiment at 120° is shown in Fig. 10. Both systems show the same rate, being the curve's slopes identical. The molecular weight evolution compared with the theoretical molecular weight is shown in Fig. 11. A lower than the theoretical molecular weight was observed at the end of the polymerization, although the polydispersity diminishes until 1.33–1.4 at the end. Le Mercier [26] explains this behavior in terms of the thermal generation of transient radicals and a certain number of polymer dead chains due to dimerization or coupling at the beginning of the process.

Molecular weights up to 120,000 were obtained by using

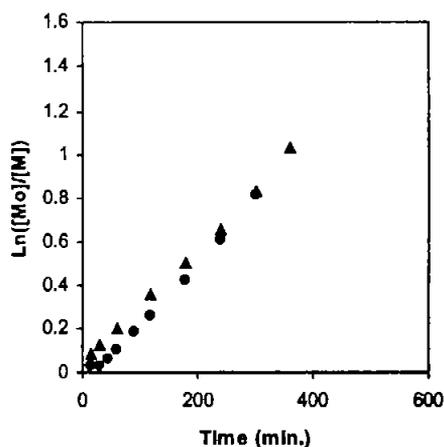


Fig. 10. Comparison between polymerization rates of a bicomponent system using a [nitroxide]/[AIBN] = 1.8 (●) and monocomponent system using an azabutane-based alkoxyamine (▲) at 120 °C.

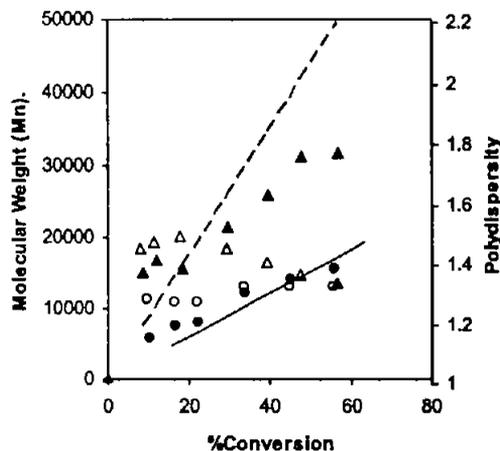


Fig. 11. Evolution of molecular weight of a bicomponent system [nitroxide]/[AIBN] = 1.8 (●) Theoretical M_n (—) and monocomponent system with azabutane-based alkoxyamine (▲) theoretical M_n (- -). Polydispersities (○ △).

Table 1

Equilibrium constant K for different nitroxides in styrene polymerization at 120 °C

Nitroxide	$K = k_d/k_c$ (mol l ⁻¹)
TEMPO 1	2.1×10^{-11a}
	2.1×10^{-12b}
TIPNO 2	4.02×10^{-9a}
	4.01×10^{-10b}
DEPN 3	1.15×10^{-9a}
	9.8×10^{-10b}
AZABUTANE 4	1.20×10^{-8c}
	8.6×10^{-8d}

^a According to H. Fischer [9].

^b According to Le Mercier [26].

^c According to Lacroix–Desmazes [27].

^d Calculated in this work according to Lacroix–Desmazes's method [27].

a styrene oligomeric alkoxyamine ($M_n = 4047$, PD 1.15) as mediator at 120 °C. In these experiments conversions up to 60% and polydispersities of 1.4 were achieved. The lack of stirring in these experiments which introduces new diffusion factors which probably produce the slight increment of polydispersities.

3.5. Equilibrium constant

The equilibrium constant $K = k_d/k_c$ for the styrene polymerization controlled by the nitroxide 4 was estimated according to the Lacroix–Desmazes et al. method [27] who proposed the following expression to obtain K for a bicomponent system:

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p K (2f[I_2]_0) / ([N\cdot]_0 - 2f[I_2]_0) t$$

Where $[M]_0$ = initial monomer concentration, $[M]$ = final monomer concentration, k_p = propagation constant, f = initiator efficiency, $[N\cdot]_0$ = initial nitroxide concentration, $[I_2]_0$ = initial initiator concentration.

Table 1 shows the reported [9,26,28] equilibrium constants K of styrene polymerization using different previously reported alkoxyamines, compared with the calculated constant for the nitroxide 4a. As seen in Table 1, K for the azabutane type nitroxide is higher than the TEMPO's constant, and similar to the TIPNO and DEPN constants.

3.6. Molecular modeling

The C–O bond dissociation energies (BDE) of three different reported nitroxides (1, 2 and 3) bonded to 1-phenyl ethyl radical were calculated, using molecular modeling with the AM1 and PM3 semiempirical methods. The geometry optimization of the different radical compounds was carried out through the open-shell method UHF (Unrestricted Hartree–Fock), the configuration interaction method (CI) was used after UHF for calculating the

Table 2
Calculated C–O bond dissociation energy for different nitroxide-phenyl ethyl alkoxyamines. Geometry optimization was carried out at a convergence limit of 0.01

Nitroxide	AM1 (kJ mol ⁻¹)	PM3 (kJ mol ⁻¹)
TEMPO 1	95.89	122.42
TIPNO 2	91.37	114.14
DEPN 3	98.88	109.16
AZABUTANE 4	89.85	115.38

formation heats (H_f). Moad and Rizzardo [23] have reported that the obtained values are closer to the experimental results using the CI method than the values obtained only with UHF. The BDE values obtained in this work (Table 2) using the PM3 method are closer to the experimental [23,26] than those obtained using the AM1, in accordance with Kazmaier [24a].

Some C–O BDE values obtained in this work by PM3 method are similar to those obtained by Le Mercier et al. [26], although they report 129.3 kJ mol⁻¹ for the TEMPO-phenyl ethyl alkoxyamine. Our result: 122.42 kJ mol⁻¹ is closer to the experimental value reported by Scaiano [29] (118.83 kJ mol⁻¹).

Results in Table 2 show that the azabutane-based alkoxyamine and the corresponding to DEPN and TIPNO have similar dissociation energies, but lower than TEMPO-based alkoxyamines. Phenyl ethyl alkoxyamines with electron-releasing or electron-withdrawing substituents in one of the aromatic rings of the azabutane type nitroxide do not give significantly different BDEs (Table 3). These data are in accordance with our experimental results on polymerization control.

Comparing calculated C–O BDE for both, the different reported alkoxyamines and the diphenyl azabutane-based alkoxyamine, with the reported equilibrium constant K of the processes, an inverse relationship can be observed. A higher equilibrium constant K correspond to a lower dissociation energy as suggested by Le Mercier [26].

Fig. 12 shows the correlation between the C–O bond dissociation energies calculated in this work with the PM3 method and the dissociation constants used by Le Mercier [26]. As seen in the figure, calculated BDEs are good

Table 3
C–O bond dissociation energy of azabutane-*O*-phenyl ethyl alkoxyamines calculated by Hyperchem 5 program, using the PM3 method at 0.01 of limit of convergence

Azabutane- <i>O</i> -phenyl ethyl alkoxyamine	AM1 (kJ mol ⁻¹)	PM3 (kJ mol ⁻¹)
Non substituted 4a	89.85	115.38
<i>p</i> -Chloro 4b	89.92	115.55
<i>p</i> -Methoxy 4c	89.37	115.17
<i>p</i> -Methyl 4d	89.37	115.24
<i>o</i> -Chloro 4e	88.87	115.34
<i>m</i> -Chloro 4f	89.58	114.40

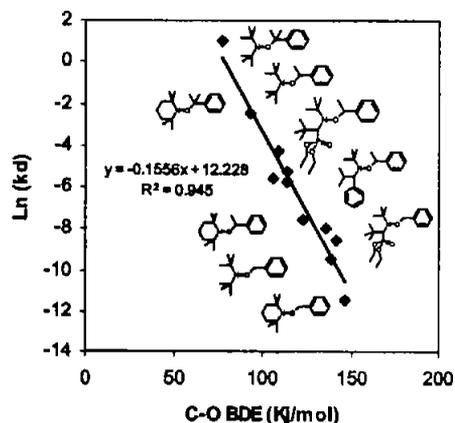


Fig. 12. C–O Bond dissociation energies of different alkoxyamines calculated by PM3 semiempirical methods in this work vs. dissociation constant (k_d) taken from ref. [9].

parameters for predicting the behavior of a nitroxide in 'living' free radical polymerization. The dissociation constant k_d of al alkoxyamine might be estimated from the line equation.

From all previous experiments it is possible to conclude that 3,3,-dimethyl 1,1-diphenyl azabutane-*N*-oxide 4 and its substituted analogs are good mediators of polystyrene radical 'living' polymerization. The best control at 120 °C achieved polydispersities in a range of 1.2 and 1.4, and substituents on the aromatic ring do not sensibly affect the control. This bicomponent system had a similar performance than the preformed phenyl ethyl-alkoxyamine and the oligomeric alkoxyamines. With the last mediator, slightly higher polydispersities were obtained for molecular weights up to 120,000. The [nitroxide]/[initiator] ratio in a bicomponent system is a critical parameter for the control. This parameter was better studied in polymerizations at 100 °C. At this temperature the control is moderate. Azabutane-based alkoxyamines have similar energy and equilibrium constant in comparison with other alkoxyamines.

Studies are continuing on the polymerization of other monomers using the nitroxide 4 and on the mechanism of control, mainly during the initiation process.

Acknowledgements

The skillful technical assistance of Marisela Gutierrez and Angel Rodríguez is gratefully acknowledged.

References

- [1] Solomon DH, Rizzardo E, Cacioli P. 1986, U.S. Pat. 4,581,429.
- [2] Georges MK, Veregin RPN, Kazmaier PM, Hamer GK. *Macromolecules* 1993;26:2987–8.

- [3] (a) Georges M, Veregin R, Kazmaier PM, Hamer GK, Saban M. *Macromolecules* 1994;27:7228–9. (b) Odell PG, Veregin R, Michalak LM, Brousmiche D, Georges MK. *Macromolecules* 1995;28:8453–5. (c) Cunningham MF, Tortosa K, Lin M, Keoshkerian B, Georges MKJ. *Polym Sci: Part A: Polym Chem* 2002;40:2828–41.
- [4] (a) Benoit D, Chaplinski V, Braslau R, Hawker. *J Am Chem Soc* 1999;121:3904. (b) Benoit D, Harth E, Fox P, Waymouth RM, Hawker C. *Macromolecules* 2000;33:363–70.
- [5] (a) Grimaldi S, Le Moigne F, Finet JP, Tordo P, Nicol P, Plechot MM, WO 96124620 August 15; 1996. (b) Grimaldi S, Finet JP, Le Moigne F, Zeghdaoui A, Tordo P, Benoit D, Fontanille M, Gnanou Y. *Macromolecules* 2000;33:1141–7. (c) Lacroix-Desmazes P, Lutz JF, Boutevin B. *Macromol Chem Phys* 2000;201:662–9.
- [6] (a) Hawker CJ, Bosman AW, Harth E. *Chem Rev* 2001;101:3661–88. (b) Götz H, Harth E, Schiller SM, Frank CW, Knoll W, Hawker CJ. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 2002;40:3379–91. (c) Robin S, Guerret O, Couturier JL, Pirri R, Gnanou Y. *Macromolecules* 2002;35:3844.
- [7] (a) Matyjaszewsky K, Gaynor S, Greszta D, Mardare D, Shigemoto T. *Macromol Symp* 1995;98:73–89. (b) Fukuda T, Goto A, Ohno K. *Macromol Rapid Commun* 2000;21:151–65. (c) Fukuda T, Terauchi T, Goto A, Ohno K, Tsujii Y, Miyamoto T. *Macromolecules* 1996;29:6393–8. (d) Veregin RPN, Odell PG, Michalak LM, Georges MK. *Macromolecules* 1996;29:2746–54. (e) Veregin RPN, Odell PG, Michalak LM, Georges MK. *Macromolecules* 1996;29:3346–52.
- [8] (a) Veregin RPN, Georges MK, Hamer GK, Kazmaier PM. *Macromolecules* 1995;28:4391–8. (b) Matyjaszewsky K, Woodworth BE, Zhang X, Gaynor SG, Metzner Z. *Macromolecules* 1998;31:5955–7. (c) Hawker CJ, Barclay GG, Orellana A, Dao J, Devonport W. *Macromolecules* 1996;29:5245–54.
- [9] (a) Sobek J, Martschke R, Fischer H. *J Am Chem Soc* 2001;123:2849–57. (b) Marque S, Le Mercier C, Tordo P, Fischer H. *Macromolecules* 2000;33:4403–10.
- [10] Marsal P, Roche M, Tordo P, Saint Claire P. *J Phys Chem* 1999;103:2899–905.
- [11] Volodarsky LB, Reznikov VA, Ovcharenko VI. *Synthetic chemistry of stable nitroxides*. Boca Raton: CRC Press; 1994. p. 7.
- [12] Keana JFW. *Chem Rev* 1978;78:37–64.
- [13] (a) Rasnicov VA, Volodarsky LB. *Tetrahedron Lett* 1994;35:2239–40. (b) Kotate Y, Janzen EG. *J Am Chem Soc* 1989;111:2066–70. (c) Kotate Y, Janzen EG. *J Am Chem Soc* 1988;110:3699–701.
- [14] Hyperchem 5.01 for windows. Molecular Model System. Hypercube, Inc. Gainesville, Florida.
- [15] Walker GN, Moore MA. *J Org Chem* 1961;26:432.
- [16] Miura Y, Hirota K, Moto H, Yamada B. *Macromolecules* 1999;32:8356.
- [17] Bartlett PD, Benzina EP, Pincock REJ. *J Am Chem Soc* 1960;82:1762.
- [18] Murahashi SI, Mitsui H, Shiota T, Tsuda T, Watanabe S. *J Org Chem* 1990;55:1736–44.
- [19] Braslau R, Naik N, Zipse H. *J Am Chem Soc* 2000;122:8421–34.
- [20] At 100 °C (≈20 min) at 120 °C (≈2.5 min). Odian G. *Principles of polymerization*, 3rd ed. New York: Wiley; 1991. p. 215.
- [21] Odian G. *Principles of polymerization*, 3rd ed. New York: Wiley; 1991. p. 232–41.
- [22] Matyjaszewsky K, Greszta D. *Macromolecules* 1996;29:7661–70.
- [23] Moad G, Rizzardo E. *Macromolecules* 1995;28:8722–8.
- [24] (a) Kazmaier PM, Moffat KA, Georges MK, Veregin RPN, Hamer GK. *Macromolecules* 1995;28:1841–6. (b) Georges MK, Veregin RPN, Kazmaier PM, Hamer GK. *T R I P* 1994;2:66–72. (c) Bon SAF, Chambrad G, German AL. *Macromolecules* 1999;32:8269–76.
- [25] (a) Buzanowski WC, Graham JD, Priddy DB, Shero E. *Polymer* 1992;33:3055–9. (b) Mayo FR. *J Am Chem Soc* 1968;90:1289.
- [26] Le Mercier C, Acerbis S, Bertin D, Chauvin F, Giges D, Guerret O, Lansalot M, Marque S, Le Moigne F, Fischer H, Tordo P. *Macromol Symp* 2002;182:225–47.
- [27] (a) Lacroix-Desmazes P, Lutz JF, Chauvin F, Severac R, Boutevin B. *Macromolecules* 2001;34:8866–71. (b) Lacroix-Desmazes P, Lutz JF, Boutevin B. *Macromol Chem Phys* 2000;201:662–9.
- [28] Le Mercier C, Lutz JF, Marque S, Le Moigne F, Tordo P, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B, Couturier JL, Guerret O, Martschke R, Sobek J, Fischer H. In: Matyjaszewsky K, editor. *Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP, NMP and RAFT*. ACS Symposium Series 2000; 2000. p. 768.
- [29] Skene WG, Belt ST, Connolly TJ, Hahn P, Scaiano JC. *Macromolecules* 1998;31:9103–5.