

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS

*Síntesis de selenotioésteres como controladores en la
polimerización de adición-fragmentación radicalica*

T E S I S

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A:

I. Q. David Contreras López

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Ciencias
Químicas

TUTOR: Dr. Carlos Rius Alonso

C. U., México, D. F. AÑO: 2003

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso
el contenido de mi trabajo, recepción
NOMBRE: Contreras López
David
FECHA: 19-V-2003
FIRMA: [Signature]

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado Asignado.

Presidente	<i>Dr. Federico Alfredo García Jiménez</i>
Vocal	<i>Dra. Martha Eugenia Albores Velasco</i>
Secretario	<i>Dr. Enrique Saldivar Guerra</i>
1er. Suplente	<i>Dr. Octavio Manero Brito</i>
2do. Suplente	<i>Dr. José Guillermo Penieres Carrillo</i>

El presente trabajo de investigación se desarrolló en el laboratorio 204 del Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química; bajo la dirección del Dr. Carlos Rius Alonso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A las instituciones que me permitieron llevar a cabo mis estudios de maestría:

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)
- Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID)

A los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones a esta versión del trabajo de investigación.

A mi tutor, *Dr. Carlos Rius Alonso* por su invaluable asesoría personal, por su gran calidad humana y por ser mi tutor.

A la *Dra. Martha E. Albores Velasco* por su valiosa coasesoría personal y por sus aportaciones a la realización de este trabajo de investigación.

Al *Dr. Enrique Saldivar Guerra* por las observaciones que le hizo en el tema del área de la cinética de polimerización controlada.

A todas las personas que me brindaron su apoyo técnico y profesional, el cual no hubiera sido tan valioso sin el apoyo personal.

Con todo mi cariño y amor a *Ana Lilia* y a *Dulce Daniela* por que son la inspiración de los esfuerzos de mi vida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

"Aquí no soy ningún creador: simplemente quiero tener la gloria de ser un maestro; que el papel del maestro -si es que lo logra- consiste en dirigir los pasos y ahorrarse algo de fatiga y errores a los demás, ya que conoció, antes que ellos, el camino."

Ikram Antaki
(Damasco 1948 – México, DF 2000).

Acrónimos y abreviaturas.	iii
I. Introducción.	1
II. Antecedentes.	3
1. <i>Tipos de polímeros y peso molecular.</i>	3
2. <i>Polimerización radicalica de crecimiento de cadena.</i>	4
2.1 Etapa de iniciación. Reacciones que llevan a la formación de radicales libres iniciantes.	4
2.2 Etapa de propagación.	6
2.3 Etapa de terminación.	6
2.4 Inhibición y retardo.	7
3. <i>Requisitos básicos para la polimerización radicalica controlada – viviente.</i>	9
3.1 Tipos especiales de agentes de transferencia para la polimerización viviente.	11
3.2 Comparación de la polimerización viviente NMP, ATRP y RAFT.	12
4. <i>Introducción al proceso RAFT.</i>	15
4.1 El proceso RAFT.	15
4.2 Efecto del grupo Z en la actividad de los agentes RAFT.	17
4.3 Efecto del grupo R en la actividad de los agentes RAFT.	20
5. <i>Química de los compuestos orgánicos de selenio.</i>	25
5.1 Consideraciones generales.	25
5.2 Estructura y enlace.	28
5.3 Síntesis de selenonas y selenoaldehidos.	28
6. <i>Síntesis de selenocarbonilos.</i>	30
6.1 Reacciones con selenio electrofílico.	31
6.2 Reacciones con selenio nucleofílico.	32
6.3 Otro tipo de selenocarbonilos.	34
III. Objetivos.	36
1. <i>Hipótesis.</i>	36

IV. Parte experimental.	37
1. <i>Preparación de la Diclorofenilfosfina (40).</i>	38
2. <i>Preparación de la Diclorofenilselenofosfina (41).</i>	39
3. <i>Preparación del Selenotiobenzoato de S-bencilo (I).</i>	40
4. <i>Preparación del Tíol bencilico (43).</i>	41
5. <i>Preparación del Benzotioato de S-bencilo (44).</i>	41
6. <i>Preparación del Selenoacetato de Se-Feniletinilo (56).</i>	42
7. <i>Preparación del Bencilselenotioacetato de S-bencilo (II).</i>	43
8. <i>Preparación del Fenilditioacetato de S-bencilo (III).</i>	44
9. <i>Cinética de polimerización del estireno (61).</i>	46
V. Discusión de resultados.	48
Parte 1. Síntesis de los controladores RAFT.	48
a) <i>Síntesis del Selenotiobenzoato de S-bencilo.</i>	48
b) <i>Síntesis del Fenilselenotioacetato de S-bencilo.</i>	54
c) <i>Síntesis del Fenilditioacetato de bencilo.</i>	56
Parte 2. Cinética de polimerización controlada del estireno.	57
VI. Conclusiones.	70

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Acronimos y abreviaturas

TEMPO	2, 2, 6, 6-Tetrametil-1-piperidiniloxi
AIBN	2, 2'- Azo bis(2-cianopropano)
AcOEt	Acetato de etilo
MA	Acrilato de metilo
AT	Agente de transferencia ó agente controlante
ATRP	Atom Transfer Reversible Polimerization
H _f	Calor de formación
H _r	Calor de reacción
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
M	Concentración molar
J	Constante de acoplamiento
<i>k_{act}</i>	Constante de rapidez de activación
<i>k_{adic}</i>	Constante de rapidez de adición
<i>k_{desact}</i>	Constante de rapidez de desactivación
<i>k_p</i>	Constante de rapidez de propagación
<i>k_{tr}</i>	Constante rapidez de transferencia
GPC	Cromatografía de permeación en gel
ccf	Cromatografía en capa fina
cc	Cromatografía en columna
δ	Desplazamiento químico
IR	Espectroscopia de infrarrojo
MEK	Etilmetilcetona
° C	Grado Celsius
DP	Grado de polimerización
g	Gramo
Hz	Hertz
Hex	Hexano
MMA	Metacrilato de metilo
NMP	Nitroxide Mediated Polimerization
cm ⁻¹	Número de onda
ppm	Partes por millón
PM	Peso molecular
Mn	Peso molecular en número
PDI	Polidispersidad
PRCV	Polimerización radicalica controlada – viviente
PV	Polimerización viviente
P _e	Punto de ebullición
P _f	Punto de fusión
RL	Radical libre
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de hidrogeno
RMN ⁷⁷ Se	Resonancia magnética nuclear de selenio 77
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
d	Señal doble
dd	Señal doble de doble
m	Señal múltiple compleja
s	Señal simple
t	Señal triple
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano

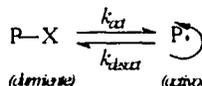
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

I. | Introducción.

Hoy día, para que la industria de los polímeros pueda ser competitiva, necesita procesos donde sus condiciones de operación se puedan manejar fácilmente con el fin de conseguir productos con propiedades específicas, la ayuda de los agentes controlantes durante el transcurso de la reacción de polimerización solucionan dichos propósitos, pues una de las características importantes de estas sustancias controlantes es que se pueden utilizar dentro de una amplia gama de condiciones de reacción, manejarse con cualquier tipo de monómeros, etc. Las aplicaciones en las que se puede aplicar a los polímeros son vastas, entre ellas se encuentran involucradas las industrias de los surfactantes, de los dispersantes, de los recubrimientos, de los adhesivos, también en el campo de los biomateriales, de las membranas, en la microelectrónica, etc.

El reciente desarrollo de la polimerización radicalica viviente (o controlada – viviente) abre una nueva ruta versátil a la síntesis de polímeros bien definidos con bajas polidispersidades y varias posibles arquitecturas. Existen diversas variantes en este tipo de polimerización pero tienen un mecanismo básico en común, el cual es un proceso alternante de activación-desactivación (ver **Esquema 1**).¹ Aquí, una especie potencialmente activa (especie durmiente) P-X es activado para convertirse en un radical de polímero P• por medio de un estímulo térmico, fotoquímico y/o químico; donde X es un bloque controlante. Ejemplos de bloques controlantes incluye a los compuestos de azufre, nitróxidos estables, halogenuros con o sin catálisis metálica, complejos de metal de transición y otros.

Esquema 1 Esquema general para el proceso de activación reversible.



Con la presencia del monómero M, P• pasará por la propagación hasta que sea nuevamente desactivado para obtener una especie dormida P'-X. Este ciclo se asume que se repite varias veces para dar a cada cadena formada un carácter "viviente" con el fin de tener a todas las cadenas un crecimiento igual.

Uno de los métodos más novedosos que hay en la actualidad para la polimerización controlada viviente por radicales libres es el proceso RAFT (*Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer*), donde las condiciones para efectuar la polimerización son las mismas que se utilizan en las polimerizaciones convencionales por radicales libres, con la única diferencia de utilizar una molécula tipo ditioéster que actúa como agente controlante, este reactivo es el que otorga la característica viviente al proceso, puesto que reacciona por medio de un equilibrio dinámico entre el radical propagante y la cadena durmiente por medio de un mecanismo de transferencia de cadena en adición – fragmentación reversible. Este tipo de reacción se puede llevar a cabo en masa, en solución, en

¹ Fukuda, T., Goto, A. and Ohno, K. *Macromol. Rapid Commun* 21, 151-165 (2000)

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PAGINACIÓN DISCONTINUA

emulsión y en suspensión. El ditioéster tiene la siguiente estructura general: $Z-(C=S)S-R$, donde Z debe ser un grupo que active (o al menos no desactive) al grupo ditioéster y R debe ser un buen grupo saliente como radical libre (RL) y capaz de reiniciar la polimerización. Cabe mencionar que existen otros dos métodos de polimerización viviente que se consideran también ser eficientes:²

- 1) La polimerización de RL's estables, representado por la polimerización mediante nitróxidos, NMP (por sus siglas en inglés *Nitroxide Mediated Polymerization*) y;
- 2) La polimerización radicalica de transferencia de átomo catalizada por un metal, ATRP (por sus siglas en inglés *Atom Transfer Reversible Polymerization*).

La química orgánica en este caso nos puede ayudar a encontrar nuevas alternativas que puedan contribuir a los procesos ya conocidos o al menos tener opciones para poder competir con otro tipo de tecnologías ya establecidas; por tal motivo, se puede proponer lo siguiente:

- 1) Modificación de la estructura molecular del agente controlante de interés para observar el cambio de su eficiencia.
- 2) Creación de nuevas moléculas que ayuden a controlar el peso molecular (PM) del polímero formado.
- 3) Creación de nuevos procesos de polimerización con el fin de obtener el mismo compuesto pero con el detalle de disminuir el costo global y/o parcial del proceso y por lo tanto hacerlo más atractivo económicamente.

En el presente trabajo de investigación se decidió realizar la síntesis de un análogo al ditioéster: el selenotioéster $Z-(C=Se)S-R$, con el objetivo de efectuar comparaciones entre la molécula sintetizada y una comercial para la realización de las pruebas de cinética de polimerización del estireno en masa a 80 °C siguiendo las condiciones del proceso RAFT. Los resultados que se obtuvieron son los siguientes:

- 1) La obtención del selentiobenzoato de S-bencilo (I), no se pudo obtener debido a que la reacción entre el benzotioato de S-bencilo y la diclorofenilselenofosfina no tuvo éxito, por tal razón se realizaron cálculos de modelación molecular utilizando el programa de computo *HyperChem 7.0* y analizando los resultados que se obtienen, se sugiere un cambio del disolvente utilizado (tolueno en este caso) por uno que sea más polar como una de las opciones más viables.
- 2) La obtención del bencil selenotioacetato de S-bencilo (II) se obtuvo por medio de la reacción del selenoacetato de Se-feniletinilo y el tiol bencilico.
- 3) Se realizaron pruebas cinéticas de polimerización del estireno en masa a 80 °C, obteniendo que el reactivo de selenio si llega a controlar el PM del polímero; esto se puede apreciar en las figuras correspondientes que están incluidas en el capítulo V (*Discusión de Resultados*).

² Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* 2000, 768, 2-24



II. | Antecedentes.

1. Tipos de Polímeros y Peso Molecular.

Existen varias formas de clasificar la formación de los polímeros: una divide al polímero por adición y de condensación y la otra lo divide en polímeros por etapa y de cadena. Los términos de condensación y por etapa se usan como sinónimos, así como los términos de adición y de cadena. Para el caso de la clasificación "condensación"-"adición" se aplica a la composición o estructura del polímero, mientras que la clasificación "por etapa"-"de cadena" está basada en el mecanismo de las reacciones de polimerización.^{1, 2} El proceso de formación de los polímeros sintéticos por reacciones de radicales libres (RL's) se realiza mediante un crecimiento por etapas de manera aleatoria, dando como resultado cadenas de diversas longitudes. Un polímero se caracteriza generalmente por medio de su peso molecular (PM) promedio y por el índice de polidispersión (M_w/M_n) o polidispersidad (PDI), el cual permite saber la distribución del PM del material formado que está constituido por moléculas de muy distintos pesos moleculares.³

M_n es el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividido por el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra; M_w está basado en el hecho de que las moléculas más grandes contienen prácticamente toda la masa total de la muestra polimérica que las moléculas pequeñas y M_z es la media del PM (ésta es una medida cúbica de los PM's de un polímero polidisperso).^{4, 5}

$$M_n = \frac{\text{Peso total de la muestra}}{\# \text{ de moléculas de } N_i} = \frac{w}{\sum_{i=0, \infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1, \infty} M_i N_i}{\sum_{i=1, \infty} N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1, \infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1, \infty} M_i N_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1, \infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1, \infty} M_i^2 N_i}$$

Con lo anterior se entiende que un polímero polidisperso es aquel en el que el sistema presenta moléculas de varios pesos moleculares. Un *oligómero* es un polímero de bajo PM, normalmente con un grado de polimerización (DP) de 10.

¹ Odian, G. *Principles of Polymerization*. John Wiley and Sons, Inc. N. Y., (1991), pp. 1-60

² Rodriguez, F. *Principles of Polymer Systems*. Mc. Graw Hill, N. Y., (1984), pp. 114-120.

³ Jacobs, James A. and Kilduffas, Thomas F. *Engineering Materials Technology*, Prentice-Hall, N. Y., (2001) pp. 315 - 433.

⁴ Coates, G.W. and Waymouth, R.M.: *Science*, 1995, 267(5195), 217-19.

⁵ Lenz, Robert W: *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers* John Wiley and Sons, N. Y., (1967).

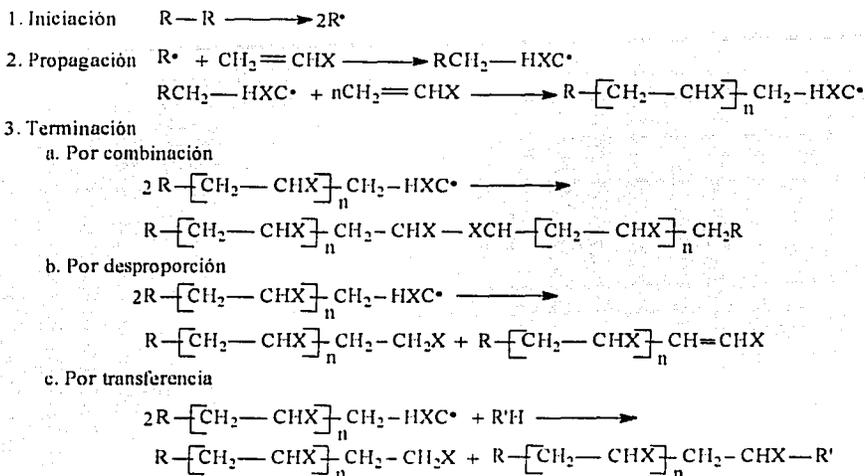
Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. Polimerización Radicálica de Crecimiento de Cadena.

Una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de polímeros, es la polimerización por RL's, ésta se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos. El mecanismo típico para reacciones por radicales libres se describe en el **Esquema 1**; donde existe una *etapa de iniciación* aquí los RL's se forman, una *etapa de propagación* donde los productos se crean y una *etapa de terminación* cuando las reacciones de los radicales terminan.⁶

Esquema 1. Mecanismo de Reacción de la Polimerización de RL en monómeros de vinilo.



2.1 Etapa de iniciación. Reacciones que llevan a la formación de radicales libres iniciantes.

En la etapa de iniciación, la *rapidez de iniciación* de una polimerización en cadena por RL's es la que determina la velocidad global de la reacción, la cual es proporcional a las concentraciones de los RL's y del monómero a reaccionar.⁷

Los radicales libres se pueden formar por varios métodos:

- Por inducción térmica de grupos azo y peroxi,
- Por descomposición inducida por luz (inducción fotoquímica),
- Por inducción química (mediante el uso de reacciones de oxidación-reducción).⁸

⁶ Pryor, W. A. and Lasswell, L. D. *Adv. Free Rad. Chem.* 5, 27(1975).

⁷ Souaille, M., Fischer, H. *Macromolecules* 33, 7378-7394, (2000)

⁸ Brandrup, J. and Immergut, E.H., eds., *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, N. Y., 1989.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicálica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los compuestos azo y peroxi tienen enlaces muy lábiles en sus estructuras; el calentamiento causa que dichas uniones se disocien generando radicales libres. Las descomposiciones de los peróxidos y los compuestos azo son dependientes de la temperatura y del disolvente utilizado en la reacción.⁹

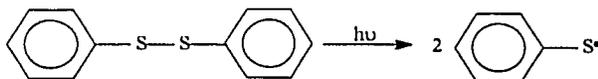


En el caso de los peróxidos al romperse la unión O-O da lugar al RL y; posteriormente, se elimina CO₂ por parte del grupo carboxilo.

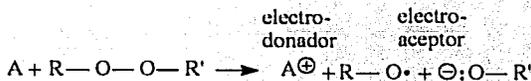


La estabilidad de los radicales libres se ve afectada por la interacción con el disolvente generando el efecto de "encajonamiento". Los radicales resultantes pueden todavía combinarse y convertirse en especies nuevas e inactivas, ésta es una de las razones de la ineficiencia de los iniciadores. El tiempo promedio para la recombinación de estos intermediarios en el interior de la caja y el tiempo para su difusión fuera de la caja es de alrededor 1×10^{-10} seg. Otro punto a mencionar es que la viscosidad del medio es inversamente proporcional a la eficiencia del iniciador, debido a que entre más viscosa sea la solución, mayor será el efecto de encajonamiento.¹⁰

Muchos compuestos orgánicos se descomponen por la influencia de un haz de luz con una longitud de onda apropiada: por tal razón, es posible llevar a cabo las polimerizaciones a bajas temperaturas, empleando bandas de longitud de onda estrechas que sólo excitan a los fotoiniciadores; además, es posible detener la reacción por simple bloqueo del haz de luz. Entre los compuestos que se descomponen fácilmente son los peróxidos, los compuestos azo, los disulfuros, las cetonas y los aldehídos. Una fotoinducción de un disulfuro se puede ilustra como sigue.¹¹



La descomposición de los peróxidos (inducción química) es posible a través de reacciones bimoleculares que involucra mecanismos de transferencia de electrón. A este tipo de reacciones se les denomina *redox*;



⁹ Davis, A. C. *Organic Peroxides*, Butterworths, London (1961).

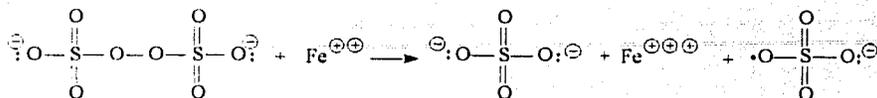
¹⁰ Morgan, Nina; *Chemistry in Action: The Molecules of Everyday Life*, Oxford University Press, N. Y., 1995.

¹¹ Calvin, J. G. and Pitts, J. N., *Photochemistry*, Wiley, N. Y., (1967).

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

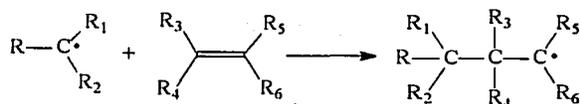
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde A es el agente reductor y ROOR' es el peróxido. Un ejemplo para ilustrar una reacción redox es la descomposición de un persulfato (un peróxido inorgánico) y el ion ferroso:¹²



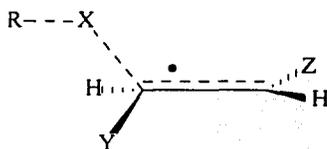
2.2. Etapa de propagación.

Una vez que los RL's son formados, hay una competencia entre la adición al monómero y todas las reacciones secundarias posibles como la recombinación de los fragmentos (causada por el efecto de encajonamiento), y la reacción entre un radical y una molécula padre del iniciador. La reacción de adición al doble enlace C=C está sujeta a los efectos estéricos y de resonancia:



El electrón desapareado del RL se encuentra en un orbital *p* puro del átomo de carbono sp^2 planar (cálculos de química cuántica indican que los radicales alquilo o arilo ($R-X$) atacan al alqueno siguiendo una trayectoria tetraédral (ver **Esquema 2**), el sustituyente **Y** ejerce grandes efectos estéricos en el ataque del carbono olefínico. Además, la rapidez de adición de los radicales libres está gobernada principalmente por los efectos polares, estéricos y de resonancia de los sustituyentes **X**, **Y** y **Z**). Se ha demostrado recientemente que los RL's acíclicos reaccionan con una alta estereoselectividad¹³ y el estado de transición en su etapa de propagación se ilustra en el **Esquema 3**:

Esquema 2. Ataque de un radical libre a un alqueno.



Esquema 3. Estado de transición en la etapa de propagación.



2.3. Etapa de terminación.

La etapa de terminación en la polimerización por RL's se da por:

- 1) Una reacción de segundo orden radical-radical y
- 2) La pérdida de la actividad del radical por transferencia de cadena.

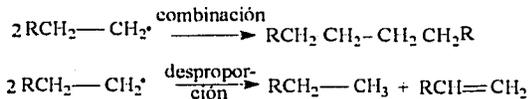
¹² Nayak, P. L. and Lenka, S. J. *Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.* C19, 83(1980).

¹³ Hauptman, E.; Waymouth, R.M.; Ziller, J.W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 11586-7.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La primera reacción es por combinación o por desproporción, en la reacción de combinación, dos espines de electrones desapareados cada uno situado en un átomo terminal de un radical de polímero diferente, se unen para producir un enlace covalente y una cadena de polímero más grande. En la reacción de desproporción, reaccionan dos macro-radicales y se expulsa un átomo por el otro radical, dando como resultado la formación de dos moléculas de polímeros inactivas, donde una molécula tiene una estructura saturada y la otra contiene un doble enlace. Comúnmente, la especie que se transfiere es un átomo de hidrógeno:



El segundo tipo de una reacción de terminación es la *transferencia de cadena*. El producto de la transferencia de cadena da un polímero inerte. A esto se le llama *transferencia degenerativa de cadena*; también, referido como *reacción de terminación de primer orden*. Las moléculas que aceptan el nuevo radical pueden ser cualquiera de la que están presentes en el medio, aquí se incluye a los disolventes, a las moléculas del monómero, a las cadenas poliméricas inactivas y a los iniciadores. Un ejemplo de transferencia de cadena es el siguiente:^{14,15}



2.4. Inhibición y retardo.

La polimerización por RL's está sujeta a la inhibición o retardo de reacciones colaterales con varias moléculas, con el fin de detener a la reacción. Estos supresores de polimerización se clasifican de acuerdo al efecto que ejercen sobre la reacción. Los *inhibidores* son compuestos que reaccionan rápidamente con todos los radicales que están presentes en la mezcla de reacción y detienen cualquier reacción que puede darse todavía en el proceso.

La eficiencia de un inhibidor depende de tres factores:

- De la constante de transferencia de cadena del inhibidor con respecto al monómero en particular,
- La reactividad del radical que forma el inhibidor y
- De la reactividad del monómero en particular.

Los fenoles y las arilaminas son los inhibidores de transferencia de cadena más comunes. Las quinonas¹⁶ son los inhibidores más efectivos de muchas reacciones de polimerización. En la reacción de fenoles, se considera que el comportamiento se da de la siguiente manera:

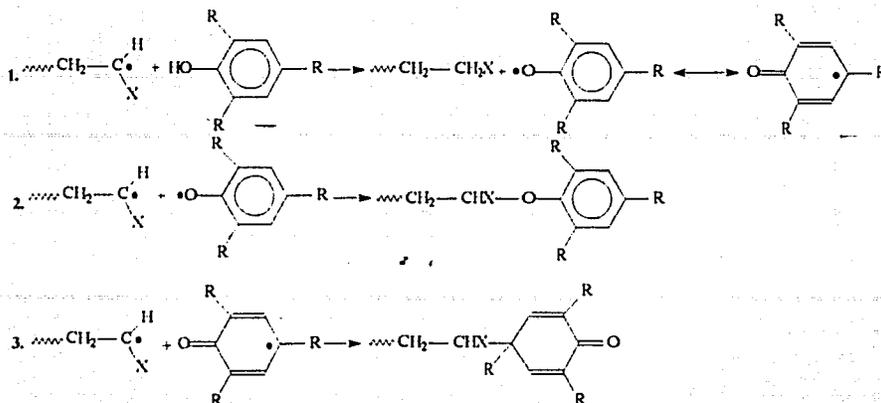
¹⁴ William A. Pryor, *Introduction to Free Radical Chemistry*, N. Y., (1966), pp 7-15.

¹⁵ Oster, G. and Yang, N. L., *Chem. Reviews*, 68(2), 125(1968).

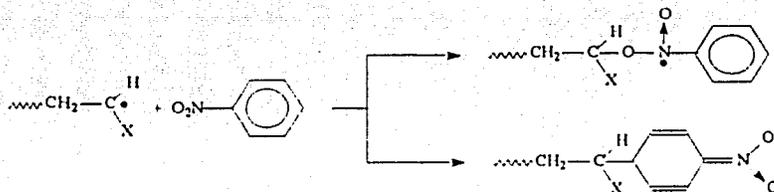
¹⁶ Fenichell, Stephen, *Plastic: The Making of a Synthetic Century*, HarperCollins, N. Y., 1996.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

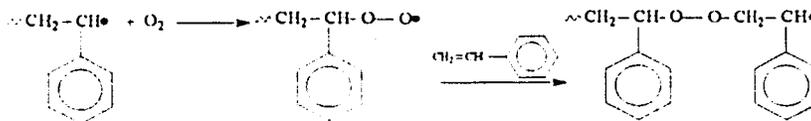
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Los *retardadores* son compuestos que también reaccionan con los RL's, pero afectan a la rapidez de reacción en general y la hacen lenta. Los compuestos nitro-aromáticos actúan como poderosos retardadores, su efecto es proporcional a la cantidad de los grupos nitro por molécula:



Unos cuantos monómeros, como el estireno y el metacrilato de metilo (MMA), después de una cuidadosa purificación, polimerizan a altas temperaturas (se asume que los estirenos sustituidos en el anillo se comportan igual). Las reacciones iniciadas térmicamente son más lentas que las ayudadas por iniciadores: así, el estireno polimeriza a una rapidez del 0.1 % por hora a 60 °C y solo 14 % a 127 °C. Sin embargo, el oxígeno actúa como un comonómero en la polimerización del estireno:



La rapidez de polimerización térmica del MMA es de alrededor el 1% menor que la rapidez del estireno.^{17, 18} Hay cuatro técnicas generales que se usan para la preparación de polímeros que es en *masa*, en *solución*, en *suspensión* y en *emulsión*.¹⁹

¹⁷ Mayo, F. R., *JACS*, 69, 2143(1947)

¹⁸ G. B. Burnett and L. D. Loan, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 219(1955)

¹⁹ Raimond, B., Seymour, Charles, E., *Introducción a la Química de los Polímeros*. Reverté, Madrid, (1995), pp 5-36

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. Requisitos básicos para la polimerización radicalica controlada – viviente.

La descripción de un mecanismo de polimerización requiere de la definición de todas las etapas elementales que se encuentran involucradas en el proceso: inicio, propagación, reacciones de rompimiento de cadena (transferencia y terminación), de intercambio de cadena, isomerización, etc. El rompimiento homolítico reversible de las especies durmientes, como ya se comentó, se puede realizar por medios térmicos, fotoquímicos o químicos.²⁰

La *polimerización viviente* (PV)²¹ es una reacción de crecimiento de las cadenas donde el producto final tiene un PM controlado, bajas polidispersidades y grupos funcionales terminales deseados que pueden reiniciar una nueva reacción de polimerización.^{22,23} El PM final del polímero se puede ajustar variando la relación del monómero inicial con respecto al iniciador ($DP = \Delta[M]/[I]_0$), al tiempo que se mantiene una polidispersidad estrecha.²⁴

Los polímeros se pueden funcionalizar usando unos cuantos monómeros controlando su química, la estructura del iniciador y de los grupos activos de los agentes controlantes; con la ayuda de la PV se puede crear muchos materiales nuevos²⁵ conteniendo una vasta gama de propiedades variando la topología del polímero (por ejemplo, lineal, estrella, peine, hiper-ramificado, etc.), la composición del producto (por ejemplo en aleatorio, en gradiente, en injerto, etc.), o los grupos funcionales en varios sitios del polímero (por ejemplo que sea terminal, centrado, etc.), ver **Figura 1**.²⁶

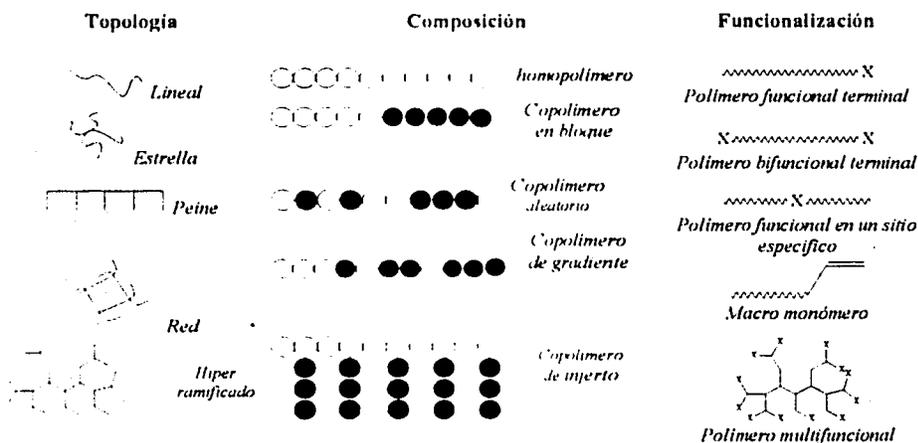


Figura 1. Caracterización de los polímeros.

²⁰ D. Gieszt, D. Mardare and K. Matyjaszewski *Macromolecules* 27, 6380 (1994)

²¹ Colombani, D. *Prog. Polym. Sci.* 22(1997), 1649

²² Darling, T. R., Davis, T. P., Fryd, M., Gridnev, A., Haddleton, D. M., Iltel, S. D., Matheson, R., Moad, G., Rizzardo, E. *J. Polymer Science: Part A: Polym. Chem.* 38, 1706(2000).

²³ Jagur-Grodzinski, J. *Reactive and Functional Polymers* 49, 1-54 (2001).

²⁴ Patten, Timothy and Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* 1998, 10, 901.

²⁵ Webster, O. W. *Science* 1991, 251, 887.

²⁶ Matyjaszewski, K. *Macromol. Symp.* 111, 47-61(1996).

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la *polimerización radicalica controlada - viviente* (PRCV), una característica muy importante; además de realizarse por RL's, es el perfil que presenta la curva del avance de la conversión vs. el PM, que exhibe un incremento lineal. Los métodos más representativos son las polimerizaciones mediante nitróxidos,^{27, 28} polimerizaciones de transferencia de átomo controladas por rutenio(II)/aluminio en complejos de cobre/bipiridina,²⁹ polimerizaciones mediante Co(II) de los metacrilatos³⁰ y la polimerización del estireno usando un método de transferencia degenerativa.³¹

Las reacciones de crecimiento de cadena en la PRCV proceden con ausencia de reacciones irreversibles en la cadena en crecimiento, así como de la etapa de terminación, lo que facilita que la iniciación sea completa y exista un rápido intercambio entre las especies participantes; sin embargo, en los sistemas de RL homogéneos es difícil eliminar la terminación bimolecular entre las especies que se encuentran presentes en la mezcla de reacción.

La PRCV proporciona un peso molecular que se establece por las concentraciones del controlador y la conversión de producto formado, lo que hace viable polidispersidades muy estrechas y polímeros que pueden ser reactivados para la extensión de la cadena o para la síntesis de bloques (copolimerización).^{32, 33, 34} Al obtenerse una vasta serie de arquitecturas de los polímeros, la PV ofrece una amplia gama de materiales nuevos con aplicaciones en las áreas de los surfactantes, dispersantes, recubrimientos, adhesivos, microelectrónica, membranas en el área farmacéutica y biomateriales que tienen la potencialidad de revolucionar gran parte de la industria de los polímeros.

La diferencia entre las polimerizaciones radicalicas convencionales y la PRCV es el tiempo de vida de la cadena. En sistemas de cadena convencionales, los RL's nacen, crecen y mueren en un periodo de aproximadamente 1 seg.; durante este tiempo no se puede realizar manipulaciones sintéticas tales como la extensión de la cadena, funcionalización terminal, variación del monómero, etc. En cambio, con las condiciones controlada - viviente, las cadenas crecen durante varias horas permitiendo realizar una ingeniería macro-molecular precisa,³⁵ la transferencia de cadena reversible es muy rápida sin reacciones colaterales, permitiendo controlar al proceso gracias a la reducción de la rapidez de terminación con respecto a la rapidez de propagación por medio de una concentración baja de los RL's de las cadenas en crecimiento, logrando que las reacciones de iniciación y de propagación sean muy similares.³⁶

Debido a que muchas cadenas están en estado durmiente y los radicales se mantienen a bajas concentraciones, todas las cadenas se pueden iniciar al mismo tiempo y llevar a cabo un crecimiento en diversas direcciones, permitiendo arquitecturas complejas, por ejemplo estrellas bien definidas, la adquisición de grupos funcionales terminales y bloques de copolímeros. Hay tres requisitos generales para que la PRCV funcione:

²⁷ S. G. Gaynor, D. Greszta, T. Shigemoto and K. Matyjaszewski *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints* 35,(2), 585(1994).

²⁸ C. J. Hawker, *JACS*, 116, 11185(1994).

²⁹ Ando, T., Kato, M., Kamigaito, M. and Sawamoto, M., *Macromolecules* 29, 1070(1996).

³⁰ Gaynor, S. G., Wang, J. S. and Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 8, 8051(1995).

³¹ Greszta, D. and Matyjaszewski, K. *J. Polymer Sci., Chem. Ed.*, 35,1857(1997).

³² Penczek, S; Kubisa, P; Szymanski, R; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1991, 12, 77.

³³ Quirk, R. P; Lee, B; *Polym. Int.* 1992, 27, 359.

³⁴ Greszta, D and Matyjaszewski, K; *Macromolecules* 1996,29,7661-7670.

³⁵ Rizzardo, E., Chicfari, J., Mayadunne, R., Moad, G., Thang, S. *Macromol. Symp.* 174, 209(2001).

³⁶ Zink, M., Colombani, D., Chaumont, P., *Eur. Polym. J.* 33, 1433(1997).

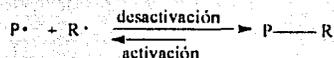
Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

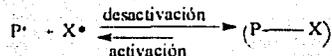
- Formación rápida y cuantitativa de los RL's en la etapa de inicio.
- Intercambio rápido entre las especies dormidas.
- Concentración pequeña de las cadenas involucradas en las reacciones de rompimiento de cadenas.³⁷

Las polimerizaciones de RL's controlada-viviente están basadas en las desactivaciones reversibles del crecimiento de las cadenas. Matyjaszewski dividió tales reacciones en tres clases:³⁸

- Desactivación de los radicales en crecimiento con RL's estables por la formación reversible de las especies durmientes.



- Desactivación reversible de los radicales en crecimiento con especies "no radicálicas" por la formación de los RL's durmientes y persistentes



- Transferencias degenerativas reversibles basados en las reacciones de intercambio entre los radicales en crecimiento y los agentes de transferencia



3.1. Tipos especiales de agentes de transferencia para la polimerización viviente.

Existen algunos agentes de transferencia (AT) que se han utilizado con éxito para la polimerización del estireno, de acrílicos y de acetatos de vinilo, como los radicales persistentes centrados en el fósforo,³⁹ compuestos orgánicos de aluminio y de boro.⁴⁰ Chung y colaboradores⁴¹ describieron un iniciador de radicalico viviente que está basado en los aductos de oxidación de alquil-9-borabicyclononanos, semejante al hexil-9-borabicyclononano. estos iniciadores se forman *in situ* por reacción con el oxígeno. Los radicales alcoxi son muy reactivos y son los que inician las polimerizaciones por RL's; posteriormente, los radicales borinato forman enlaces débiles y con crecimiento en las cadenas para funcionar como agentes de transferencia.

³⁷ Matyjaszewski, K. ACS Symp. Ser. 2000, 769, 278-286

³⁸ Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 26, 1787(1993).

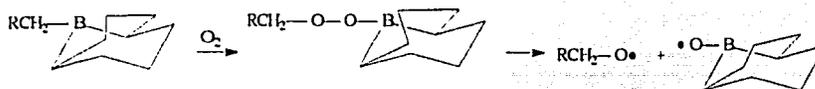
³⁹ Milovskaya, E. B. *Russ. Chem. Rev.* 42(2), 1979(1973).

⁴⁰ Bustfield, W., Jenkins, I., Nakamura, T., Monteiro, M., Rizzardo, E., Sayama, S., Ihang, S., Van Le, P., Zayas-Holdsworth, C. *Polymers for Adv. Tech.* 9, 94-100(1998).

⁴¹ J. S. Chung, H. L. Lu and W. Janyikul *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints* 36(1), 241(1995).

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



3.2. Comparación de los procesos de polimerización viviente NMP, ATRP y RAFT.

Los procesos de polimerización radicalica controlada – viviente incluyen a un gran número de monómeros polimerizables, condiciones de reacción típicas (tales como temperatura, tiempo de reacción, sensibilidad a impurezas, etc.), diferentes grupos ó átomos transferibles y varios aditivos tales como catalizadores, aceleradores, etc.⁴² Los métodos más sobresalientes que existen son:

- **NMP** (por sus siglas en inglés *Nitroxide Mediated Polymerization*) se puede iniciar con iniciadores comerciales para RL's en presencia de radicales nitróxidos estables y/o por disociación de "iniciadores unimoleculares" (alcoxiaminas)⁴³, descomponiéndose en un radical nitróxido estable, que actúa como un efectivo iniciador de radicales libres activo. Subsecuentes polimerizaciones involucran la unión reversible de los compuestos mediadores a las cadenas en crecimiento.²¹

El NMP fue muy bien representado al principio por el 2, 2, 6, 6-Tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), que se utilizó exitosamente solo para el estireno y copolímeros debido a su pequeña constante de equilibrio. Para acrilatos y metacrilatos no hubo un control del PM del polímero formado.

Algunas mejoras han sido reportadas para la polimerización de acrilatos con nitróxidos de estabilidad térmica (por ejemplo, 4-oxi TEMPO) y aceptables resultados se han obtenido con nitróxidos voluminosos, tales como los derivados del éster fosfonato,⁴² donde la polimerización de acrilatos y acrilamidas fue exitosa. Las polidispersidades de los polímeros de estireno y copolímeros controlados por el TEMPO o en presencia de alcoxiaminas generalmente están en un intervalo de 1.2 – 1.4.⁴⁴

- El **ATRP** (sus siglas en inglés *Atom Transfer Reversible Polymerization*) está basado en la transferencia de un átomo (por lo común un halógeno) de un iniciador durmiente o cadena polimérica a una sal de metal de transición. El metal es oxidado cuando el átomo de halógeno es transferido para generar un RL.³⁵ El ATRP ha sido usado exitosamente para un gran número de monómeros, aunque para la homopolimerización del acetato de vinilo todavía no hay datos. La selección del pH y en los sistemas iniciantes se han llevado recientemente a la polimerización controlada del ácido metacrílico. Se ha publicado para este proceso la utilización de metales con valencia cero,³⁵ indicando que es el método más robusto en la PRCV.

⁴² Matyjaszewski, K., *Polym. Prepr.* 40(2), 1999, 309-310.

⁴³ Hawker, C. J., *Acc. Chem. Res.* 1997, 30, 373.

⁴⁴ Zaremski, Michail Yu; Plutalova, A. V.; Lachinov, M. B.; Golubev, Vladimir B.; *Macromolecules*, 33, 2000, 4365-4372

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La catálisis debe estar disponible para la reacción y será lo suficientemente accesible en el medio de reacción. El ATRP se puede llevar a cabo en masa, solución, suspensión, dispersión y en emulsión a temperaturas que van de un intervalo de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Existe cierta tolerancia al oxígeno e inhibidores. Cuando hay halógenos terminales en las moléculas y que pueden fácilmente ser desplazados por otros grupos.

Hay una gran variedad comercial de iniciadores para el ATRP, tales como haluros de alquilo con α -fenilo, vinilo, carbonilo, ciano y múltiples átomos de halógeno, además de cualquier compuesto con un enlace débil heteroátomo-halógeno, tales como los haluros de sulfonilo. Un halógeno intermedio puede intercambiarse con el enlace del catalizador, tal intercambio mejora la eficiencia de la propagación de entrecruzamiento de los poli(acrilatos al polimetacrilato), el cual no puede llevarse por otros métodos de polimerización.

Las polidispersidades de los polímeros preparados por esta técnica de polimerización pueden llegar hasta 1.07, pero es muy común el intervalo de 1.2-1.4. Varios metales de transición como Cu(I), Ni(II) y Ru(II), han sido usados como catalizadores; el catalizador basado en Cu es el más económico y versátil,³⁵ y se ha utilizado con éxito en la polimerización de monómeros acrílicos y estirénicos.⁴⁵

Recientemente, se ha publicado⁴⁶ un nuevo tipo de PRCV, este es el proceso RAFT (por sus siglas en inglés *Reversible Addition-Fragmentation Transfer*), el cual es compatible a una amplia gama de monómeros que pueden contener grupos ácidos, sales de ácido y grupos amino terciario o hidroxilo. Las condiciones de polimerización que se utilizan son las mismas que en las polimerizaciones convencionales de RL's y se puede llevar a cabo en masa, solución, emulsión y en suspensión. Los iniciadores empleados comúnmente son compuestos azo y peroxi.

Los sistemas de transferencia degenerativa y el RAFT en particular, pueden potencialmente usarse para cualquier monómero polimerizable por RL's; sin embargo, las reacciones de los ésteres de vinilo son aparentemente más difíciles requiere por lo tanto altas temperaturas ($T > 140\text{ }^{\circ}\text{C}$) o el reemplazo de los ditioésteres por xantatos.

En teoría, todos los sistemas clásicos por radicales libres se pueden convertir al proceso RAFT o a otro sistema de transferencia generativo en presencia de agentes de transferencia. En la **Tabla 1** se resume las características principales de estos tres procesos de polimerización viviente.^{1, 47}

⁴⁵ Wong, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1995, 28, 7901.

⁴⁶ Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Kristina, J.; Jeffery, J. Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* 1998, 31, 5559-5562.

⁴⁷ Fischer, H., *Chem. Rev.* 2001, 101, 3581

Tabla 1. Comparación de NMP, ATRP y RAFT.

Características/sistemas	NMP (Nitroxide Mediated Polymerization)	ATRP (Atom Transfer Reversible Polymerization)	RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Transfer)
Monómeros	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Estireno para el TEMPO. ➤ También acrilatos y acrilamidas para nuevos nitroxidos ➤ No para metacrilatos 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Casi todos los monómeros que contengan dobles enlaces activados ➤ No es posible en el acetato de vinilo 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Aplicable a todos los monómeros que se utilizan en polimerización por RL.
Condiciones	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Temperatura elevadas (>120 °C para el TEMPO) ➤ Sensible al oxígeno 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Gran intervalo de temperaturas (-20 a 150 °C) ➤ Tolerancia al oxígeno y al inhibidor con metales en valencia cero 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Temperatura elevadas para monómeros poco reactivos (T>140 °C) ➤ Sensible al oxígeno
Grupos terminales	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Alcoxiaminas ➤ Requiere química radicalica para las transformaciones ➤ Relativamente caro ➤ Inestable térmicamente 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ (pseudo) haluros de alquilo ➤ tanto en química de S_N, E o de R_L para transformaciones ➤ barato y disponible ➤ térmicamente y fotoestable ➤ intercambio del halógeno por medio de entrecruzamiento de propagación 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ ditióésteres ➤ química radicalica para las transformaciones (química de S_N o de R_L) ➤ relativamente caro ➤ térmicamente aceptable y poco fotoestable ➤ presentan color y/o olor
Aditivos	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ninguno ➤ NMP puede acelerarse con compuestos acilo 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Catalizador de metal de transición ➤ Facilidad de eliminación al reciclamiento 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Iniciador de radicales convencional ➤ Puede disminuir la funcionalidad terminal ➤ Puede producir también muchas cadenas nuevas

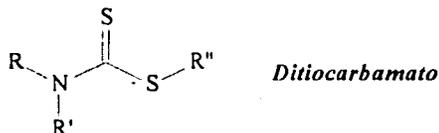
Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. Introducción al proceso RAFT.

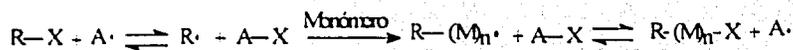
4.1. El Proceso RAFT.

Los primeros esfuerzos para producir polimerizaciones “vivientes” se realizaron a partir de los *iniferters* (compuestos que realizan las funciones de iniciador, agente de transferencia (AT) y/o terminador en la polimerización radicalica); así, las especies obtenidas por medio de los *iniferters* tienen la capacidad de reiniciar la reacción con monómeros de vinilo.⁴⁸ El término *iniferter* se propuso por Otsu y Yoshida en 1982.⁴⁹ Un tipo de *iniferter* es el de los radicales centrados en el átomo de azufre en los ditiocarbamatos, estos reaccionan reversiblemente con crecimiento en las terminales de las cadenas poliméricas, actualmente existen muchos esfuerzos para obtener nuevos agentes que funcionen como *iniferters* para la PV.^{50, 51}



Para llevar a cabo la polimerización viviente por RL's con una transferencia de cadena reversible (también denominado “Transferencia de cadena degenerativa”)⁴⁵ se tiene el siguiente mecanismo (ver Esquema 4).

Esquema 4 Mecanismo simplificado de la polimerización de Transferencia de Cadena Degenerativa.



La especie A-X es un AT que reacciona con el radical libre iniciante (R•) o con los propagantes (R-(M)_n•) para dar otros agentes de transferencia (R-X, R-(M)_n-X) y una especie capaz de reiniciar la polimerización (A•).

Se han publicado algunos procesos basados en el mecanismo de transferencia de cadena reversible,^{52, 53} en este tipo de casos entra el método RAFT que involucra la presencia del controlador (I) que le otorga la característica viviente a la polimerización radicalica, el cual reacciona por medio de un equilibrio dinámico entre el radical propagante (P_n•) y la cadena durmiente (6) por un mecanismo de transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible. El mecanismo fue propuesto por Rizzardo y colaboradores,^{42, 54, 55} donde P_n y P_m son cadenas poliméricas (ver Esquema 5).

⁴⁸ Itharankkharasu, K and Radhakrishnan, G. *Eur. Polym. J.* 33, 1779(1997).

⁴⁹ Otsu, T. and Yoshida, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 3, 133(1982).

⁵⁰ Kitano, H., Chibashi, M., Nakamata, S., Ide, M. *Langmuir* 1999, 15, 2709.

⁵¹ Ding Chen, X., Yuan Qiu, K., Swift, G., Westmoreland, D., Wu, S. *Eur. Polym. J.* 36, 1547(2000).

⁴² Gaynor, S., Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1995, 28, 8051.

⁵⁴ Kristina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C.; Berge, C.; Fryd, M. *Macromolecules* 1995, 28, 5381.

⁵⁵ Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* 1999, 32, 5457-5459.

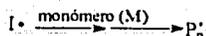
⁴⁵ Moad, Graeme; Chiefari, John; Chong, (Bill) YK; Kristina, Julia; Mayadunne, Roshan T.A; Postma, Almar; Rizzardo, Ezio y Thang, San H. *Polim. Int.* 49:993-1001 (2000)

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición-fragmentación radicalica.

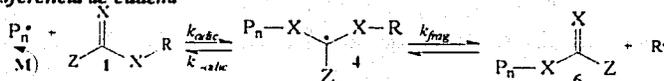
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esquema 5 Mecanismo de la polimerización RAFT.

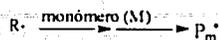
Iniciación



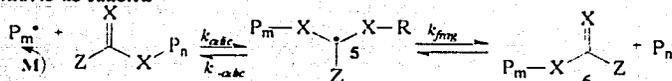
Transferencia de cadena



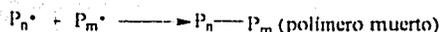
Reiniciación



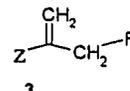
Equilibrio de cadena



Terminación



La eficiencia de los controladores 1, depende de su constante de transferencia y es determinada por la naturaleza de los grupos X, Z y R. Los controladores más efectivos para la polimerización RAFT son los compuestos ditiocarbonílicos 2, donde R debe ser un buen grupo saliente como RL capaz de reiniciar la polimerización y Z debe ser un grupo que modifica la actividad del grupo ditiocarbonilo hacia la adición del radical.^{42, 56} Z debe de activar (o al menos no desactivar) a dicho grupo. Los controladores 3, también pueden funcionar como agentes RAFT.⁵⁵



Una excelente ventaja del RAFT sobre los otros métodos de PRCV es su compatibilidad a una amplia gama de monómeros funcionalizados, como por ejemplo al ácido metacrílico, la sal de sodio del ácido estirensulfónico, el metacrilato 2-hidroxietilo o el metacrilato 2-(dimetilamino) de etilo. Los productos que se obtienen son homopolímeros, copolímeros aleatorios o bloques de copolímeros, que tienen un PM controlado y generalmente polidispersidades muy estrechas (comúnmente <1.2, algunas veces <1.1).⁴²

Se han realizado esfuerzos para crear modelos cinéticos que involucren las etapas de iniciación, propagación, transferencia de cadena (ya sea con el monómero, con el disolvente y con el agente RAFT) y en la etapa de terminación, para poder entender la química de polimerización en este tipo de proceso de polimerización por RL's.^{57, 58} Existen estudios que ayudan a identificar los intermediarios que están involucrados en la trayectoria de la reacción.⁵⁷

⁴² Mayadunne, R; Rizzardo, E; Chiefari, J; Kristina, J; Moad, G; Postma, A; Thang, S. *Macromolecules* 2000, 33, 243-245.

⁵⁷ Zhang, M and Haruo Ray, W. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 4336.

⁵⁸ Barner-Kowollik, Ch., Quinn, J, Morley, D, Davis, T. *J. Polym. Science: Part. A: Polym. Chem.* 39, 1353(2001).

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con esto, el proceso RAFT reúne muchos de los criterios que se establecen para la PV, desafortunadamente se tiene la existencia de intermediarios de RL's; por lo que, está la posibilidad de tener una reacción de terminación y obtener una cierta cantidad de polímero muerto no controlado. Para tener polidispersidades más estrechas y obtener el más alto grado vivo en el proceso RAFT, es deseable minimizar la concentración del iniciador.

Los experimentos que se han realizado para una serie de polimerizaciones térmicas con estireno para un intervalo de concentraciones del AT, se obtiene como conclusión que a altas concentraciones del controlador aparece una PDI muy estrecha y una distribución del PM unimodal. Los requisitos para que un compuesto ditióéster sea efectivo como un agente RAFT son: a) tanto la rapidez de adición como la de fragmentación deben ser más rápidas que la rapidez de propagación y b) el radical expulsado (R•) debe ser capaz de reiniciar la polimerización (**Esquema 5**, Pág. 16).

El primer requisito asegura un rápido consumo del agente RAFT inicial y un rápido equilibrio entre las especies durmientes y las activas, mientras que el segundo asegura la continuidad del proceso de crecimiento de las cadenas.⁵⁵ El mecanismo de activación en el proceso RAFT posiblemente involucra una transferencia de cadena reversible de adición-fragmentación. Las bajas polidispersidades ($M_w/M_n < 1.1$) de los polímeros producidos son una indicación que este método es extremadamente eficiente. Las constantes de rapidez de intercambio son dependientes de la estructura del grupo ditióéster.⁵⁹

Para una transferencia de cadena convencional, la constante de transferencia (k_{tr}) está dado por la relación de la constante de rapidez de adición de cadena con respecto a la de propagación (k_{tr}/k_p); pero, para el caso de los controladores que reaccionan por adición - fragmentación, k_{tr} es un término compuesto que depende de la constante de adición al grupo tiocarbonilo k_{adic} y la participación del intermediario 4 (Pág. 16), entre las materias primas y los productos como se muestra en la siguiente ecuación (1):⁶⁰

$$k_{tr} = k_{adic} \frac{k_{frag}}{k_{frag} + k_{-adic}} \quad (1)$$

4.2. Efecto del grupo Z en la actividad de los agentes RAFT.

La teoría sugiere que para obtener polidispersidades estrechas (<1.5) en una polimerización por lote con transferencia de cadena degenerativa, la constante de transferencia de los controladores RAFT debe ser mayor a 2.^{7, 61} Hay que notar que en las condiciones de reacción es necesario considerar las constantes de transferencia tanto del controlador como de los controladores poliméricos RAFT formados durante el curso de la reacción. La magnitud de las constantes de transferencia depende de los grupos Z, R, del(los) monómero(s) a ser polimerizado(s) y de la temperatura de reacción.

Para evaluar el efecto del grupo Z en la actividad de los ditióésteres en el proceso RAFT, se determinaron las constantes de transferencia aparente de una serie de compuestos ditiocarbonato de bencilo con estructura general Z-C(=S)SCH₂Ph en la polimerización de estireno en masa a 110 °C (**Tabla 2**).⁵⁶

⁵⁵ Chong, Y.; Le, F. P. F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Macromolecules* 1999, 32, 2071.

⁵⁶ Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Macromolecules* 2001, 34, 402-408.

⁵⁷ Miller III; Zhuang, R.; Yan D y Litvanko G. *Macromolecules* 1995, 28, 4326.

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Conforme la concentración del controlador se reduce, las polidispersidades aumentan, las constantes de transferencia disminuyen en la serie conforme Z es arilo > alquilo \approx alquilitio \approx pirrol > ariloxi > amido > alkoxi > dialquilamino.⁵⁶

Tabla 2.

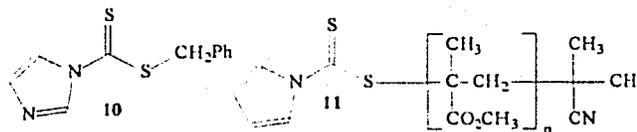
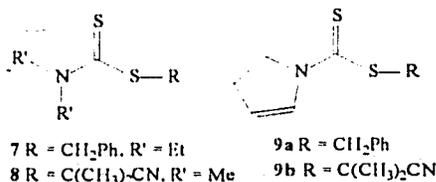
Constantes de transferencia aparentes (k_{tr}) para compuestos ditiocéster de bencilo $Z-C(=S)SCH_2Ph$ en la polimerización de estireno en masa a 110 °C

controlador RAFT	k_{tr}	controlador RAFT	k_{tr}
2c, Z= Ph	26 ^a	2k, Z'= OC ₆ F ₅	2.3
2i, Z= SCH ₂ Ph	18 ^a	2m, Z= lactama	1.6
2h, Z= CH ₃	10	2j, Z= OPh	0.72
2n, Z= pirrol	9	2l, Z= N(Et) ₂	0.01 ^b

^a En el caso de los agentes más activos, la medición de las "constantes de transferencia" obtenidas de las pendientes de una gráfica de log[controlador RAFT], son dependientes de la concentración inicial del controlador y disminuye con el aumento de las concentraciones de estos. El fenómeno es explicable en términos de la reversibilidad de la reacción de transferencia y los valores citados (para [controlador RAFT]=0.03 M y el monómero en masa), serán considerados como los valores mínimos.

^b 80 °C.

El N,N-dietilditiocarbamato de S-bencilo **7**, se ha reportado como un "fotoiniferter" en la polimerización radicalica.⁶² Este y otros ditiocarbamatos similares, tales como el N,N-dimetil ditiocarbamato de S-(2-cianoprop-2-ilo) **8**, no son muy efectivos como agentes RAFT.⁶³ Por ejemplo, cuando el estireno se calienta a 100 °C en la presencia del compuesto **7**, amplias polidispersidades de poliestireno ($M_w/M_n = 1.86$), con $M_n = 317\ 100$, se obtiene después de 6 h (Tabla 3). Una pérdida similar de control se observa cuando el MMA se polimeriza en presencia del ditiocarbamato **8**, (Tabla 3). Con estos resultados se muestran que los radicales propagantes bajo las condiciones térmicas pasan por una transferencia de cadena reversible de adición - fragmentación tipo "iniferter", a pesar de tener buenos grupos salientes.^{63, 64}



⁶² Otsu, T; Yoshida, M; Kuriyama, A. *Polym. Bull.* 1982, 7, 45-50.

⁶³ Thang, S; Chong, Y; Mayadunne, R; Moad, G; Rizzardo, E. *Tetrahedron Lett.* 1999, 2435-2438.

⁶⁴ Lambrinos, P; Tardi, M; Polton, A; Sigwalt, P. *Eur. Polym. J.* 1990, 26, 1125-1135.

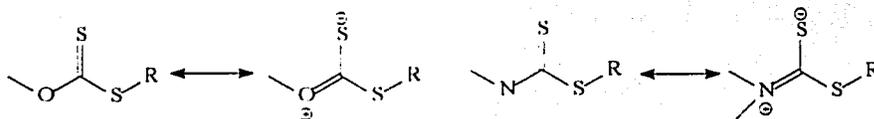
Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.

Monómero (conc. en benceno, °C)	RAFT (M x 10 ²)	Iniciador (M x 10 ²)	Tiempo (h)	M _n	PDI	Conv. (%)
Estireno (masa, 100)	10 (2.93)	Térmico	16	8 700	1.14	30
Estireno (masa, 100)	---	Térmico	3	319 600	1.62	15
Estireno (masa, 100)	7 (2.97)	Térmico	6	317 100	1.86	15
Estireno (masa, 100)	9a (2.97)	Térmico	30	15 600	1.20	60
Estireno (masa, 60)	11 (1.03)	AIBN (0.18)	16	25 600	1.15	31
MMA (7.02 M, 60)	---	AIBN (0.73)	2	274 900	1.67	23
MMA (7.02 M, 60)	8 (1.12)	AIBN (0.73)	8	312 500	1.94	>95
MMA (7.02 M, 60)	9b (1.12)	AIBN (0.73)	16	51 500	1.19	>95
MA (2.22 M, 60)	9a (1.48)	AIBN (0.073)	16	8 800	1.17	74
MA (2.22 M, 60)	10 (0.15)	AIBN (0.066)	4	82 600	1.14	66

La baja reactividad de los derivados de ditiocarbamato y xantatos se demuestra cualitativamente en términos de la importancia de sus formas canónicas (**Esquema 6**). Esto tiene como resultado una reducción del carácter del doble enlace en el enlace tiocarbonilo, con una baja en la rapidez de adición en el azufre y; por lo tanto, la rapidez global de la transferencia de cadena también disminuye.⁶⁵

Esquema 6 Formas canónicas de xantatos y ditiocarbamatos.

Este efecto se elimina en el caso de los ditiocarbamatos cuando el par electrónico del nitrógeno es parte de un sistema aromático como **12** o cuando el nitrógeno tiene a un grupo carbonilo vecino como en la molécula **13** o imidazol **10**:⁶⁶ por esta razón, a los controladores **9-11** se les realizó pruebas de cinética de polimerización y sus resultados se muestran en la Tabla 3, donde se indica que hay un control del producto formado. El sustituyente Z también se espera que influya a la rapidez de fragmentación de los radicales intermedarios **4** y **5** (**Esquema 5**, Pág. 16).

Puede razonarse que los sustituyentes que estabilizan a los radicales, retardaran la rapidez de fragmentación y viceversa.⁶⁷ Otros derivados de ditioéster que permiten tales deslocalizaciones (como los derivados de los indoles), tienen un comportamiento similar.



⁶⁵ Hadad, C.; Rablen, P.; Wilberg, K. *Journal Organic Chemistry* 1998, 63, 8608-8681

⁶⁶ Katritzky, A.; Marson, C.; Faid-Allah, H. *Heterocycles* 1987, 26, 1657-1669

⁶⁷ Mayadunne, R.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Kwong Chong, Y.; Moad, G.; Thang, S. *Macromolecules* 1999, 32, 6977

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición-fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3. Efecto del grupo R en la actividad de los agentes RAFT.

R debe ser un buen grupo saliente como RL en el proceso RAFT (Pág. 16, especies 2 y 3), el efecto de R en la reacción de polimerización se determinó por medio de las constantes de transferencia aparente de una serie de derivados de ditiobenzoato con la estructura general PhC(=S)S-R en la polimerización del MMA en masa a 60 °C (Tabla 4).⁵⁶ Esto se basó en la consideración de que el grupo R no afecta dramáticamente la rapidez de adición al grupo tiocarbonilo. Para que el controlador RAFT sea efectivo, R debe ser un buen grupo saliente homolíticamente con respecto al radical propagante y también ser eficiente en la reiniciación de la polimerización.

Las transferencias bajas de los ditiobenzoatos de bencilo y de 1-feniletilo, indican que los factores estéricos pueden ser más importantes que la estabilidad del radical como grupo saliente. La importancia de los factores estéricos se puede observar en el ditiobenzoato 2, 4, 4-trimetilpen-2-ilo 2g que tiene una constante de transferencia más alta que el ditiobenzoato de *tert*-butilo 2c. El ditiobenzoato de cianoisopropilo 2d tiene una constante más alta que el ditiobenzoato de cumilo 2a, lo que sugiere que los factores polares son también de importancia en la determinación de la constante de transferencia. Se ha observado que uno de los controladores más versátiles es el ditiobenzoato de cumilo 2a.⁴⁵

Tabla 4.
Constantes de transferencia aparentes (k_{tr}) para compuestos ditiobenzoatos de alquilo PhC(=S)S-R en la polimerización de MMA en masa a 60 °C.

controlador RAFT	k_{tr}	controlador RAFT	k_{tr}
2d, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	13 ^a	2b, $\text{R}=\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{Ph}$	0.16
2a, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$	10 ^a	2f, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0.03
2e, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{Et}$	2	2c, $\text{R}=\text{Cl}_2\text{Ph}$	0.03
2g, $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0.4		

^a En el caso de los agentes más activos, la medición de las "constantes de transferencia" obtenidas de las pendientes de una gráfica de $\log[\text{controlador RAFT}]$, son dependientes de la concentración inicial del controlador y disminuye con el aumento de las concentraciones de estos. El fenómeno es explicable en términos de la reversibilidad de la reacción de transferencia y los valores citados (para $[\text{controlador RAFT}] = 0.03 \text{ M}$ y el monómero en masa), serán considerados como los valores mínimos.

A muchos agentes RAFT se les encuentra un comportamiento de ser retardadores en el proceso de polimerización comparándolos con las reacciones que se llevan en ausencia de dichos controladores (dentro de $\pm 20 \%$).⁵⁹ y basándose en el mecanismo que se presenta en el Esquema 5 (Pág. 16), varias explicaciones para el retardo se pueden prever:

- I. Una fragmentación lenta del aducto 4 (Esquema 5) formado del reactivo inicial RAFT.
- II. Una fragmentación lenta del aducto 5 (Esquema 5) formado del reactivo polimérico RAFT.
- III. Una reiniciación lenta por el radical expulsado (R').
- IV. Una especificidad del radical expulsado (R') para adicionarse tanto al reactivo RAFT como al monómero.
- V. Una especificidad para el radical propagante (P_n) para adicionarse al reactivo RAFT como al monómero (es decir, constantes de transferencia muy altas).

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los datos de conversión y de PM para las polimerizaciones del estireno y el acrilato de n-butilo en solución llevadas a cabo en presencia de varios ditiésteres, se muestran en las **Tablas 5 y 6**.⁵⁵ Se observa que la polimerización del estireno en presencia del controlador **2a**, el efecto de retardo se presenta con una duración arriba de 1 hora (**ver Tabla 5**), pero a tiempos mayores la conversión se incrementa apreciablemente manteniéndose constante la polidispersidad. Esto se debe a que el radical cumilo inicia lentamente la polimerización (incisos **III** y **IV**). Con el uso del agente controlador **2d** el retardo es menor por tener un grupo saliente como RL más efectivo (radical cianoisopropil).

En cambio en las polimerizaciones del acrilato de n-butilo con los reactivos ditiobenzoatos de cumilo **2a** y el de bencilo **2c** se presenta marcadamente el fenómeno de inhibición. Los pesos moleculares son muy bajos, lo que es un indicador que hay un consumo del controlador RAFT inicial, por lo que a la inhibición se le atribuye al agente RAFT polimérico y a la lenta fragmentación del intermediario (**5**; incisos **II** ó **V**).⁵³ De acuerdo con esta hipótesis, la inhibición se alivia con un controlador menos activo, tal es el caso del ditiacetato de bencilo ($\text{CH}_3\text{-C(=S)S-CH}_2\text{Ph}$) **2h**. Es de anticiparse que los controladores RAFT con bajas constantes de transferencia darán fragmentaciones más rápidas.⁴²

Tabla 5.

Peso molecular y datos de conversión para la polimerización del estireno en tolueno (50 % w/w) a 110 °C en presencia de varios ditiésteres ⁴.

Agente RAFT	[Agente RAFT] (M)	Tiempo (min.)	Conversión (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
2 a	0.018	60	1	2010	1.07
2 a	0.018	120	17	3250	1.07
2 a	0.003	60	15	19200	1.23
2 d	0.022	60	15	2330	1.08
2 d	0.022	120	27	4100	1.07
---	0	60	21	61900	1.57
---	0	120	28	68500	1.62

Tabla 6.

Peso molecular y datos de conversión para la polimerización del acrilato de n-butilo en MEK (50 % w/w) a 80 °C en presencia de varios ditiésteres ⁴.

Agente RAFT	[Agente RAFT] (M)	Tiempo (min.)	Conversión (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
2 a	0.023	60	2	275	1.11
2 a	0.023	120	4	555	1.20
2 a	0.003	60	32	34000	1.25
2 c	0.025	60	3	790	1.16
2 c	0.025	120	7	1400	1.21
2 h	0.034	600	25	3550	1.18
2 h	0.034	120	50	6100	1.17
---	0	60	68	76050	2.63
---	0	120	81	89350	2.34

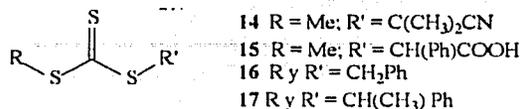
⁴ Iniciador azobis (isobutirato de metilo) 0.001 M

Síntesis de selenoésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con las anteriores observaciones, se ha realizado una reciente modificación a la estructura propuesta del controlador **2**, la siguiente característica es en la parte de $Z = S-R$; lo que da como resultado la obtención de los tritiocarbonilos. A estas sustancias se les ha comprobado que funcionan muy bien como agentes RAFT.^{57, 68}

Existen algunos aspectos que llaman la atención a este tipo de moléculas, los compuestos como **14** ó **15** tienen un solo grupo saliente y en el caso de **16** ó **17**, estos ostentan dos grupos salientes que pueden funcionar para esta tipo de proceso de polimerización.



Por ejemplo, para el controlador **14** se crea un polímero con la estructura de **18**, mientras que en el compuesto **16**, crece en dos direcciones para obtener un polímero con la estructura de **19** (ver Esquema 7). En la **Tabla 7** se ofrecen los datos experimentales donde se demuestra la efectividad de los tritiocarbonatos **14** – **17** en el control de la polimerización del estireno, acrilato de metilo (MA) y MMA. Los polímeros preparados con tritiocarbonatos simétricos tendrán el grupo funcional en la parte central de la molécula; como se puede apreciar en el compuesto **19**.⁵⁷

Esquema 7. Comparación del crecimiento del polímero con **14** y **16**.

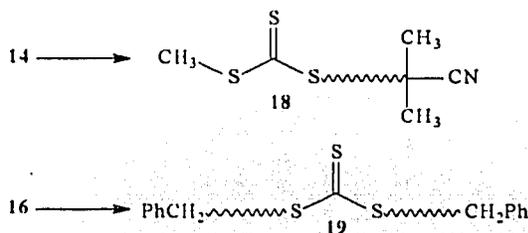


Tabla 7.

Monómero (conc. en benceno, °C)	RAFT (M x 10 ²)	Iniciador (M x 10 ²)	Tiempo (h)	M _n	PDI	Conv. (%)
Estireno (masa, 100)	14 , (2.93)	Térmico	20	11 800	1.06	36
Estireno (masa, 110)	16 , (2.92)	Térmico	16	17 200	1.19	65
Estireno (masa, 100)	17 , (2.92)	Térmico	20	13 900	1.06	38
Estireno (masa, 110)	14 , (2.93)	Térmico	48	27 800	1.09	91
Estireno (masa, 110)	15 , (2.93)	Térmico	48	29 200	1.07	92
MA (2.22 M, 60)	14 , (0.17)	AIBN (0.073) ^a	4	65 400	1.06	55
MA (2.22 M, 60)	16 , (0.17)	AIBN (0.073)	4	66 900	1.09	54
MMA (7.02 M, 60)	14 , (1.12)	AIBN (0.73)	4	24 100	1.27	38
MMA (7.02 M, 80)	14 , (1.12)	VAZO-88 (0.74) ^b	4	30 000	1.24	47
			8	59 300	1.13	>95
			8	59 300	1.13	>95

^a AIBN (2,2'-azobis (2-cianopropano)) ^b VAZO-88 (1,1'-azobis (1-ciclohexanocarbonitrilo))

⁵⁷ Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Moad, G.; Mayadunne, R.; Thang, S. *Polym. Prepr.* 1999, 40, 342-343.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

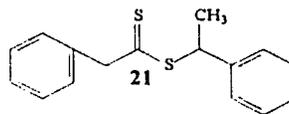
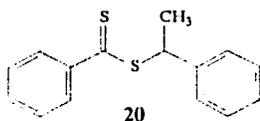
Se ha estudiado también la influencia de la temperatura en la polimerización del proceso RAFT, conforme se va incrementando la temperatura aumenta la rapidez de la polimerización sin que se llegue a afectar la polidispersidad del producto final.^{69, 70}

Con el proceso RAFT se pueden realizar polimerizaciones en emulsión ya sea para obtener una homopolimerización o la síntesis de bloques de copolímeros. En este caso, el método utiliza al agua como el medio continuo en donde el monómero es polimerizado como agregados de micelas por acción del surfactante; estos últimos, juegan un papel dual, ya que no solo proveen un lugar para la polimerización sino que también estabilizan las partículas del polímero.

Las principales ventajas que tiene la emulsión sobre la polimerización en masa o en solución es que se alcanzan altas conversiones y se tienen bajas cantidades del monómero residual; además, el calor producido por las reacciones exotérmicas se disipa con el agua.

Para la polimerización en emulsión es factible utilizar agentes controladores RAFT como los xantatos con un amplio intervalo de monómeros y de condiciones de reacción, los cuales dan resultados son muy aceptables.^{71, 72}

Recientemente se han realizado estudios con controladores que puedan polimerizar a temperatura ambiente, y para ello se usan técnicas como el UV o la radiación gamma para la iniciación de la polimerización. La presencia de controladores como el compuesto 20, retarda fuertemente la polimerización de acrilatos de alquilo.⁷³



Este retardo se debe a que hay una baja rapidez de la fragmentación del intermediario (pérdida del número de los radicales propagantes), o la falta de reactividad del grupo feniletilo a reiniciar la polimerización en estas bajas temperaturas (ver **Esquema 8**).

Para poder resolver este problema, se realizó una simple variación al grupo Z del agente RAFT, con el fin de dar una menor estabilidad al intermediario que se forma y; por lo tanto, incrementar la rapidez de la fragmentación, como se puede ver en el caso del compuesto 21.

Con este compuesto se realizaron polimerizaciones del acrilato de metilo a 25 °C obteniéndose bajas polidispersidades ($M_n = 241\ 417$, $PDI = 1.19$) lo que demuestra su carácter viviente (el peso molecular aumenta linealmente con la conversión).

⁶⁹ Kanagasabapathy, S., Sudalai, A., Benicewicz, B. *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 1076.

⁷⁰ Bai, Ru-Ke; You, Ye-Zi; Pan, Cai-Yuan; *Polym. Int.* 49, 898(2000).

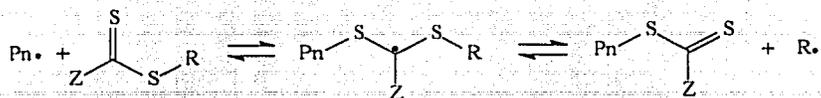
⁷¹ Monteiro, M., Sjöberg, M., Van der Vlist, J., Güttgens, Ch., *J. Polymer Science: Part A: Polym. Chem.* 38, 4206(2000).

⁷² Boutevin, B. *J. Polymer Science: Part A: Polym. Chem.* 38, 3235(2000)

⁷³ Quinn, J; Rizzardo, E; Davis, T. *Chem. Commun.* 2001, 1044.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esquema 8. Mecanismo de reacción de adición-fragmentación.

Los datos experimentales para este tipo de controladores RAFT se presentan en la **Figura 2:**⁷³

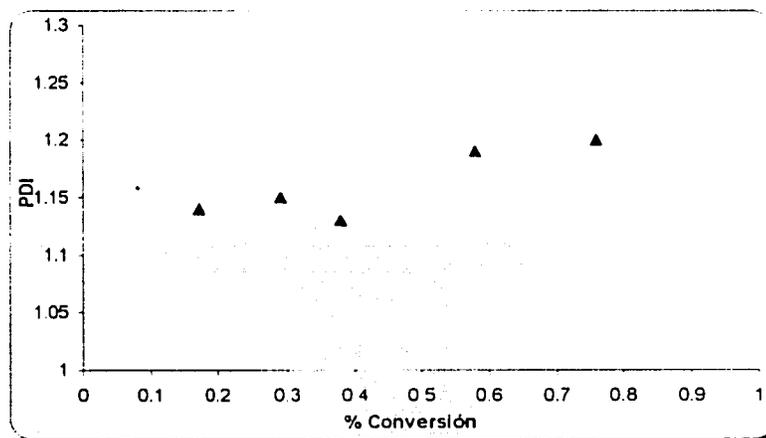
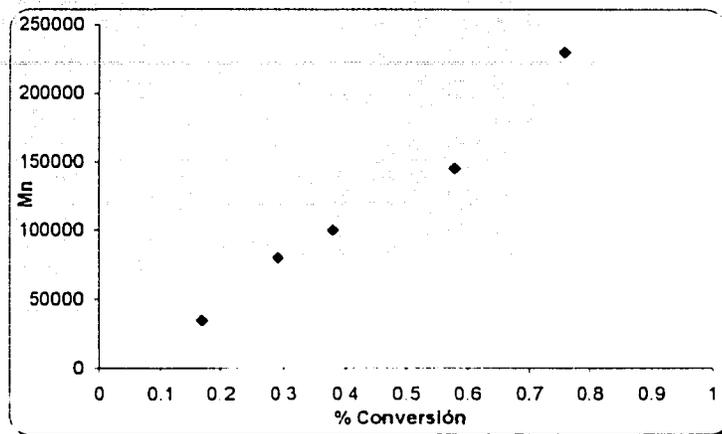


Figura. 2 Evolución del M_n y PDI con % conversión para **9** en la polimerización del MA a 25 °C.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5. Química de Compuestos Orgánicos de Selenio.

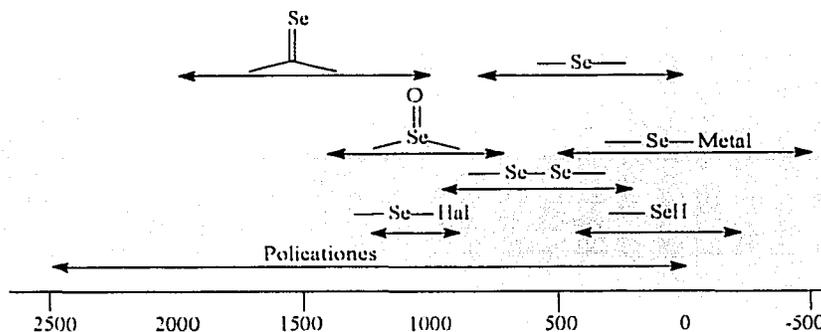
5.1. Consideraciones Generales

El desarrollo de la química de compuestos orgánicos de selenio se ha expandido rápidamente en los últimos años. Los compuestos de organoselenio permiten fácilmente en la introducción quimio-, regio- y estéreo selectiva de nuevos grupos funcionales en substratos orgánicos complejos. El selenio se puede introducir ya sea como un electrófilo, un nucleófilo o un radical libre y; una vez incorporado, se puede cambiar en diferentes grupos funcionales o emplearse primero para favorecer otras manipulaciones dentro de la molécula y eliminarlo en alguna etapa posterior de la reacción. Este tipo de compuestos han jugado papeles importantes en los sistemas biológicos y en la síntesis orgánica, además en la química de materiales.⁷⁴

Los aniones de organoselenio son potentes nucleófilos debido a que exhiben una fuerte preferencia a la reacción con ácidos suaves; por otra parte, cuando las especies de selenio contienen grupos salientes aceptables (Ej. Cl⁻, Br⁻, O₂CCF₃), sirven como electrófilos suaves. Una vez que el selenio se incorpora a la molécula, hay diferentes opciones para las subsiguientes manipulaciones del grupo funcional; por ejemplo, la parte del arilselenio es un grupo saliente relativamente pobre (su nucleofugacidad es comparable a la del fenóxido), uno puede efectuar una gran variedad de transformaciones sintéticas en los sitios lejanos de la molécula sin afectar al grupo organoselenio.⁷⁵ Los compuestos de este heteroátomo son muy versátiles como precursores de RL's los cuales son muy ampliamente usados, debido a que su estabilidad y su facilidad de preparación, ofrece ventajas únicas sobre los haluros orgánicos como precursores de RL's. A los selenoles y diselenuros se les ha encontrado aplicaciones como agentes reductores y atrapadores de radicales, respectivamente.

Un importante método para la caracterización de los compuestos que contienen selenio es la espectroscopia de RMN ⁷⁷Se; este isótopo tiene una abundancia natural del 7.5 %. La resonancia de ⁷⁷Se aparece en un intervalo de alrededor de 3000 ppm, haciendo a esta técnica de caracterización una herramienta muy sensible para el análisis de los compuestos que contienen selenio. En el Esquema 9 se indican algunos desplazamientos de diferentes compuestos de organoselenio:⁷⁷

Esquema 9. Desplazamientos químicos relativos a Me₂Se (ppm)



⁷⁴ Krief, A. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Abel, W; Stone, F; Wilkinson, G; Pergamon: Oxford, London., (1995), Vol. 11, p. 515.

⁷⁵ Liotta, D; *Acc. Chem. Res.* 17(1984), 28-34.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los compuestos de selenocarbonilo son mucho menos conocidos que sus análogos tiocarbonílicos. Hay un número de razones por la que no existe un conocimiento de este tipo de compuestos; primero, en la literatura inicial se describía a la química de los compuestos de selenocarbonilo con mucha confusión, muchos de los supuestos compuestos no mostraron el doble enlace C=Se; segundo, el hecho de que los compuestos de selenio en muchos casos se asemejan a sus análogos de azufre, pero se presentan algunas diferencias importantes ya que mientras el disulfuro de carbono y el sulfuro de fósforo (V) han sido ampliamente usados en la síntesis de compuestos tiocarbonílicos, los análogos de selenio proveen una menor utilidad en la preparación de compuestos selenocarbonílicos.⁷⁶ Finalmente, mientras muchos químicos orgánicos tienen alguna experiencia en el manejo de compuestos que contienen azufre, los reactivos orgánicos de selenio no han sido ampliamente usados en síntesis. La "selenofobia" tiene una razón ya que muchos compuestos de selenio son conocidos por ser altamente tóxicos.

El diselenuro de carbono es un compuesto con olor desagradable el cual debe manejarse con mucho cuidado, pues exhibe una gran tendencia a polimerizarse bajo condiciones de reacción nucleofílicas. El selenuro de fósforo (V) es un material poco soluble en disolventes polares y no polares, por lo que es muy difícil de caracterizar, y raramente ha sido utilizado con éxito en selenaciones. Muchos compuestos selenocarbonílicos son muy sensibles a la luz o a la humedad, liberando selenio rojo finamente dividido cuando se está manipulando.⁷⁷ El selenuro de hidrógeno (H₂Se) fue ampliamente usado para obtener selenocarbonilos, pero este compuesto es extremadamente tóxico. Hay muchos procedimientos que evitan los peligros hallados por los investigadores pioneros y, debido a la reactividad única en este tipo de especies, se valúan como excelentes intermediarios en la síntesis orgánica. Es de gran importancia el diseñar y sintetizar nuevos compuestos que contienen selenio que tengan estabilidades y reactividades apropiadas, los agregados de selenocarbonilo son buenos candidatos para estos propósitos.

Recientes estudios sobre los selenoaldehídos y selenocetonas⁷⁸ han revelado que son muy lábiles para ser aislados a menos que sean estabilizados por efectos de resonancia por anillos heteroaromáticos⁷⁹ o protegidos por grupos voluminosos.⁸⁰ Para los selenoaldehídos y las selenocetonas desprotegidas sólo se ha podido demostrar su existencia por medio de sus dímeros⁸¹ o como aductos de Diels-Alder, haciéndolos reaccionar con dienos.⁸²

Los agregados de selenocarbonilo sustituido con grupos funcionales que contienen nitrógeno u oxígeno; esto es, selenoamidas (RC(Se)NR₂) y selenoésteres (RC(Se)OR)⁸³ los cuales son mucho más estables que los correspondientes selenoaldehídos y las selenocetonas, aún los derivados enolizables,^{84, 85} ya que la purificación de este tipo de compuestos es demasiado difícil debido a que son moléculas altamente polares y térmicamente lábiles.

⁷⁶ Wirth, Thomas *Topics in Current Chemistry* Vol. 204 London (1996) pp 1-45

⁷⁷ Liotta, Dennis. *Organoselenium Chemistry*. John Wiley and Sons, N. Y., (1987) pp. 304 - 324.

⁷⁸ Guzzee, F. Guzzee, L. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*. Pergamon: Oxford, London, (1995), Vol. 3, p. 381.

⁷⁹ Reid, D. Webster, R. McKenzie, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1979, 2334.

⁸⁰ Okazaki, R. Kumon, N. Inamoto, N. *JACS* 1989, 111, 5949

⁸¹ Nakayama, J. Akimoto, K. Nijima, J. Hoshino, M. *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 4423.

⁸² Brooks, P. Bishop, R. Craig, D. Scudder, M. *Journal Organic Chemistry* 1993, 58, 5900.

⁸³ Dell, C. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*. Pergamon: Oxford, London, (1995), Vol. 5, p. 565.

⁸⁴ Collard-Charon, C. Renon, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1963, 72, 304

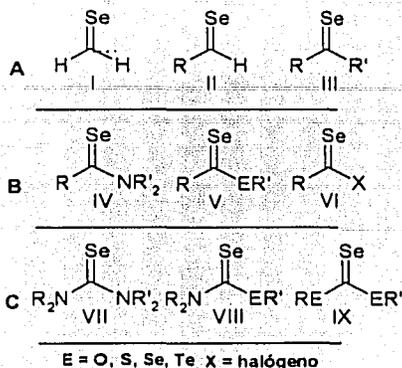
⁸⁵ Malek-Yazdi, F. Yalpani, M. *Journal Organic Chemistry* 1976, 41, 729

Síntesis de selenoésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En cuanto a la química del selenotioéster; es decir, compuestos sustituidos con un grupo de organoazufre ($RC(Se)SR'$) se ha mantenido olvidada.⁸⁶ Los compuestos selenocarbonílicos pueden ser clasificados en tres categorías en base a los sustituyentes adyacentes al átomo de carbono del grupo selenocarbonilo (**Esquema 10**).

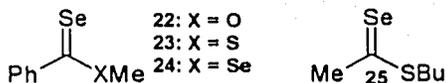
Esquema 10. Orden de la estabilización de compuestos que contienen al grupo selenocarbonilo.



La estabilidad de este tipo de compuestos cambia dramáticamente conforme se vaya desplazándose de la categoría **A** hacia la categoría **C**; generalmente, los derivados de **A** son inestables. La protección del grupo selenocarbonilo con sustituyentes voluminosos ha permitido el aislamiento de las selenocetonas. Con los compuestos de la categoría **B**, la estabilidad disminuye en el orden siguiente: E = N, O, S y Se, pero todavía no es muy clara esta observación. Por ejemplo, entre los selenobenzoatos de metilo **22** - **24**, el diselenoéster **24** es más estable que el selenotioéster **23** en presencia de aire.

Los derivados alifáticos de los selenotioésteres son inestables; sin embargo, a diferencia de esta predicción el reactivo **25** es lo suficientemente estable como para ser manipulado en presencia del aire y almacenarse en refrigeración por un largo periodo de tiempo. Los compuestos de la tercera categoría **C**, son generalmente más estables que las anteriores sustancias mencionadas.⁸⁷

Comparando los selenotioésteres con su isómero correspondiente; los tioselenoésteres $RC(S)SeR'$, se tiene que estos últimos son más estables que los primeros y la preparación de tales compuestos es muy difícil de efectuarla.⁸⁷



⁸⁶ Murai, T; Kato, S. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*; Pergamon: Oxford, London, (1995), Vol. 5, p. 562.

⁸⁷ Wirth, Thomas *Topics in Current Chemistry* Vol. 204, London (1996), pp. 179 - 193.

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

5.2. Estructura y enlace.

Los cálculos de orbitales moleculares de los compuestos de selenocarbonilo todavía son muy limitados, principalmente por el tipo de base de datos que se necesita para el átomo de selenio. La incapacidad inicial a preparar moléculas que tuvieran al selenio en su estructura se debió al problema de que el enlace doble puro C=Se no es lo suficientemente estable; debido a que la sobreposición de los orbitales $2p - 4p \pi$ es menos firme que la unión $2p - 3p \pi$ de las tionas y mucho menos que la unión $2p - 2p \pi$ de las cetonas. Sólo se ha podido determinar un número limitado de compuestos de selenocarbonilo estabilizado por resonancia por medio de estructuras cristalinas de rayos X. Una simple consideración de los componentes σ y π de los grupos carbonilo, tiocarbonilo y selenocarbonilo, lleva a la predicción que las propiedades de los compuestos de selenio son muchos más semejantes a sus análogos de azufre.^{88, 89} Otra consideración importante es la polaridad del doble enlace, aunque no hay datos disponibles de los momentos dipolares del grupo selenocarbonilo puro de selenonas, alguna información útil puede obtenerse observando las electronegatividades de los orbitales (Tabla 8).

Tabla 8. Electronegatividades de orbitales en Compuestos Carbonilo, Tiocarbonilo y Selenocarbonilo; Escala de Pauling.⁹⁰

	C	O	S	Se
σsp^2	2.75	5.54	3.46	3.29
πp	1.68	3.19	2.40	2.31

Finalmente, el átomo de selenio tiene un mayor volumen relativo al azufre (ver Tabla 9) esto lo hace muy susceptible a la polarización, lo que conlleva que en algunos casos que existan diferencias significantes entre las propiedades de las moléculas que contienen al grupo selenocarbonilo con respecto al correspondiente tiocarbonilo.^{91, 92}

Tabla 9. Consideraciones estéricas en compuestos Carbonílicos, Tiocarbonílicos y Selenocarbonílicos.⁹²

Radio covalente	O (Å)	S (Å)	Se (Å)
Enlace Sencillo	0.74	1.04	1.17
Enlace Doble	0.62	0.94	1.07

5.3. Síntesis de Selenonas y Selenoaldehídos.

Hay muchos informes para preparar selenonas y selenoaldehídos sencillos desde 1975, pero no existe evidencia que se haya obtenido el doble enlace C=Se: en el primer intento de síntesis se utilizó un procedimiento análogo a la preparación de tionas a partir de cetonas y aldehídos con H_2S , pero con el uso de H_2Se sólo era posible con moléculas moderadamente impedidas que fueron reportados como aceites rojos y caracterizados como dímeros.^{89, 91}

⁸⁸ Patai, Saul. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* Vol. 2 John Wiley and Sons. London (1987), pp. 215 - 273.

⁸⁹ Klayman, D. L. *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*. Wiley Interscience, N. Y. (1973), pp. 29 - 65, 263 - 272.

⁹⁰ Hinze, J. Jaffe. *IL JACS* 1962, 84, 540 1962

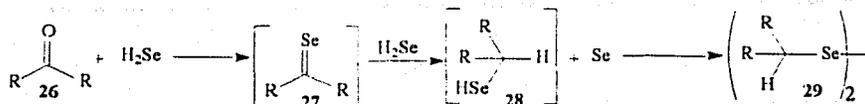
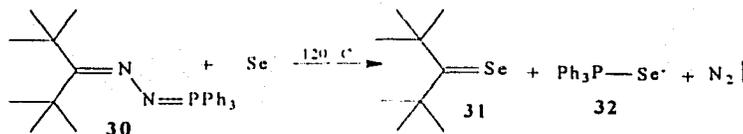
⁹¹ Paulmier, Claude. *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon Press. London (1986), pp. 58 - 83.

⁹² Kato, Shinzi et al. *Org. Prep. Proceeds. Int.* (1986), 18, 369.

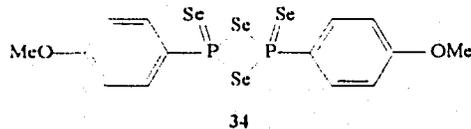
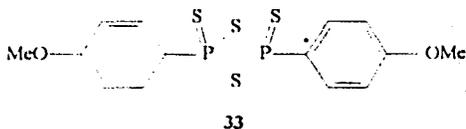
Síntesis de selenoésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El selenuro de hidrógeno es un agente mejor reductor que el de azufre, en el que posiblemente la formación inicial del intermediario **27** que parte del compuesto carbonílico **26** reducido por H_2Se . El intermediario vuelve a reaccionar con otra molécula de H_2Se para obtener a un selenol inestable **28** y selenio rojo, que en presencia del aire atmosférico sufre una oxidación para obtener el diselenuro **29** (**Esquema 11**). La pirólisis de una hidrazona de fosforanilideno **30** (que proviene de una cetona impedida) en presencia de selenio en polvo, se obtiene la selenona correspondiente **31**, selenuro de trifenilfosfina **32** y nitrógeno.^{93, 94} Este método provee una ruta de síntesis muy útil para la preparación de selenonas altamente impedidas con buenos porcentajes de conversión. (**Esquema 12**)⁹⁵

Esquema 11**Esquema 12**

El pentaselenuro de fósforo no es muy útil para la preparación de compuestos selenocarbonílicos, además que es menos soluble que su análogo de azufre. La existencia de un análogo de selenio del sulfuro de *p*-metoxifenilitioniofosfina **33**, -conocido como reactivo de Lawesson-, (el cual es ampliamente usado como un agente tionante para compuestos carbonílicos),⁹⁶ se obtuvo recientemente un compuesto análogo⁹⁷ al cual se le conoce como reactivo de Woollins **34**.



⁹³ Liotta, Dennis. *Organoselenium Chemistry*. John Wiley and Sons, N. Y. (1987) pp. 270-280

⁹⁴ Back, T.; Barton, D.; Britten-Kelly, M.; Guziec, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, 539.

⁹⁵ Stelhou, K.; Mrani, M. *JACS*, 1982, 104, 3104.

⁹⁶ Guziec, F.; Moustakis, C. *Journal Organic Chemistry* 1984, 49, 189

⁹⁷ Bhattacharyya, P.; Woollins, D. *Tetrahedron Lett.* 42 (2001), 5949-5951

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

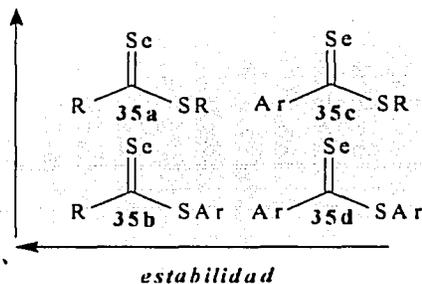
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

6. Síntesis de Selenioésteres.

En 1962 se publicaron las síntesis de selenioésteres y los compuestos obtenidos se describieron como muy inestables.⁹⁸ Jensen⁹⁹ describió brevemente métodos para sintetizar estos ésteres usando sales de selenoiminonio y selenuro de hidrógeno, pero desafortunadamente no explicó si se pudieron obtener estos compuestos. Los complejos de metales de transición de selenioésteres son más estables que los compuestos de selenocarbonilo no complejados.⁹⁹ No obstante, en un grupo organoazufre se espera que posea un efecto estabilizante a la molécula, debido a que los ditiopésteres (RC(S)SR') son más estables que los tioaldehídos y las tiocetonas.¹⁰⁰

Las estructuras **35a-d** representan formas generalizadas de selenioésteres (**Esquema 13**), ya sea con un grupo alquilo (R) o arilo (Ar) unido al grupo selenocarbonilo y a un átomo de azufre de los ésteres.¹⁰¹ Se ha encontrado que los ésteres alifáticos **35a** son lo suficientemente estables como para poder manipularse en presencia del aire atmosférico, esto implica que **35b** y **35c** pueden también aislarse del mismo modo; sin embargo, los esfuerzos por purificar los ésteres de S-arilo (**35b**) han fallado¹⁰² y **35c** es más lábil que **35a**,¹⁰³ lo que sugiere que los ésteres se pueden distinguir de los otros compuestos de selenocarbonilo con base a su estructura y estabilidad. Los selenioésteres **35a** son los más estables de entre los cuatro tipos de selenioésteres **35a-d**. La sustitución de un grupo alquilo unido ya sea al grupo selenocarbonilo o al átomo de azufre por un grupo arilo, reduce la estabilidad en los ésteres, como se aprecia en los compuestos **35b** y **35c**. Los selenioésteres **35b** están propensos a pasar por una dimerización mientras que **35c** pasa fácilmente por una oxidación.

Esquema 13 Orden de estabilidad de compuestos que contienen al grupo selenioéster.



Los esfuerzos por aislar el selenocompuesto **35d** no se han podido culminar, también es de notar que el reemplazo por un grupo lineal como el *n*-butilo unido al átomo de azufre por uno voluminoso tal como el *t*-butilo reduce la estabilidad de los ésteres. Así, la introducción de un grupo voluminoso en los ésteres **35** no es una condición necesaria para realizar su estabilidad. Esta tendencia

⁹⁸ Collard-Charon, C; Renson, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1962, 71, 563.

⁹⁹ Fischer, H; Treier, K; Troll, C; Stamph, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 2461.

¹⁰⁰ Ramadas, S; Srinivasan, P; Ramachandran, J; Sastry, V. *Synthese* 1983, 605.

¹⁰¹ Murai, T; Kakami, K; Hayashi, A; Komuro, F; Takada, H; Fujii, M; Kanda, T; Kato, S. *JACS* 1997, 119, 8592-8597.

¹⁰² Murai, T; Hayashi, A; Kanda, T; Kato, S. *Chem. Lett.* 1993, 1469.

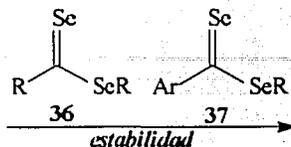
¹⁰³ Murai, T; Ogino, Y; Mizutani, T; Kanda, T; Kato, S. *Journal Organic Chemistry.* 1995, 60, 2942.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

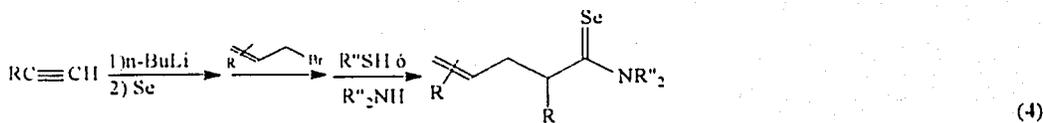
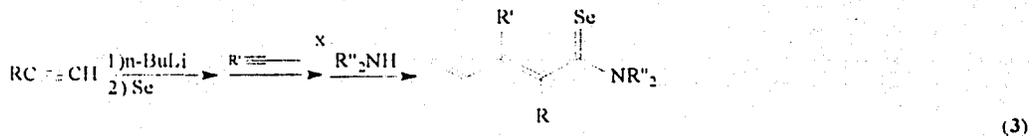
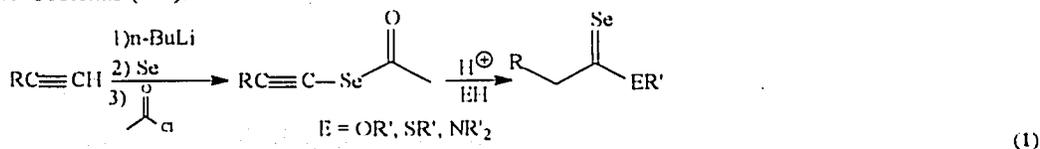
está en agudo contraste a las series de los selenoésteres¹⁰⁴ y ditionoésteres¹⁰⁰ en el cual todos los tipos de derivados con grupos alquilo o arilo se han reportado como estables. Cabe mencionar, que la purificación de los selenoaldehídos y selenocetonas enolizables no está publicada aún, mientras que los derivados aromáticos si es posible tenerlos puros. De mayor interés, es la estabilidad de una serie de diselenoésteres - RC(Se)SeR' - (ver Esquema 14).¹⁰⁵ Los diselenoésteres alifáticos **36** son menos estables que **37**.

Esquema 14. Orden de estabilidad de compuestos que contienen al grupo diselenoéster



6.1. Reacciones con Selenio Electrofilico.

El selenio elemental reacciona con los carbaniones. La síntesis de los compuestos de selenocarbonilo se puede ver en las siguientes rutas sintéticas (1-5). Los aniones alquínico reaccionan suavemente con selenio elemental para formar alquínilselenolatos que sirven como intermediarios de selenocetonas (1-4).



¹⁰⁴ Ogawa, A.; Sunoda, N. *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B.; Fleming, I. Pergamon Press: Oxford, London (1991), Vol. 6, p. 461.

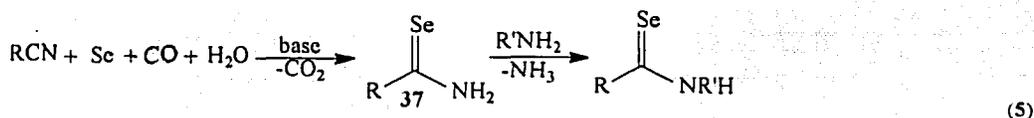
¹⁰⁵ Murai, T.; Mizutani, T.; Kanda, F.; Kato, S. *J.OC* 1993, 115, 5823

Síntesis de selenoésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

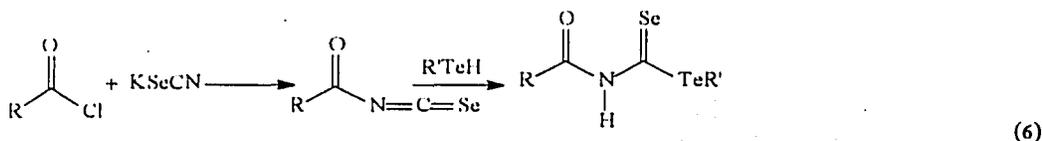
Los selenoésteres Se-alquínilo preparados vía alquínilselenolatos se cambian a compuestos de selenocarbonilo por reacción con aminas, alcoholes o tioles en condiciones ácidas (1, 2)^{101, 106, 107, 108}. Por otra parte, la reacción con alcoholes solo da productos dimerizados de los alquínilselenolatos, probablemente a la baja nucleofilicidad de los alcoholes. Para demostrar la existencia de la selenocetona a partir de los alquínilselenolatos se les ha hecho reaccionar con bromuro de propargilo (3)¹⁰⁹ o con bromuro de alilo (4)¹⁰⁷ con una reacción de aminas para obtener selenoamidas insaturadas. Una reacción similar usando tioles lleva a los correspondientes selenotioésteres S-alquilo ó arilo; aunque el mecanismo de reacción no es el mismo que en las aminas.¹¹⁰

La síntesis de selenoamidas se puede dar también por una reacción de intercambio de grupo de 37 formado *in situ* con aminas primarias o secundarias (5). La reacción inicia con un nitrilo y selenio, acompañado de monóxido de carbono y agua en presencia de una base.¹¹¹



6.2. Reacciones con Selenio Nucleofílico.

Los reactivos de selenio nucleofílico se describen como especies Se^{2-} que se utilizan para construir dobles enlaces C-Se, se preparan por la reducción de selenio elemental y se usan *in situ* o después de una purificación. En la acilación del KSeCN éste reacciona por el lado del átomo de nitrógeno para formar selenoisocianatos de acilo, los cuales son atrapados con aminas¹¹² o por telurones¹¹³ (6). Para convertir compuestos con grupos carbonilo a selenocarbonilo, se han desarrollado los reactivos de selenio tipo ácido de Lewis como $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}/n\text{-BuLi}$,¹¹⁴ $(\text{Me}_2\text{Al})_2\text{Se}$,¹¹⁵ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ¹¹⁶ y $(9\text{-BBN})_2\text{Se}$ ¹¹⁷ (7).



¹⁰⁴ Kato, S; Komuro, T; Ishihara, H; Murai, T; JACS (1993), 115,3000.

¹⁰⁵ Murai, T; Kakami, K; Hayashi, A. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998, 71, 1193.

¹⁰⁶ Shihara, H; Yoshimi, M; Hara, N; Ando, H; Kato, S; Bull. Chem. Soc. Jpn. (1990),63,835.

¹⁰⁷ Shinada, K; Akimoto, S; Itoh, H; Nakamura, H; Takikawa, Y. Chem. Lett. (1994), 743.

¹⁰⁸ Murai, T; Kakami, K; Iton, H; Kanda, T; Kato, S; Tetrahedron. (1996), 52.

¹⁰⁹ Ogawa, A; Miyake, J; Kambe, N; Murai, S; Sonoda, N. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985, 58, 1448-1451.

¹¹⁰ Imrich, J; Busova, T; Kristian, P; Dzara, J. Chem. Papers 1994, 48, 42.

¹¹¹ Kanda, T; Auki, H; Mizoguchi, K; Shiraiishi, S; Murai, T; Kato, S. Organometallics 1996, 15, 5753.

¹¹² Segi, M; Nakajima, T; Suga, S; Murai, S; Ryu, I; Ogawa, A; Sonoda, N. JACS 1988, 110, 1976.

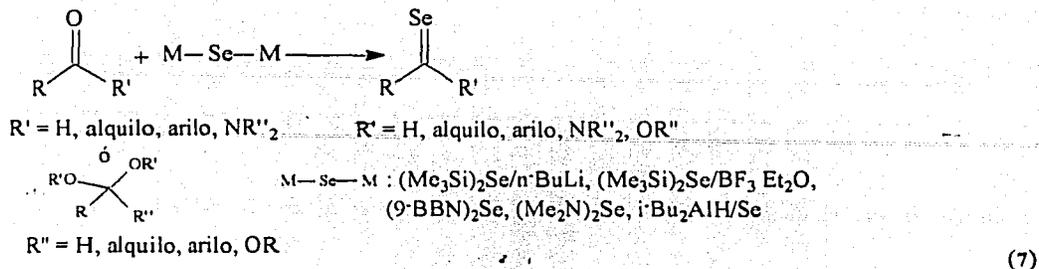
¹¹³ Segi, M; Koyama, T; Nakajima, T; Suga, S; Murai, T; Sonoda, N. Tetrahedron Lett. 1989, 30, 2095.

¹¹⁴ Takikawa, Y; Umano, A; Watanabe, H; Asanuma, M; Shimada, K. Tetrahedron Lett. 1989, 30, 6047.

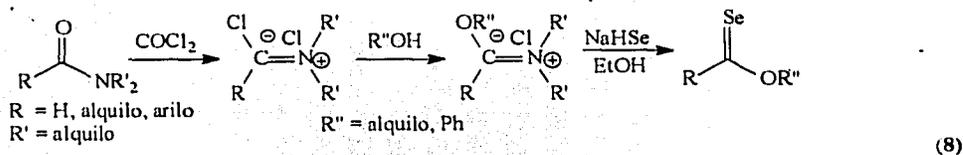
¹¹⁵ Shimada, K; Jin, N; Fujimura, M; Pagano, Y; Kudoh, E; Takikawa, Y. Chem. Lett. 1992, 1843.

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

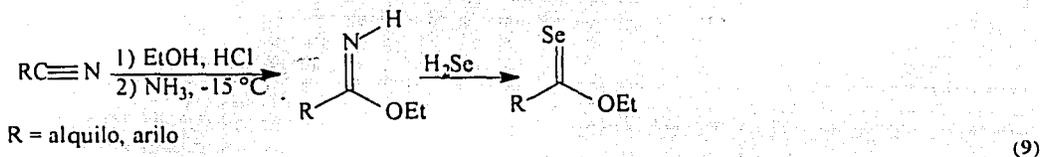
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



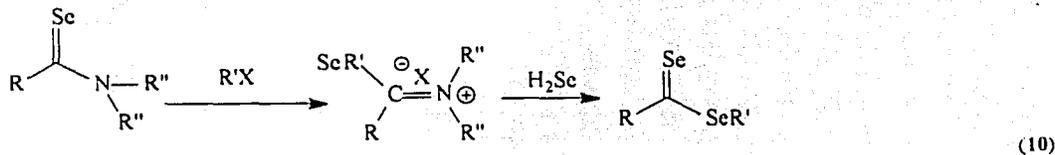
Los selenoésteres también se preparan por medio de la reacción del N,N-dialquilimino éster con NaHSe¹¹⁸ (8) o también por la reacción del éster imidato con H₂Se¹¹⁹ (9). El primer procedimiento es el más conveniente, los ésteres de imino se preparan por la reacción de una dialquilamina con fosgeno. La sal de cloroimino es tratado con un alcohol y al producto resultante con NaHSe en solución de etanol (8).



Una ruta alterna inicia con la conversión de un nitrilo al éster de imidato seguido por H₂Se (9). Este método está limitado a selenoésteres que reaccionaron con alcoholes de bajo PM y el uso de grandes cantidades del gas.¹¹⁰



Los diselonoésteres y selenioésteres se pueden preparar de seleno y tioamidas terciarias por alquilación seguido por el tratamiento con seleno de hidrógeno (10 y 11)¹²⁰



¹¹⁸ Barton, D.; McCombie, S. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1975, 1574.

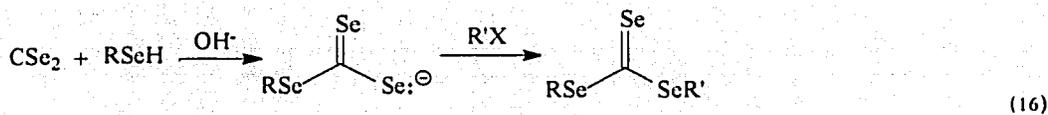
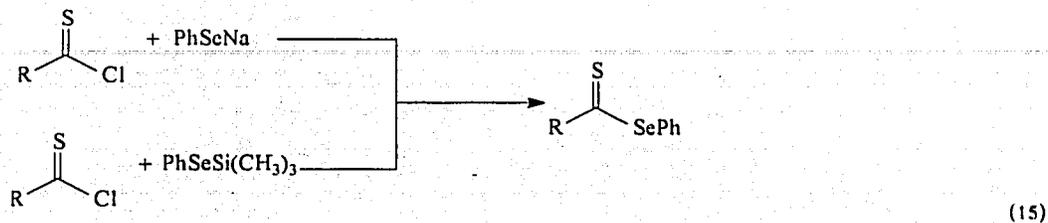
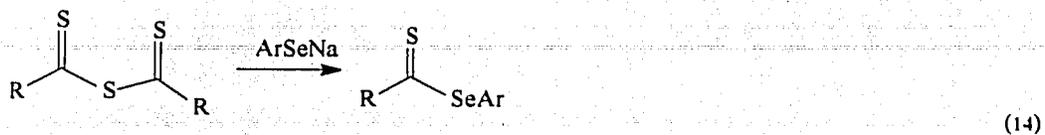
¹¹⁹ Cohen, V. *Journal Organic Chemistry* 1977, 42, 2645.

¹²⁰ Jensen, K. *Q. Rep. Sulfur Chem.* 1970, 5, 45.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición-fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(fenilseleno)trimetilsilano (15)¹²² La preparación de triselenoésteres se da por medio del diselenuro de carbono, selenol y un halogenuro de arilo o alquilo (16),¹²³ aunque los rendimientos son muy bajos.



¹²² Henriksen, L. *Synthesis* 1974, 501-503.

Síntesis de selenoésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

III. | Hipótesis.

Debido a que los selenotioésteres de S-alquilo - $Z-C(=Se)S-R$ -, son estructuralmente análogos a los ditioésteres - $Z-C(=S)S-R$ - y la química del átomo de selenio tiene ciertas características adecuadas para la reacción por radicales libres, lo que hace posible deducir que en este tipo de compuestos de organoselenio se comporte químicamente similar a los ditioésteres durante el proceso de polimerización RAFT, y lograr con amplias posibilidades el control del peso molecular del polímero formado.

Objetivos.

El objetivo general del presente trabajo de investigación es poder contribuir a la obtención de análogos de los ditioésteres con la sustitución del átomo de azufre del tiocarbonilo por un átomo de selenio para sintetizar polímeros con estructuras definidas y también con el fin de ampliar el conocimiento en el campo de este tipo de proceso de polimerización.

Obtención de un selenotioéster S-alquilo y de su correspondiente análogo ditioéster.

Hacer comparaciones de la molécula obtenida con su análogo estructural ditioéster en las pruebas de cinética de polimerización en masa a 80 °C, utilizando como monómero estireno, además de evaluar la eficiencia de este tipo de agentes de control sintetizado comparándolo con un agente controlante comercial y también en ausencia de este reactivo en las pruebas de cinética química de polimerización.

Evaluar como es el comportamiento de los pesos moleculares y polidispersidades obtenidas de todas las pruebas de reacción realizadas.

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV. *Parte Experimental.*

Reactivos y equipos.

Todos los reactivos para síntesis fueron obtenidos de Aldrich. La gel de sílice y la alúmina neutra fueron obtenidos de Merk. Los reactivos químicos fueron purificados por destilación o cristalización antes de usarse. Los disolventes fueron destilados y/o secados mediante métodos convencionales. El equipo a utilizar es de vidrio, seco, limpio y recién sacado de la estufa, el ensamble es en caliente y se purga bajo una corriente de nitrógeno seco, si es que no se indica lo contrario.

Los productos se purificaron por cromatografía en columna empleando gel de sílice 60 (70 – 230 mallas). Para cromatografía en capa fina (ccf) se utilizaron cromatoplasas de gel de sílice 60 con indicador fluorescente. La precisión en el pesaje de las muestras es de ± 0.0001 g.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher – Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se determinaron en un espectrofotómetro FT-IR Perkin – Elmer modelo 1605. Los espectros de RMN ^1H , ^{13}C y ^{77}Se , fueron obtenidos en los espectrómetros Varian EM – 390 (90 MHz) y Varian Gemini (300 MHz) según sea el caso, utilizando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

Los desplazamientos químicos (δ) de las señales están dados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento están expresadas en Hertz. Los símbolos empleados en la descripción de las señales en RMN representan lo siguiente: s = señal simple, d = señal doble, t = señal triple y m = señal múltiple compleja. Para el caso de IR las señales que se utilizan para la descripción de la intensidad de éstas, representan lo siguiente: f = fuerte, m = medio, d = débil, a = ancho, mf = muy fuerte y v = variable.

Modelación molecular.

Todos los cálculos fueron realizados usando el programa Hyperchem (Hyperchem release 7.0, 1999, Hypercube Inc.). Con mecánica molecular (MM+) y el método semiempírico PM3, donde todos los cálculos fueron realizados inicialmente con MM+ y después con PM3. Todas las geometrías fueron completamente optimizadas hasta que el gradiente fue menor de 0.01 Kcal/(mol Å).

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Preparación de la Diclorofenilfosfina (40).¹²⁴

En un matraz bola de 250 ml de 3 bocas, equipado con un termómetro, una barra magnética y un condensador (conectando en la salida del condensador una trampa de absorción de gas, compuesta de una solución de NaOH para neutralizar el escape de los vapores del ácido), se colocan 22.12 g (161.03 mmol) de tricloruro de fósforo (PCl_3), 3.15 g (40.28 mmol) de benceno seco y 7.1527 g (53.64 mmol) de tricloruro de aluminio anhidro (AlCl_3).

La mezcla de reacción se calentó lentamente con agitación hasta la temperatura de reflujo del benceno. La solución se torna homogénea de color amarillo (con un lento calentamiento se puede prevenir una evolución muy rápida de HCl). Después de 2 horas de reacción, se procede a una agitación muy vigorosa (se hace recircular agua fría aproximadamente a 0 °C por medio de una bomba para incrementar la eficiencia del condensador). Al finalizar la tercera hora, la evolución del ácido clorhídrico casi ha cesado.

La fuente de calentamiento se retira y, aún caliente la mezcla de reacción, se le adiciona gradualmente 8.225 g (53.64 mmol) de oxicluro de fósforo (POCl_3) (la reacción entre el AlCl_3 y POCl_3 es exotérmica), por medio de un embudo de adición (el termómetro debe ser reemplazado para permitir la colocación del embudo de adición); al ir adicionando el POCl_3 se forma inmediatamente un precipitado granular de color gris, indicador de la formación del complejo $\text{AlCl}_3\text{POCl}_3$. Las extracciones se efectúan utilizando hexano dentro del matraz de reacción, el cual se decanta y se filtra por medio de un embudo Büchner; posteriormente se concentra la mezcla en rotavapor.

Las extracciones se dan por concluidas cuando el complejo sólido tiene la apariencia de un polvo blanco. El producto es purificado por medio de una destilación fraccionada a presión reducida (columna de 20 cm., empacado con hélices de vidrio) el cual destila a 68 – 70 °C a 1 mm Hg, 90 -92 °C a 10 mm Hg y se obtiene 5.19 – 5.64 g (72 – 78.2 % de rendimiento).

IR (película) 3058 (d); 1958 (d, a); 1887 (d, a); 1808 (d, a); 1585 (d); 1478 (d); 1436 (m); 1328 (d); 1299 (v); 1274 (v); 1090 (m); 1025 (d); 998 (d, v); 919 (d, a); 744 (m); 719 (d); 688 (m); 590 (d); 568 (d); 544 (d); 492 (m); 451 (m); 418 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ 7.5 – 8.1 (m, 5 H, C_6H_5)

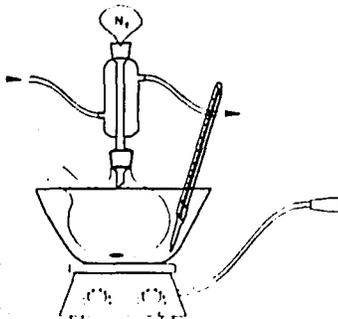
¹²⁴ Org. Synth. Coll. Vol. 4, 784.

2. Preparación de la Diclorofenilselenofosfina (41).¹²⁵

En un matraz bola de 100 ml de 2 bocas, equipado con un refrigerante, se adicionan 3.2975 g de diclorofenilselenofosfina (18.42 mmol) y 3.9570 g de selenio negro en polvo (20 % en exceso), se calienta a una temperatura entre 170 – 175 °C bajo atmósfera de nitrógeno por el espacio de 40 minutos, el montaje del equipo se aprecia en el **Esquema 16**. La diclorofenilselenofosfina (PhP(Se)Cl₂) se forma cuantitativamente, se deja enfriar y se filtra a través de un filtro de vidrio poroso para eliminar el exceso de selenio, al cual se le agrega previamente 10 ml de tolueno seco.

Al ir efectuando la filtración se le hace pasar una corriente de nitrógeno en la parte superior del embudo para evitar algún contacto con la humedad del medio. Cuando la filtración haya culminado, se agregan los otros 10 ml del disolvente (con el fin de obtener una concentración 2 M).

Esquema 16. Montaje del equipo para la obtención de 41.



IR (solución en Tolueno) 3059 (m); 3025 (m); 2918 (m); 2867 (d); 1949 (d, a); 1881 (d, a); 1810 (d, a); 1667 (d); 1584 (m); 1479 (d); 1458 (d); 1437 (f); 1332 (d); 1304 (d); 1276 (d); 1185 (m, a); 1096 (f); 1027 (m); 998 (m); 904 (m, a); 745 (mf); 712 (m); 686 (f); 618 (m); 591 (mf); 568 (m); 519 (f); 497 (m); 482 (f) cm.⁻¹

IR (sin Tolueno) 3059 (m); 3025 (m); 2918 (m); 2867 (d); 1949 (d, a); 1881 (d, a); 1810 (d, a); 1807 (d); 1603 (d); 1494 (d); 1458 (d); 1437 (f); 1379 (d); 1333 (d); 1304 (d); 1178 (m, a); 1130 (f); 1096 (f); 1027 (m); 998 (m); 969 (f, a); 745 (mf); 730 (d); 693 (f); 618 (m); 591 (mf); 568 (m); 519 (f); 496 (m); 482 (f); 464 (m); 419 (m) cm.⁻¹

Nota:

El compuesto sólo o en solución es sensible a la humedad por lo que debe almacenarse en botellas oscuras y cerradas. La filtración se debe realizar lo más rápido posible para que no se hidrolice el producto, empleando una corriente de nitrógeno anhidro.

¹²⁵ Roesky, H; Kloker, Z. Z. Naturforsch., Teil B. 1973, 28, 697.

3. Preparación del Selenotiobenzoato de S-bencilo (I).¹²¹

En un matraz bola de 250 ml de 1 boca, equipado con un condensador para el reflujo se colocan 10 mmol de benzotioato de S-bencilo **44**, una solución 2 M de diclorofenilselenofosfina **41** en tolueno (12.5 ml, 25 mmol) se calientan a 100 °C por 60 horas bajo una atmósfera de nitrógeno, el montaje del equipo se aprecia en el **Esquema 17**; posteriormente, la solución se enfría y se diluye en benceno (100 ml), se adiciona alúmina (con una actividad de II – III, 70 – 230 mesh, 100 g) a la mezcla de reacción. La masa pastosa resultante se transfiere a la parte superior de una columna de alúmina (con una actividad de I, 15 x 2.6 cm.).

Se eluye con una mezcla de hexano:benceno (9:1) para eliminar el xileno y se continua con una mezcla de benceno:éter (95:5). Obteniéndose primero el tioéster **44** y el producto hidrolizado de la diclorofenilselenofosfina (ácido selenofósónico).

Se tienen los siguientes resultados:

Crudo de la mezcla de reacción.

IR (película) 3300 (m,a); 3084(m); 3061(m); 3026(f); 2919(m); 1944(d, a); 1875(d, a); 1803(d, a); 1664(f); 1603(m); 1580(m); 1494(f); 1448(m); 1438(m); 1400(m); 1312(d); 1206(f); 1175(m); 1120(m); 1080(m); 1029(m); 1000(m); 970(m, a); 910(f); 772(m); 729(mf); 693(f); 647(d); 616(d); 561(d); 536(d); 464 (m) cm.⁻¹

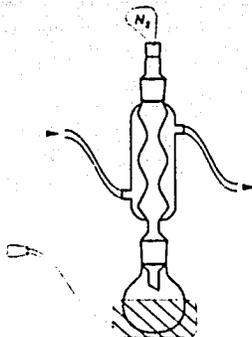
RMN ¹H (CDCl₃) δ 4.3 (s, 2 H, -CH₂S-); δ 7.2 – 7.5 (m, 10 H, C₆H₅-); δ 7.8 – 8.2 (m, 5 H, C₆H₅-P-).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ 33.2 (-CH₂S-); 127.1; 127.2; 128.2; 128.3; 128.5; 128.6; 128.7; 128.8; 130.1; 130.3; 132.9; 133.3; 133.7; 133.8; 137.1 (C₆H₅-9); 191.1 (-SC=O).

Dicloro selenofosfina hidrolizada.

IR (película) 3300 (m, a); 3056 (m); 2917(m); 1944 (d, a); 1875 (d, a); 1803 (d, a); 1592 (m); 1485 (d); 1438 (mf); 1310 (d); 1142 (f, a); 1120 (f, a); 1096 (f); 1002 (f); 968 (mf, a); 748 (f); 712 (m); 690 (f); 618 (d); 589 (m); 559 (m); 535 (m); 481 (d); 445 (d, a); 415 (d) cm.⁻¹

Esquema 17. Montaje del equipo para la obtención de I.



Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. Preparación del Tiol bencílico (43).¹²⁶

En un matraz bola de 500 ml de 2 bocas (equipado con una barra magnética y un condensador para reflujo), se colocan 62.5 g (0.38 mol) de cloruro de bencilo y una solución de 35 g (0.5 mol) de tiourea en 25 ml de agua. En la parte superior del condensador se conecta una trampa con una solución de KMnO_4 para prevenir el escape de olores desagradables. Manteniendo en agitación vigorosa la mezcla de reacción y calentar a reflujo por el espacio de dos horas.

La mezcla se vuelve homogénea después de 30 minutos y un calentamiento adicional asegura una reacción total. Se adiciona una solución de 30 g de NaOH en 300 ml de agua y se mantiene en reflujo con agitación por dos horas más. Durante este periodo, el tiol se separa del medio alcalino, se enfría y se separa la capa superior del tiol bencílico (35 g). Se acidifica la capa acuosa con una solución fría de 75 ml de H_2SO_4 concentrado en 50 ml de agua y se extrae con éter (75 ml). Por último, se combinan los extractos con el tiol crudo, se seca con sulfato de sodio anhidro y se evapora el disolvente en el rotavapor, para después destilar a presión reducida y obtener 84 % de rendimiento (37.5 g). El producto tiene un P_c de 54 °C a 10 mm Hg.

IR (película) 3083 (m); 3060 (m); 3026 (m); 2928 (m); 2564 (d); 1947 (d, a); 1879 (d, a); 1806 (d, a); 1735 (d, a); 1600 (m); 1493 (f); 1452 (f); 1319 (d); 1251 (m); 1201 (d); 1072 (m); 1028 (d); 758 (m); 697 (m); 678 (m); 556 (m); 469 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ 1.7 (t, 1 H, $J = 5.8$ Hz, -SH); δ 3.7 (d, 2 H, $J = 5.8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{S}-$); δ 7.2 - 7.3 (m, 5 H, C_6H_5-).

Nota:

La reacción y la purificación del producto se deben manejar dentro de una campana de extracción eficiente, debido a su olor penetrante. Las aguas madres no hay que tirarlas al drenaje, lo mejor es mantenerlas en un recipiente para después tratarlos por medio de una solución de hipoclorito de sodio.

5. Preparación del Benzotioato de S-bencilo (44).¹²⁷

En un matraz bola de 2 bocas de 500 ml (equipado con un embudo de adición de 100 ml, un termómetro y una barra magnética), se adicionan 9.8 g (0.24 mol) de hidruro de sodio (NaH) dispersado en aceite al 60 %, se lava con dos porciones de 40 ml de pentano seco y se decanta el matraz con el NaH purgado con N_2 para eliminar todo el disolvente. Al matraz se le coloca en un baño de hielo enfriando a -5 °C y se le adiciona 200 ml de THF; posteriormente, se le agrega una solución de 20 g (0.22 mol) del tiol bencílico en 20 ml de THF, la cual se adiciona a una rapidez tal que se mantenga una evolución permanente de hidrógeno por medio del embudo de adición.

¹²⁶ Vogel's *Textbook of practical organic chemistry* 5th. Edition. Longman Scientific and Technical, G. B (1989), pp 787-789.

¹²⁷ Fox, C. Ley, S. *Org. Synth. Coll. Vol.* 7, 71.

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La reacción es ligeramente exotérmica, lo que causa un aumento de la temperatura a 0 °C, la solución se mantiene en agitación en esta temperatura por 15 minutos para asegurar una completa formación del tiolato de sodio. La mezcla de reacción es reenfriada a -5 °C y se adiciona 0.24 mol (20.3 g) de cloruro de benzoilo por el espacio de 15 minutos para obtener una solución amarilla. El baño se retira y se deja reposar hasta que alcance la temperatura ambiente.

El exceso de NaH se destruye con una adición cuidadosa de 300 ml de una solución de cloruro de amonio saturada. Se forman dos fases, se transfiere a un embudo de separación de 2 L cargado con 400 ml de éter, se separan las fases y a la fase orgánica se lava con 300 ml de agua con una solución de bicarbonato de sodio saturada. Los lavados acuosos son reextraídos con éter y secado con sulfato de sodio anhidro. El disolvente es evaporado con un rotavapor para obtener un crudo como aceite rojo intenso. El producto se purifica por medio de una columna cromatográfica (cc) primero con hexano para obtener primero el tiol residual y después con una mezcla de elución de Hex:AcOEt (9:1) y se obtienen 22 g (57 % de rendimiento) del tioéster como cristales anaranjados con un P_f de 95 - 98 °C.

IR (película) 3061 (d); 3028 (d); 2928 (d); 1944 (d, a); 1875 (d, a); 1803 (d, a); 1662 (mf); 1596 (m); 1580 (m); 1494 (m); 1448 (m); 1409 (d); 1313 (d); 1206 (mf); 1175 (m); 1072 (d); 1027 (d); 1000 (d); 910 (mf); 771 (m); 688 (mf); 647 (m); 616 (d); 565 (d); 475 (d) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ 4.35 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{S}-$); δ 7.2 - 8.2 (m, 10 H, C_6H_5-)

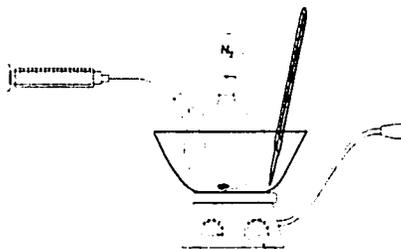
Nota:

Todo este procedimiento se recomienda que se maneje dentro de una campana de extracción eficiente debido a que el tiol bencilico tiene un olor penetrante y desagradable.

6. Preparación del Selenoacetato de Se-Feniletinilo (56).¹⁰⁸

Con modificación al método de expuesto por *Murai et al.*¹⁰² En un matraz bola de 100 ml de 2 bocas (equipado con una barra magnética y una trampa para humedad empacada de gel de sílice con indicador), que contiene una solución de fenilacetileno (306 mg, 3 mmol) en éter (20 ml) a -10 °C en una atmósfera de nitrógeno, se agrega n-butil litio (1.6 M en hexano, 1.9 ml, 3 mmol) y se mantiene en agitación en esta temperatura por el espacio de 30 minutos. (Ver Esquema 18)

Esquema 18. Montaje del equipo para la formación del acetiluro de litio.

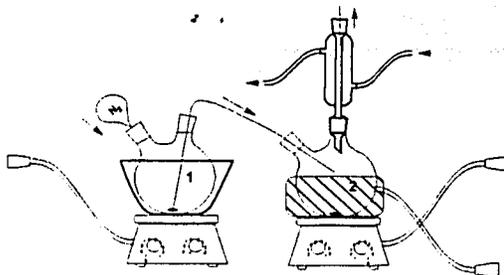


Síntesis de selenoésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otra parte, en un matraz de 250 ml de dos bocas (cubierto con papel aluminio para evitar la entrada de luz) se equipa con una barra magnética y un condensador para reflujo se le agrega selenio negro en polvo (240 mg, 3 mmol) y se le introduce una cánula de 1 mm de diámetro interno para que el otro extremo se introduzca en el otro matraz de reacción que contiene la solución del acetiluro de litio. El montaje del equipo se muestra en el **Esquema 19**. El tiempo de reacción está en función con la rapidez del goteo, la solución se torna en una coloración vino muy intenso.

Esquema 19. Montaje del equipo para la obtención de 55.



Cuando ya se terminó de transferir toda la solución al matraz, se retira la cánula y en su lugar se mete una corriente de nitrógeno, la aguja que sirvió para expulsar al gas también se retira, se procede a aumentar la agitación lo más vigorosa que se pueda con un tiempo adicional de 30 minutos (el matraz que contiene al selenio debe estar en agitación moderada, manteniendo a una temperatura de 26 °C, el montaje del equipo debe estar como se muestra en el **Esquema 16**). Posteriormente, se agrega el cloruro de acetilo (236 mg, 3 mmol) a una rapidez de 0.5 ml/min a -10 °C y la reacción se monitorea por ccf.

Terminada la reacción, el disolvente se elimina por medio del rotavapor, el fenil acetileno que no haya reaccionado se separa fácilmente con el rotavapor conectándolo a una bomba de vacío debido a que tiene una presión de vapor muy baja. El producto se purifica por medio de una cc de alúmina neutra con actividad I, eluyendo con hexano puro o con una mezcla de Hex:THF (95:5), obteniendo 67 % de rendimiento (450 mg) como un líquido aceitoso ligeramente amarillo.

IR (película) 3057 (d); 3028 (d); 2921 (d); 2157 (d); 1945 (d, a); 1873 (d, a); 1806 (d, a); 1747 (f); 1731 (mf); 1594 (d); 1572 (d); 1487 (m); 1440 (m); 1348 (d); 1225 (d, a); 1177 (d, a); 1093 (mf); 1026 (d); 998 (d); 825 (d); 755 (mf); 690 (f); 564 (f); 529 (d) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ 2.1 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$); δ 7.3 – 7.6 (m, 5 H, C_6H_5).

7. Preparación del Bencilselenotioacetato de S-bencilo (II).¹⁰⁶

En un matraz bola de 50 ml de 2 bocas cubierto por papel aluminio, equipado con una barra magnética y un condensador, se coloca una solución de selenoacetato de Se-feniletinilo (2.24 g, 10 mmol) en THF (5 ml), se le adiciona dos equivalentes de tiol bencilico (1.52 g, 20 mmol) con ácido trifluoro acético (al 80 %) como catalizador (0.142 g, 1 mmol) bajo una atmósfera de nitrógeno. La

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

mezcla se mantiene en reflujo por el espacio de 48 horas. Se adiciona éter (50 ml) y la mezcla se lava con agua (3 x 50 ml) y se seca con sulfato de sodio anhidro.

El disolvente se evapora con un rotavapor a presión reducida y; posteriormente, una cc de gel de sílice fluyendo con hexano para obtener 1.81 g (70 % de rendimiento) como un líquido azul - violeta.

IR (película) 3057 (m); 3024 (m); 2924 (d, a); 2855 (d); 1946 (d, a); 1877 (d, a); 1715 (d, a); 1599 (m); 1493 (m); 1451 (m); 1273 (d, a); 1177 (d); 1109 (d); 1071 (m); 1029 (m); 1000 (d); 961 (m); 759 (m); 695 (m); 526 (d) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ 3.9 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{C}=\text{Se}$); δ 4.1 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{S-C}=\text{Se}$); δ 7.2 - 7.6 (m, 10 H, C_6H_5).

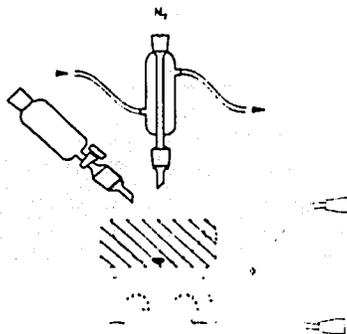
RMN ^{77}Se (CDCl_3) δ 245.5 (s, 1 Se, $-\text{SC}=\text{Se}$).

8. Preparación del Fenilditioacetato de S-bencilo (III).¹²⁸

Formación del reactivo de Grignard.

En un solución de HCl al 5 % se coloca magnesio por el espacio de 5 - 10 segundos, se decanta y se lava con metanol, se vuelve a decantar y se seca en la estufa a una temperatura entre 80 y 100 °C por 30 minutos. Un exceso de magnesio (50 %), yodo como catalizador y una solución de 3 M del cloruro de bencilo en dietiléter se introducen a un matraz de 2 bocas, equipado con una barra magnética y un condensador, bajo una atmósfera de nitrógeno (ver Esquema 20). Se mantiene una agitación vigorosa y cuando la solución se torna turbia es una indicación que la reacción ya inició, es en este momento en que se retira el embudo de adición sustituyéndolo por un tapón de hule (realizándolo lo más rápido que se pueda para evitar alguna entrada de humedad). La reacción es exotérmica, cuando esté por completarse la reacción, se suministra calor por medio de una mantilla de calentamiento para que este en reflujo por espacio de 1 hora. La mezcla de reacción se torna a una coloración verde opaco.

Esquema 20. Montaje del equipo para la obtención de 58.



¹²⁸ Meijer, J; Vermeer, P; Brandsma, L; *RECUEIL* 1973, 92, 601-604

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

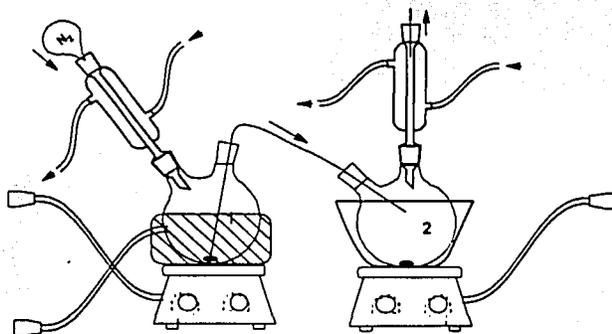
Formación del Ditioéster.

El reactivo de Grignard se obtiene a partir de cloruro de bencilo (3.5 ml, 30.44 mmol) y magnesio (1.11 g, 45.66 mmol) en dietiléter (50 ml) dentro de una atmósfera de nitrógeno. Después de pasada una hora, en otro matraz de 2 bocas equipado con una barra magnética y un condensador, se le adiciona el reactivo gota a gota a una solución de disulfuro de carbono (1.9 ml, 30.44 mmol) en THF (10 ml) a 0 °C con una agitación vigorosa (ver **Esquema 21**).

El Grignard es incoloro e inmediatamente se torna en rojo pasando por un amarillo paja; después de que la adición ha concluido, con una agitación vigorosa, se mantiene en reflujo por 1 hora y; posteriormente, se le permite que disminuya gradualmente la temperatura hasta llegar a la del ambiente.

Se adiciona una solución de cloruro de bencilo (3.5 ml, 30.44 mmol) en THF (20 ml) gota a gota por 30 minutos, a la mezcla resultante se le mantiene en reflujo por 30 minutos y se enfría a 0 °C con hielo. El disolvente se evapora en un rotá vapor y se purifica por medio de una columna de gel de sílice con una elución de Hex:AcOEt (9:1) para obtener 3.71 g (96 % de rendimiento) como cristales de color naranja. Punto de fusión de 65 °C.

Esquema 21. Montaje del equipo para la obtención de 59.



IR (película) 3081 (d); 3055 (m); 3024 (m); 2941 (m); 2916 (m); 2853 (m); 1945 (d, a); 1873 (d, a); 1806 (d, a); 1750 (d, a); 1598 (m); 1490 (m); 1450 (f); 1178 (d); 1143 (d, a); 1062 (m); 1025 (m); 947 (d); 909 (m); 767 (m); 749 (f); 696 (m); 526 (m); 515 (f) cm^{-1} .

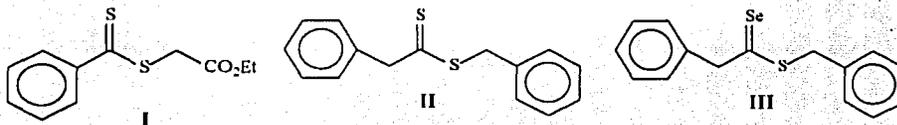
RMN ^1H (CDCl_3) δ 2.85 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$); δ 2.90 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$); δ 7.3 – 7.4 (m, 10 H, C_6H_5).

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

9. Cinética de polimerización del estireno (61).

Las pruebas de cinética de polimerización se realizaron con estireno en masa a 80 °C bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando AIBN como iniciador y con diferentes controladores (I, II y III), la relación molar controlador/AIBN es de 4.



En la **Tabla 10** se muestra un ejemplo de las cantidades para la corrida denominada "blanco" (el blanco tiene la particularidad de no contar en su solución preparada de algún agente controlante de polimerización, por lo que sirve de referencia para la corridas de los controladores I, II y III); las muestras se colocan en viales de 10 mililitros de capacidad. La precisión en el pesaje de las muestras es de ± 0.0001 g.

Tabla 10. Cantidades que se colocan a cada vial para la corrida del "blanco".

No. de vial	Tiempo (min)	Cantidad mon (g)	(ml)	(g)	Cantidad AIBN (mol)
1	15	4.545	5.00	0.0109	6.659×10^{-5}
2	30	4.545	5.00	0.0109	6.659×10^{-5}
3	45	4.545	5.00	0.0109	6.659×10^{-5}
4	60	4.545	5.00	0.0109	6.659×10^{-5}
5	90	4.545	5.00	0.0109	6.659×10^{-5}
6	120	4.545	5.00	0.0109	6.659×10^{-5}
7	180	4.545	5.00	0.0109	6.659×10^{-5}
8	240	4.545	5.00	0.0109	6.659×10^{-5}
Total		36.360	40.00	0.0875	5.3275×10^{-4}

La **Tabla 10** indica que se agregan 0.0875 g total de iniciador a 40 ml de monómero libre de inhibidor, los cuales después de estar bien mezclados y que se vierten en una bureta graduada de 50 ml y se incorporan en 8 viales en partes iguales. Antes de realizar la cinética de la polimerización, se procede a eliminar el inhibidor que contiene el estireno por medio de un lavado con una solución de NaOH al 10 % tres veces con una relación aproximada 50:50 (NaOH/monómero), al finalizar se seca con sulfato de sodio anhidro.

Después, se prepara una solución con estireno (40 mol) y 5.3275×10^{-4} mol de AIBN (la relación molar de controlador/AIBN es de 4) para el caso de la corrida del blanco, cuando sea una de las corridas de los controladores I, II o III a la solución anteriormente descrita se le agrega 2.131×10^{-3} mol de controlador RAFT.

A la solución obtenida se divide en 8 viales de vidrio individuales en partes iguales, se sella cada vial, se desoxigena purgándolos con una corriente de nitrógeno con un tiempo de aproximado de 5 minutos para expulsar la humedad y oxígeno que llega a retener la mezcla realizada. Los viales se

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

colocan en un baño de aceite térmico que se encuentra a una temperatura constante de 80 ± 2 °C. y cada vial se retira después de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos respectivamente.

Posteriormente, se introduce el vial correspondiente a un baño de hielo para detener la polimerización, se procede a realizar la *prueba de sólidos* que consiste en pesar aproximadamente 1 g de la mezcla de reacción en una charola de aluminio previamente pesada, se le adiciona tres gotas de una solución de hidroquinona al 1 % w/w en THF para inhibir el avance de la polimerización. La charola se coloca en una parrilla de calentamiento dentro de una campana de extracción para evaporar el monómero residual (la temperatura debe estar entre 115 a 120 °C). Se vuelve a pesar la charola y de este modo se obtiene la el porcentaje de sólidos en la muestra:

$$\% \text{ conversión} = \frac{W_{\text{ch vac}} - W_{\text{fin ch/m}}}{W_{\text{ini ch/m}}} \times 100$$

Donde $W_{\text{ch vac}}$ es el peso de la charola de aluminio vacía, $W_{\text{fin ch/m}}$ es el peso final de la charola con el polímero que se formo, $W_{\text{ini ch/m}}$ es el peso inicial de la charola con la mezcla de reacción (monómero residual y polímero formado).

Lo que resta en cada vial se vacía en charolas que están ya etiquetadas para proceder a evaporar el monómero residual, sin olvidar de agregar tres gotas de la solución de hidroquinona al 1 % w/w y se mete a una estufa con vacío a 40 °C por el espacio de 3 horas. Una vez hecho esto, se pesa en viales también etiquetados, se pesan 40 mg del polímero que corresponda a cada vial y se agrega 10 ml de THF grado Q. P., de esta forma se encuentran ya preparadas las soluciones para obtener la distribución de los pesos moleculares y de la polidispersidad usando la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC).

Nota:

La corrida del blanco solo contiene estireno y AIBN.

V. | Discusión de Resultados.

La discusión de resultados de este trabajo de investigación se ha dividido en dos partes:

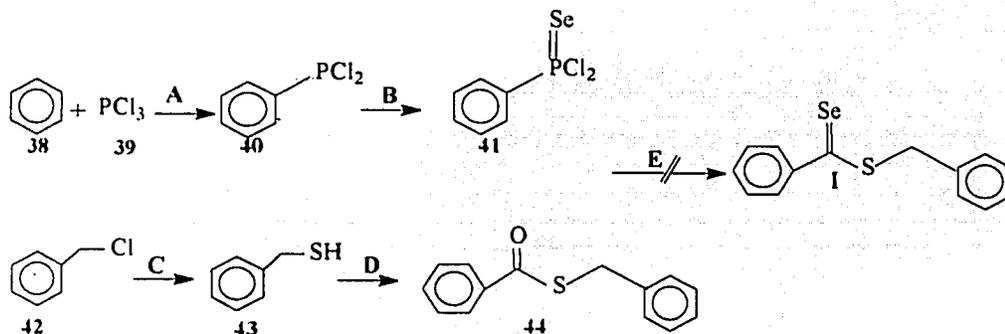
1. La síntesis química del selenotioéster *S*-alquilo y de su análogo químico ditioéster.
2. Utilización de los compuestos obtenidos para manejarlos como controladores en la polimerización del estireno en masa a 80 °C de acuerdo a las condiciones del proceso RAFT.

PARTE 1. Síntesis de los controladores RAFT.

a) Síntesis del Selenotiobenzoato de *S*-bencilo (I).

La secuencia de las reacciones realizadas para la obtención del Benzoselenotio *S*-bencilo éster (I) se presenta en el Esquema 22.

Esquema 22. Secuencia de reacciones para la obtención de I.



(A) AlCl_3 , 3 hr; (B) Se 20 % exc, 170 - 175 °C, 40 min; (C) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$, H_2O , 5 hr;
 (D) i) NaH , THF, 15 min, ii) PhC(O)Cl , 0 °C, 15 min; (E) 90 - 100 °C, 60 hr.

Para el paso A, la obtención de la fenildiclorofosfina **40** se llevó a cabo de acuerdo a la técnica establecida en la referencia 124, donde se hace reaccionar benceno seco con tricloruro de fósforo en presencia del tricloruro de aluminio anhidro con rendimientos del 72 - 78.5 %. El producto se

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

identificó por IR y RMN ^1H . La absorción de mayor relevancia en el espectro de IR del compuesto **40** se encuentra en 495 cm^{-1} y se atribuye a la vibración **P-Cl**, en las señales de 743 y 688 cm^{-1} a la vibración **P-C**. En el espectro de RMN ^1H se observa a campo bajo una señal múltiple compleja en el intervalo de $7.5 - 8.0\text{ ppm}$ que integra a 5 hidrógenos, adjudicándosele al anillo aromático.

En el paso **B**, la selenofosfina **41** es un aceite de color verde olivo y se obtuvo de acuerdo con la técnica descrita por *Roesky*¹²⁵ en el que se hace reaccionar la diclorofenilfosfina **40** con selenio negro en polvo a una temperatura de $170 - 175\text{ }^\circ\text{C}$. El espectro de IR muestra una banda de absorción en 593 y 519 cm^{-1} que se le atribuye a la vibración **P-Se**. La solución tiene una coloración verde olivo, de olor picante y que se descompone ante la presencia de la luz y la humedad del medio ambiente.

En el paso **C**, la obtención del tiol bencilico **43** se llevó a cabo de acuerdo con la técnica establecida en la referencia *126*; aquí se hace reaccionar cloruro de bencilo con una solución de tiourea en agua para obtener una conversión del 84% , el punto de ebullición del producto es de $54\text{ }^\circ\text{C}$ a una presión de 10 mm Hg obteniéndose como un líquido aceitoso incoloro y de olor desagradable por lo que se recomienda trabajar bajo una campana de extracción de gases y almacenar el tiol bencilico en un recipiente de vidrio bien tapado. La absorción de mayor relevancia en el espectro de IR se encuentra en 2564 cm^{-1} y se atribuye a la vibración **S-H**, en el espectro de RMN ^1H se observa a campo alto un triplete a 1.75 ppm , $J = 5.8\text{ Hz}$ integrando a 1 hidrógeno que corresponde a $-\text{SH}$ y al mismo tiempo interacción con dos hidrógenos del metileno ($-\text{CH}_2-$), en 3.75 ppm y $J = 5.8\text{ Hz}$ integra a dos hidrógenos los que corresponden al $-\text{CH}_2-$ que interacciona con el protón del tiol y una señal múltiple compleja en el intervalo de $7.25 - 7.35\text{ ppm}$ que integra a 5 hidrógenos que se le adjudica al anillo aromático.

Para el paso **D**, la obtención del tioéster **44** se obtuvo por medio de la reacción del tiolato de sodio con el cloruro de bencilo (el tiolato se forma a partir del tiol correspondiente con hidruro de sodio), este procedimiento es detallado por *Fox y Ley*.¹²⁷ Mediante una purificación por cc de gel de sílice, se obtienen cristales de color anaranjado claro, con un punto de fusión de $95 - 98\text{ }^\circ\text{C}$ y la conversión del producto es de 57% . Los resultados más representativos que arroja la espectroscopia de IR son: en 1662 cm^{-1} se atribuye a la vibración **C(O)-S** y en 688 cm^{-1} se asigna a la vibración **-C-S-**; en RMN ^1H se observa una señal en 4.35 ppm que integra a dos hidrógenos que corresponden al $-\text{CH}_2-$ y en el intervalo de $7.2 - 8.2\text{ ppm}$ integra a 10 hidrógenos adjudicándoseles a los dos anillos aromáticos presentes en la molécula.

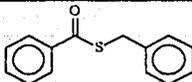
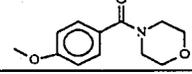
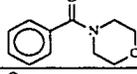
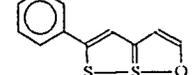
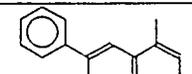
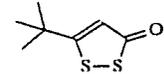
Por último, al tratar de efectuar la reacción de los compuestos **41** y **44** (paso **E**) y de acuerdo a la técnica descrita por *Reid et al.*¹²¹ que es descrito para sintetizar selenoamidas y selenotioésteres cíclicos: la obtención del selenotioéster acíclico **I** desafortunadamente no se consiguió, a pesar de que se mantuvo la temperatura a $95\text{ }^\circ\text{C}$ con un tiempo de reacción de 60 horas, siendo monitoreando por ccf y de eliminar toda la posible presencia de humedad que tuviera la mezcla de reacción.

Para confirmar, la falta de reacción de los reactivos, se mandó a identificar los compuestos mayoritarios de la mezcla, obteniendo que la diclorofenilselenofosfina se hidrolizó y el tioéster se mantuvo intacto, para el compuesto hidrolizado la espectroscopia de IR presenta una banda ancha en 3300 cm^{-1} que corresponde a la vibración **P-OH** y por lo tanto ya no se encontró la señal de la unión **P-Cl**. Un intento de explicar la falta de reactividad de la diclorofenilselenofosfina con el tioéster **44**, se presenta en la **Tabla II** una serie de compuestos (los cuales se obtuvieron de la referencia *121*) con su correspondiente porcentaje de conversión respectivo para sacar las propiedades específicas que se obtienen a través de una simulación molecular

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalca.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 11. Serie de compuestos para realizar cálculos de modelación molecular en HyperChem.

# Compuesto	% conversión	Estructura
44	0	
45	84	
46	13	
47	54	
48	96	
49	84	
50	76	
51	79	
52	62	
53	26	

Con dicha serie de datos, se procedió a realizar cálculos de modelación molecular utilizando el programa de computo *HyperChem 7.0*. La modelación se inicia con mecánica molecular (MM+) y después con el método semiempírico PM3, todas las geometrías fueron completamente optimizadas con una convergencia límite de 0.01 kcal/(mol Å).

Con los resultados que se obtienen para cada molécula simulada se tomaron las cargas parciales que ostenta el carbono del carbonilo para compararlas entre sí, dichos datos se presentan en la **Tabla 12**: en la primera columna se muestran los datos calculados dentro de una caja de disolvente (en este caso el disolvente es agua) y en la segunda columna en ausencia de ésta caja, esto tiene el propósito de observar la influencia que tiene el disolvente en la molécula involucrada y así poder evaluar una posible solución que se puede dar a las condiciones experimentales de la reacción.

Tabla 12. Carga del carbono carbonílico calculado por el programa de HyperChem, usando el método PM3.

# Compuesto	Carga del carbono carbonílico		Diferencia
	Con caja de disolvente	Sin caja de disolvente	
44	0.283	0.142	0.141
45	0.270	0.254	0.016
46	0.279	0.258	0.021
47	0.289	0.257	0.032
48	0.283	0.261	0.022
49	0.328	0.316	0.012
50	0.310	0.306	0.004
51	0.189	0.185	0.004
52	0.201	0.187	0.014
53	0.281	0.172	0.109

La razón de enfocar la atención en el carbono carbonílico se debe al mecanismo de reacción propuesto (ver *Esquema 15*, Pág. 34), ya que en este punto se realiza el intercambio de los átomos de oxígeno por el de selenio. En la *Figura 3* se muestra el comportamiento que hay al correlacionar la carga parcial del carbono en interés (sin la presencia de la caja de disolvente) con respecto al porcentaje de la conversión.

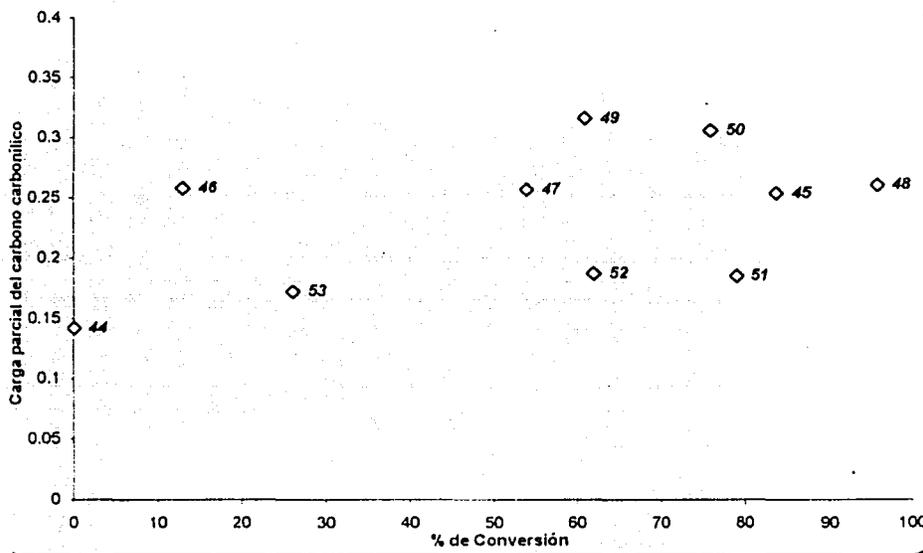


Figura 3. Correlación de la carga del carbono carbonílico obtenidos en HyperChem con respecto al % de conversión.

De la gráfica correspondiente de la *Figura 3*, se puede observar que entre mayor sea la carga parcial en el carbono en interés, mayor será la conversión para obtener con éxito el intercambio de los átomos que interesan con la ayuda de la diclorofenilselenofosfina; sin embargo, hay que tomar en cuenta que los factores estéricos y electrónicos también contribuyen notablemente en esta reacción como se puede distinguir en los compuestos 45 y 46 ó en el caso de 49 y 50, donde en el primer ejemplo en el compuesto 46 existe un grupo *t*-butilo que es más voluminoso que el átomo de

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalca.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

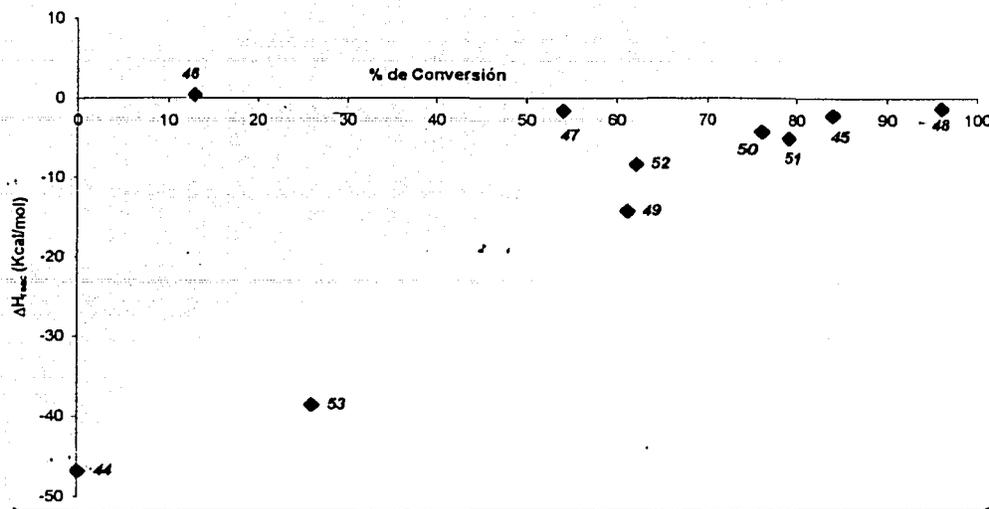


Figura 4. Correlación del calor de reacción con respecto al % de conversión sin la presencia de una caja de disolvente.

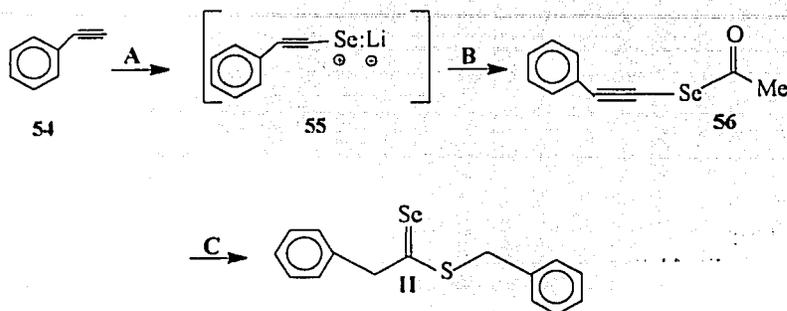
En la **Figura 4** se trazo el calor de reacción calculado sin la presencia de la caja de disolvente contra el porcentaje de conversión para cada especie. Estos datos indican que si existe una relación con los efectos electrónicos y estéricos, puesto que entre menor sea el calor de reacción mayor será la conversión, lo cual esta congruente con los valores obtenidos para la carga parcial en el carbono carbonílico y con lo observado experimentalmente. Por otra parte, las estabilidades energéticas dan una información de que tan factible se puede dar la reacción en función de sus calores de reacción, ya que esto indica de que magnitud es la barrera energética que se tiene que vencer durante el trayecto del intercambio del O por el Se.

Al agregar una caja de disolvente a la molécula en interés hay un cambio importante, ya que todos los calores de reacción son modificados enormemente y esto beneficia principalmente particularmente al tioéster **44**, donde el calor de reacción en el estado de transición de este compuesto tiene un valor de 285.6 Kcal/mol el cual se encuentra dentro del intervalo de las sustancias de la serie de la Tabla 13 que tienen un % de conversión aceptables como el caso de **51** que tiene una conversión de 79 % y un calor de reacción de 320.2 Kcal/mol.

b) Síntesis del Fenilselenotioacetato de S-bencilo (II).

La secuencia de reacciones realizadas para la obtención del Fenil selenotioacetato de S-bencilo (II) se presenta en el Esquema 23.

Esquema 23. Secuencia de reacciones para la obtención de II.



(A) i) $n\text{BuLi}/\text{hexano}$, 30 min, -5 a 0 $^{\circ}\text{C}$. Et_2O ; ii) $\text{Se}_{\text{polvo negro}}$, 27 $^{\circ}\text{C}$; (B) MeCOCl , 0 $^{\circ}\text{C}$, 1 hr;
(C) 2 eq. PHCH_2SH , THF reflujo, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ cat, 64 hrs.

Con algunas modificaciones a la técnica expuesta por *Murai et al.*,¹⁰² la obtención de **56** (paso B) se logra al conseguir previamente la formación de **55** para hacerlo después reaccionar con cloruro de acetilo; la elaboración de **55** (paso A) se logra por medio de la reacción de selenio negro en polvo con el fenilacetiluro de litio (el cual se crea a partir del fenilacetileno y *n*-butil litio (1.6 M en hexano)) en solución con éter. El porcentaje de conversión obtenido de **56** es del 67 %, presentándose como un líquido aceitoso de color amarillo paja.

El producto se identificó por IR y RMN ^1H . las absorciones de mayor relevancia en el espectro de IR se encuentra en 1731 cm^{-1} y se le atribuye a la vibración $\text{C}=\text{O}$ unido a un "hombro" ubicado en 1747 cm^{-1} , otra señal en 2157 cm^{-1} se le atribuye al triple enlace $\text{C}-\text{C}$; en el espectro de RMN ^1H se observa un singulete a 2.00 ppm que integra a 3 hidrógenos que corresponden al $-\text{CH}_3$ y una señal compleja a 7.25 – 7.55 ppm que integra a 5 hidrógenos y que se le adjudica al anillo aromático.

Por ultimo, la obtención del selenotioéster **II** (paso C) se obtiene de acuerdo con la técnica descrita por *Murai et al.*,^{106, 107, 108} mediante la reacción del selenoéster **56** con dos equivalentes de tiol bencilico **43** utilizando ácido trifluoro acético para tener las condiciones de una catálisis ácida. La reacción se mantuvo a reflujo por el espacio de 64 horas monitoreándola por ccf.

Se purifica el producto por medio de una cc de gel de sílice utilizando hexano como eluyente; el primer compuesto que se obtiene de la columna es el tiol que no llegó a reaccionar, después el fenilselenotioacetato **II** y por último el tioéster correspondiente que es el subproducto de la mezcla

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de reacción como especies mayoritarias, el producto es un líquido aceitoso de color azul-violeta intenso. La conversión de este último paso es de 70 %.

El selenioéster se identificó por RMN e IR. Con respecto al espectro de IR, hay una banda de absorción en 2855 cm^{-1} atribuyéndosele a la vibración $-\text{CH}_2-\text{S}-$; 759 y 695 cm^{-1} se le atribuye a los dos anillos aromáticos monosustituídos que se encuentran presentes en la molécula; la banda de absorción para $-\text{C}=\text{Se}$ no se pudo identificar debido a que es muy variable su posición y en la literatura también no se ha podido reportar a este grupo funcional, por lo que no es muy confiable este método de caracterización para identificar a dicho compuesto.

Sin embargo, con respecto al espectro de RMN ^1H se observa a campo alto un singlete a 4.00 ppm que integra a dos hidrógenos que se le adjudica al metileno que se encuentra entre el anillo aromático y el grupo selenocarbonilo; otra señal se encuentra en 4.15 ppm integrando a dos hidrógenos que pertenecen al metileno que se encuentra entre el anillo aromático y el átomo de azufre y una última señal múltiple compleja a campo bajo en el intervalo de $7.20 - 7.60$ ppm integrando a 10 hidrógenos que corresponden a los anillos aromáticos.

En RMN ^{77}Se se tiene un singlete a 245 ppm integrando a un átomo de selenio que corresponde al grupo seleniocarbonilo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

c) Síntesis del Fenilditioacetato de *S*-bencilo (III).

La secuencia de reacciones realizadas para la obtención del fenil ditioacetato bencil éster III se presenta en el Esquema 24.

Esquema 24. Secuencia de reacciones para la obtención de III.



(A) Mg (s), THF reflujo, N₂ atm, 1 hr; (B) CS₂, THF, 0 °C, N₂ atm, 1 hr;
 (C) PhCH₂Cl (3 M en THF), reflujo, 1 hr

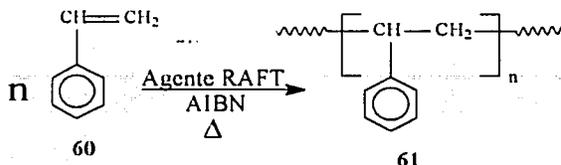
La obtención del reactivo de Grignard 58 (paso A) se da mediante la reacción con virutas de magnesio metálico con cloruro de bencilo en THF a reflujo por el espacio de una hora, posteriormente se le adiciona disulfuro de carbono para obtener el intermediario 59, y finalmente se le agrega otra cantidad molar de cloruro de bencilo (con una concentración 3M en solución con THF) y se mantiene en reflujo por una hora para conseguir el ditioéster III, esta descripción es descrita por *Meijer et al.*¹²⁸ (pasos B y C), el producto es un sólido de color naranja intenso con un P_r de 65 °C y una conversión alcanzada del 90 %.

La molécula se identificó por IR y RMN ¹H. Las absorciones de mayor relevancia en el espectro de IR se encuentra en 2853 cm⁻¹ y se atribuye a la vibración -CH₂-S-, en 1062 cm⁻¹ a la vibración del grupo -C(S)-S y en 749 y 696 cm⁻¹ a los dos anillos aromáticos monosustituidos de la molécula. En el espectro de RMN ¹H se observa a campo bajo un singulete a 2.85 ppm integrando a 2 hidrógenos que pertenecen al -CH₂-, en 2.90 ppm que integra a 2 hidrógenos que pertenecen al -CH₂-S-, y una señal múltiple compleja a 7.30 - 7.40 ppm que integra a 10 hidrógenos que se le adjudica a los dos anillos aromáticos.

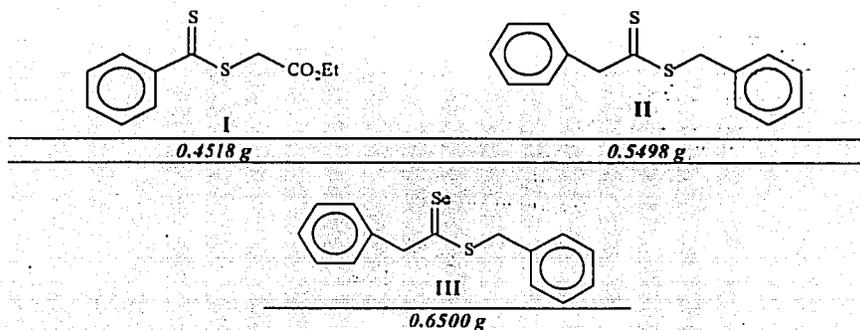
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE 2. Cinética de polimerización controlada del estireno en masa.

Esquema 25. Síntesis del poliestireno (61) por el método RAFT.



Para efectuar la cinética de polimerización del estireno en masa con los controladores **I**, **II** y **III** que a continuación se muestran, se procede de manera semejante a la descripción especificada para la corrida del "blanco" (Pag. 46), y que para cada controlador se agregan las siguientes cantidades totales que a continuación se señalan, las cuales se dividen después en partes iguales en ocho viales de 10 ml de capacidad:



El controlador **I** es un agente controlante comercial y que se utilizó para realizar comparaciones con los controladores sintetizados (el fenilditioacetato de S-bencilo (**II**) y el fenilselenotioacetato de S-bencilo (**III**)) y así poder evaluar la eficiencia de las moléculas obtenidas en el control de la polimerización del estireno en masa.

Una observación que se debe mencionar de la **Tabla 10** (Pág. 46) es con la columna *tiempo*, la cual indica los minutos en los cuales se debe retirar el vial correspondiente del baño de aceite térmico donde se encuentran sumergidos los viales. Un punto importante a mencionar es que, antes de efectuar la cinética de polimerización, se debe dejar reposar los viales en el baño de aceite por lo menos 10 minutos para permitir el equilibrio de las temperaturas del interior y exterior de las paredes del vial (el tiempo se mide en el momento que ingresan los viales al baño). Posteriormente se va retirando cada vial en su tiempo fijado y se procede a calcular la conversión que se va obteniendo por gravimetría. La determinación de **M_n** y de la **PDI** es por medio del GPC. Los resultados que arroja la cinética se muestra en la **Tabla 14**, donde $x = \% \text{ conversión}/100$ y $M_o/M = 1/(1-x)$. Las **Figuras 5**, **6** y **7** indican el comportamiento en la cinética:

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 14. Resultados obtenidos de la cinética de polimerización en masa del estireno a 80 °C.

Controlador III					Controlador II				
Tiempo (min)	% conv	Mn	PDI	Ln (Mo/M)	Tiempo (min)	% conv	Mn	PDI	Ln (Mo/M)
15	5.146	7835	2.622	0.053	15	11.601	11878	1.893	0.123
30	10.398	10605	2.209	0.110	30	16.855	16260	1.790	0.185
45	12.656	14892	1.924	0.135	45	21.882	17545	1.901	0.247
60	18.118	16373	1.980	0.200	60	24.903	23665	1.558	0.286
90	25.268	20627	1.844	0.291	90	34.087	28899	1.530	0.417
120	31.460	26384	1.736	0.378	120	39.459	31397	1.546	0.502
180	39.776	31601	1.661	0.507	180	51.355	39400	1.446	0.721
240	45.898	37060	1.622	0.614	240	57.566	43277	1.419	0.857

Controlador I					Blanco				
Tiempo (min)	% conv	Mn	PDI	Ln (Mo/M)	Tiempo (min)	% conv	Mn	PDI	Ln (Mo/M)
15	4.800	3741	1.697	0.049	15	11.344	45548	1.548	0.120
30	6.459	3950	1.931	0.067	30	16.384	37659	1.651	0.179
45	8.197	4902	1.833	0.086	45	19.466	28420	1.706	0.216
60	9.746	5197	1.826	0.103	60	26.454	21443	1.730	0.307
90	12.611	6174	1.747	0.135	90	33.949	19123	1.772	0.415
120	15.395	6539	1.646	0.167	120	40.421	16441	1.795	0.518
180	19.720	7598	1.577	0.220	180	54.005	15482	1.886	0.777
240	22.977	8062	1.419	0.261	240	59.256	14921	2.076	0.898

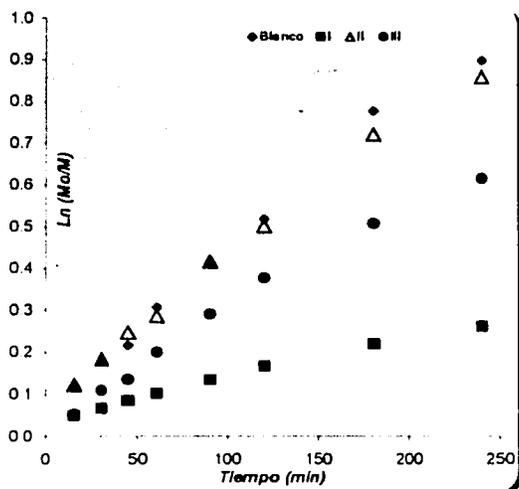


Figura 5. Cinética de polimerización de estireno en masa a 80°C con diferentes controladores con una relación de controlador/iniciador igual a 4.

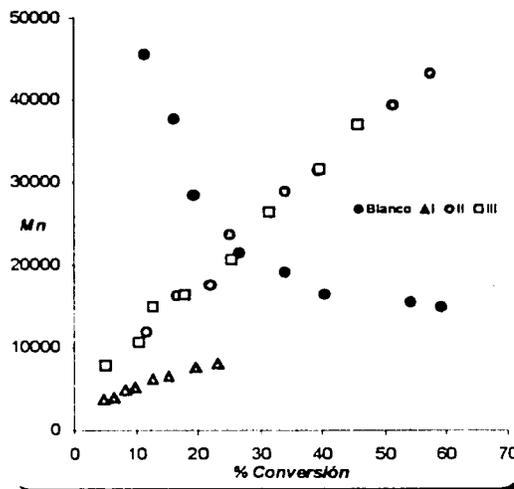


Figura 6. Comportamiento de Mn contra el % de la conversión en una cinética de polimerización de estireno en masa a 80°C con diferentes controladores.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

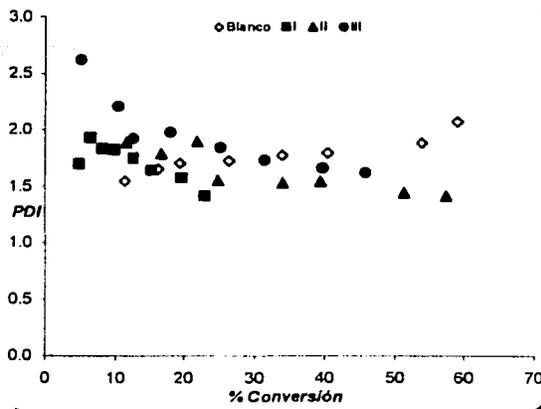


Figura 7. Comportamiento de la PDI contra el avance de la conversión en una cinética de polimerización de estireno en masa a 80°C con diferentes controladores.

Con el fin de reproducir los anteriores datos, se repitió la cinética para confirmar que tan aceptables son estos datos y esta información se presenta en la Tabla 15 con sus respectivas gráficas (Figuras 8, 9 y 10).

Tabla 15. Resultados obtenidos de la cinética de polimerización en masa del estireno a 80 °C.

Controlador III					Controlador II				
Tiempo (min.)	% conv	Mn	PDI	Ln (Mo/M)	Tiempo (min.)	% conv	Mn	PDI	Ln (Mo/M)
15	11.908	10367	2.173	0.127	15	16.979	14478	1.627	0.186
30	14.475	13787	2.154	0.156	30	19.948	18208	1.611	0.222
45	18.412	18236	1.884	0.203	45	25.141	21553	1.584	0.290
60	21.699	21287	1.812	0.245	60	27.634	24876	1.544	0.323
90	24.496	24651	1.725	0.281	90	33.947	29260	1.528	0.415
150	32.014	31279	1.741	0.386	150	44.818	36191	1.473	0.595
180	33.081	34136	1.738	0.402	180	46.309	38884	1.473	0.622
240	47.673	38303	1.664	0.648	240	54.994	42308	1.453	0.798

Controlador I					Blanco				
Tiempo (min.)	% conv	Mn	PDI	Ln (Mo/M)	Tiempo (min.)	% conv	Mn	PDI	Ln (Mo/M)
15	7.712	4298	1.687	0.080	15	16.572	44391	1.682	0.181
30	8.861	5108	1.740	0.093	30	24.424	35551	1.725	0.280
45	10.307	5277	1.575	0.109	45	32.257	30558	1.744	0.389
60	11.226	5653	1.671	0.119	60	38.635	29317	1.791	0.546
90	13.037	6453	1.630	0.140	90	46.305	27992	1.931	0.788
150	18.106	7883	1.532	0.200	150	58.547	29658	2.129	0.982
180	18.684	7987	1.534	0.207	180	63.845	27874	2.247	1.017
240	21.427	8603	1.491	0.241	240	69.652	28533	2.450	1.069

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

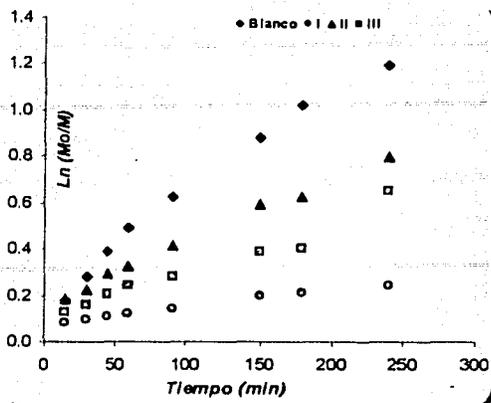


Figura 8. Cinética de polimerización de estireno en masa a 80°C con diferentes controladores.

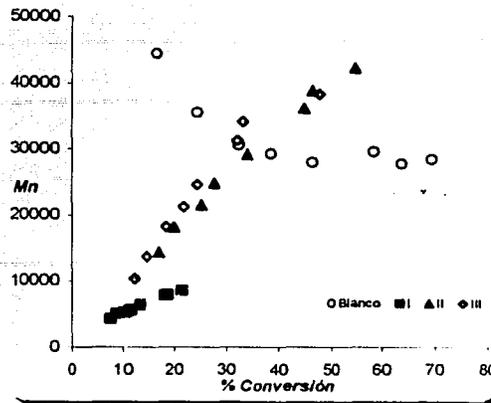


Figura 9. Comportamiento de Mn contra la conversión en una cinética de polimerización de estireno en masa a 80°C

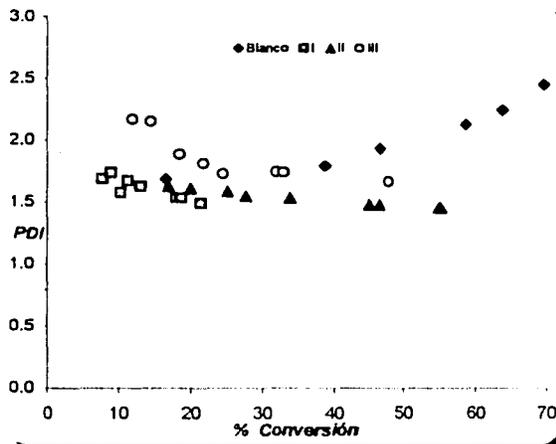


Figura 10. Comportamiento de la PDI contra el avance de la conversión en una cinética de polimerización de estireno en masa a 80°C.

La gráfica de $\ln(Mo/M)$ vs. Tiempo (Figuras 5 y 8) da una previa relación del control de la polimerización siempre y cuando la cinética de reacción sea de primer orden. Para el caso de las tres series estudiadas (controladores I, II y III) efectivamente hay una relación lineal demostrando que la reacción es de primer orden, el mismo comportamiento es para el caso del Blanco. La presencia de una relación lineal entre las dos coordenadas es una sospecha de que existe un posible control aunque no es muy confiable basarse con este tipo de gráficas solamente por lo que es necesario analizar la gráfica de Mn vs. % de conversión (Figuras 6 y 9).

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición – fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En estas gráficas si es posible confirmar o en su caso descartar el control de la polimerización del monómero en interés. Para justificar la presencia de un control en la polimerización es necesario que se tenga una correlación lineal entre el peso molecular del polímero formado y el avance de la conversión, permitiendo así, predecir el PM dentro de un tiempo de reacción específico a un % de conversión dado del monómero consumido. Los controladores I, II y III presentan una curva lineal con una tendencia de que a mayor % de conversión, mayor será el peso molecular del polímero, y en el blanco (como se esperaba) no hay un control, además que su tendencia es al contrario de los agentes de control y confirma esta observa la ayuda que tiene la utilización y beneficio de un agente controlante para este proceso de polimerización por radicales libres.

Existen algunas diferencias entre los tres controladores utilizados, en el caso del agente de control I va más lento que los controladores II y III; y estos dos últimos se comportamiento es muy similar; un dato a mencionar de relevancia, es que la tendencia de las curvas que generan los agentes de control inician prácticamente de cero.

Acerca del comportamiento de la polidispersidad de las cuatro series que se están estudiando, se puede ver que en la gráfica de PDI vs. el avance de la conversión (**Figuras 7 y 10**) ofrece una idea de qué tan uniforme es el PM del polímero formado; y para los controladores que se utilizaron, se tendencia es a dar una menor PDI conforme aumenta el % de la conversión y para el blanco su comportamiento es de un carácter inverso, indicando que el peso molecular del polímero esta muy disperso.

Esto esta de acuerdo con lo que describe en el capítulo de *Antecedentes* en el subtema "*Efecto del grupo Z en la actividad de los agentes RAFT*" (Pag. 17), donde se menciona que la teoría sugiere que la obtención de polidispersidades bajas en una polimerización por lote, la constante de transferencia de los controladores tipo RAFT debe ser mayor a 2 y que esta constante cinética esta en función de los grupos R, Z, del monómero a polimerizar y de la temperatura de reacción, también menciona que la serie disminuye para Z del modo siguiente: arilo>alquilo \approx alquiltio \approx pirrol>ariloxi > amido> alkoxi > dialquilamino.

Para el caso de los controladores II y III, posiblemente su constante de transferencia se encuentra entre los grupos de la serie de arilo, alquilo y alquiltio, ya que se ve que el control que hay en los datos experimentales lo confirma. De los tres controladores, III es el que produce una PDI más alta y I tiene la polidispersidad más estrecha.

Para el caso de los controladores II y III existen algunas diferencias, en el primero no hay mucha diferencia entre el primer punto reportado y en el ultimo, caso contrario con el segundo controlador, donde hay una diferencia muy importante entre estos dos puntos, indicando posiblemente que hay un periodo de inducción para el controlador III, pero en el momento en que se "activa" éste controla aceptablemente el PM al polímero.

El siguiente paso del análisis de los resultados arrojados por las dos corridas de esta polimerización consiste en comparar ambos resultados. Denominando a C-1 como la primera corrida realizada y a C-2 como la segunda corrida e iniciando con el controlador I se tiene lo siguiente (ver **Figuras 11 y 12**):

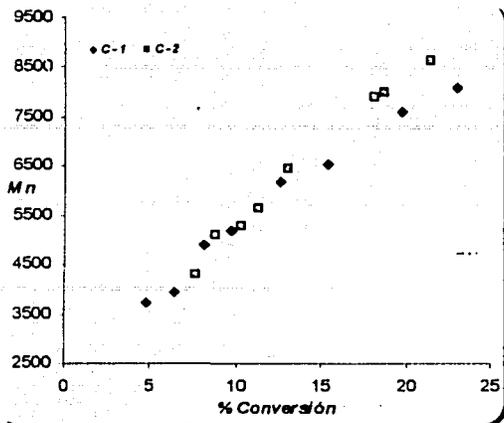


Figura 11. Comparación de C-1 y C-2 del comportamiento de Mn para el controlador I en la polimerización de estireno en masa a 80°C.

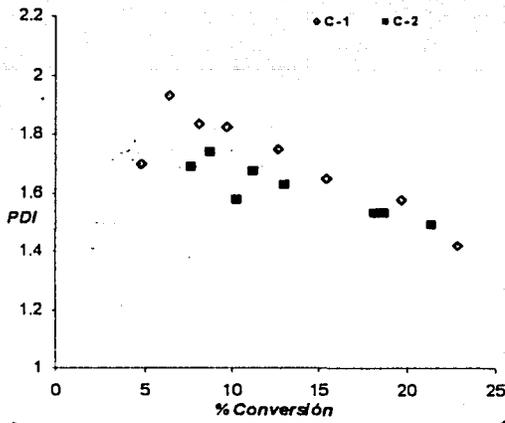


Figura 12. Comparación de C-1 y C-2 del comportamiento de la PDI para el controlador I en la polimerización de estireno en masa a 80°C.

Se puede ver que en la Figura 11, donde se realiza el análisis de reproducibilidad del comportamiento de Mn, se observa que no hay mucha diferencia entre ellos, primero por que tanto C-1 como C-2 tienen un comportamiento lineal; segundo, trazando una línea recta imaginaria entre los puntos de la serie para cada corrida, la tendencia parte de cero; tercero, la lectura para C-1 empieza en 4.8 % de avance de la reacción indicando que fue un poco más lenta que C-2 que inicia en 7.712 %. Con respecto a la polidispersidad (Figura 12), la tendencia es la misma, es decir, las dos corridas tienen una PDI estrecha al final de la cinética; sin embargo, en C-2 aparece algo de ruido en la curva y que posiblemente sea debido a errores experimentales, lo mismo sucede con un punto de la primera corrida; más aun así, se puede confiar en estos datos experimentales.

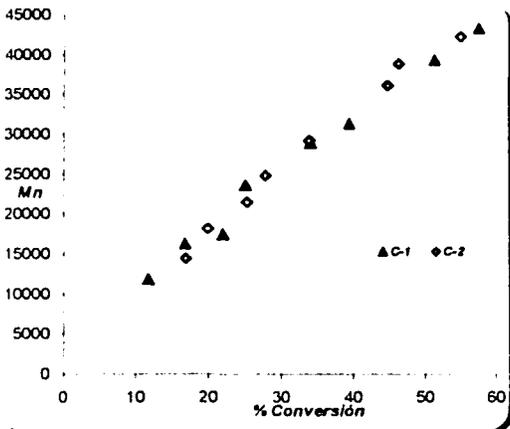


Figura 13. Comparación de C-1 y C-2 del comportamiento de Mn para el controlador II en la polimerización de estireno en masa a 80°C.

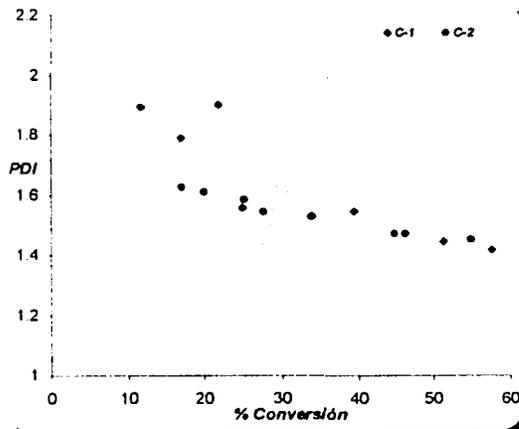


Figura 14. Comparación de C-1 y C-2 del comportamiento de la PDI para el controlador II en la polimerización de estireno en masa a 80°C.

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la **Figura 13**, la distribución del peso molecular en número es muy semejante tanto para C-1 como para C-2 debido a que hay una muy buena reproducibilidad de los datos y se puede apreciar que la serie de los datos para ambas corridas casi parten de cero (ligeramente un poco arriba de cero) y también son curvas lineales. C-1 inicia en 11.601 % y C-2 en 16.979 % en su avance de conversión.

En la **Figura 14**, los datos de polidispersidad es más uniforme para C-2, puesto que en C-1 los primeros tres puntos se encuentran fuera de la curva descrita por el resto de los datos de la serie y probablemente el tercer punto de esta sería se deba a un error experimental mientras que para los otros dos puntos de la misma, la homogeneidad del peso molecular no fue muy eficiente; sin embargo, la PDI tiende a disminuir conforme el avance de la reacción.

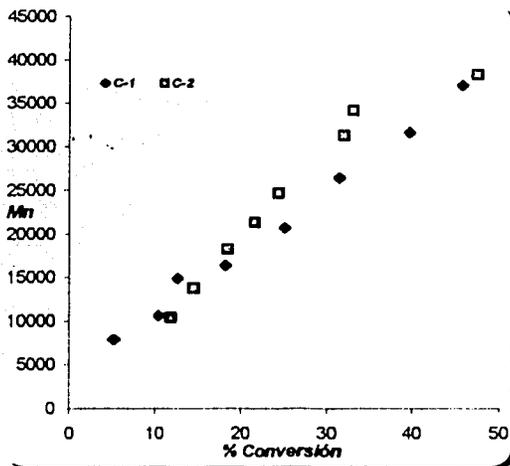


Figura 15. Comparación de C-1 y C-2 del comportamiento de Mn para el controlador III en la polimerización de estireno en masa a 80°C.

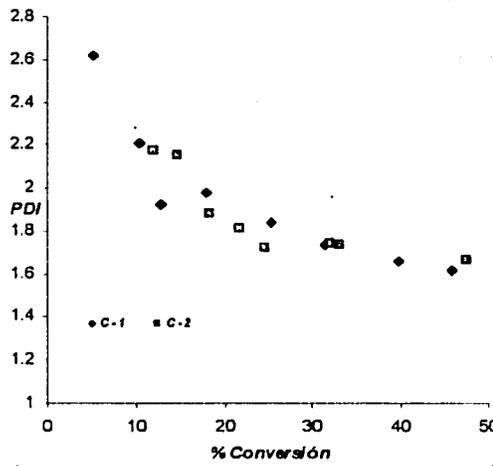


Figura 16. Comparación de C-1 y C-2 del comportamiento de la PDI para el controlador III en la polimerización de estireno en masa a 80°C.

El comportamiento que tiene el controlador III en el peso molecular para las dos corridas es muy semejante (**Figura 15**), donde su tendencia también parte prácticamente de cero como en los dos anteriores casos, aunque un poco distorsionada en C-2; sin embargo, su reproducibilidad es aceptable ya que no existe mucha diferencia. Como ha ido sucediendo con los otros controladores, también con C-1 inicia antes, el primer punto está marcado en 5.146 % y C-2 en 11.908 %.

En la **Figura 16**, la polidispersidad además de tener una tendencia a la baja, los datos son muy semejantes por lo que se puede concluir que son muy confiables la información arrojada para este tipo de controlador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

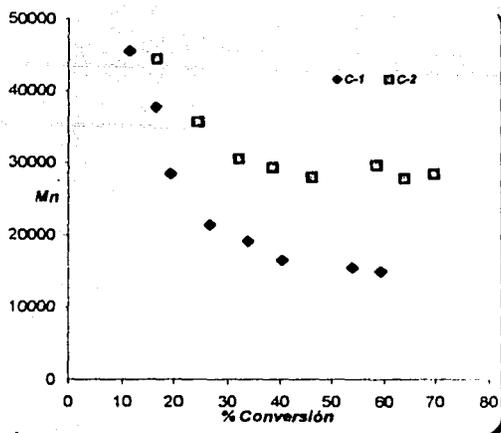


Figura 17. Comparación de C-1 y C-2 del comportamiento de Mn para el Blanco en la polimerización de estireno en masa a 80°C.

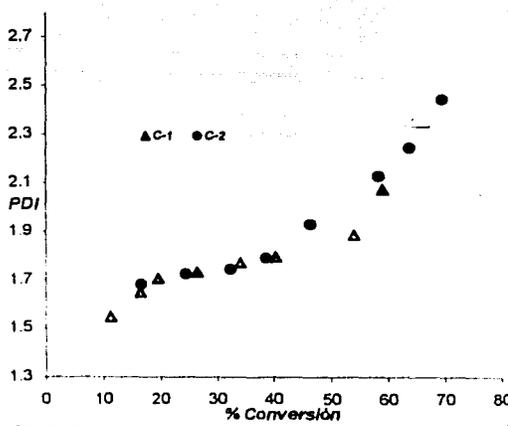


Figura 18. Comparación de C-1 y C-2 del comportamiento de la PDI para el Blanco en la polimerización de estireno en masa a 80°C.

Por último; para el caso del blanco como ya se menciona, no muestra un control en el peso molecular como se puede apreciar en la Figura 17, ya que conforme avanza la reacción hay mucha diferencia entre C-1 y C-2 por alrededor de 13612 unidades del último punto de Mn reportado en dicha gráfica. Es el mismo caso para PDI (Figura 18) donde además de ir aumentando, la diferencia también es considerable (0.374 unidades).

El valor promedio del PM se mantiene constante después de un 30 % de conversión, pero en el caso de la PDI por alrededor de 18 % de conversión hay un lento crecimiento de está, pero después de aproximadamente 40 % de conversión, la tendencia aumenta indicando que no hay mucha homogeneidad del polímero formado.

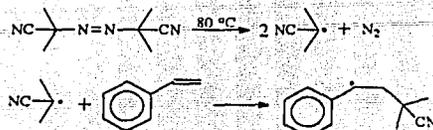
Comparando el comportamiento de los controladores II y III, se encuentran algunas diferencias entre ellos, con respecto a la polidispersidad se obtiene una mayor uniformidad del polímero formado con el primer agente controlante, lo que puede estar sugiriendo que el átomo de selenio hace que la molécula controle con menor eficiencia la uniformidad del polímero que su correspondiente ditioéster. Como se puede observar en las Tablas 8 y 9 (Pag 28), la diferencia que hay entre los átomos de selenio y de azufre, es que el primero es más electronegativo que el segundo y por lo tanto posee de un menor radio atómico (y por lo consiguiente también un menor volumen atómico), lo que hace concluir que esta característica hace la diferencia en el control de la polimerización. Sin embargo, en el control del peso molecular de estos dos controladores es muy semejante.

Por este motivo y con el fin de explicar los resultados arrojados por cada agente de control en la cinética de polimerización del estireno se realizaron cálculos de modelación molecular con la intención de obtener los calores de reacción de las dos posibles reacciones clave que intervienen en la ruta de reacción del proceso RAFT, posteriormente se comparan los calores de reacción y se determina quien es más estable (y por lo tanto, deducir que reacción es más probable que se forme).

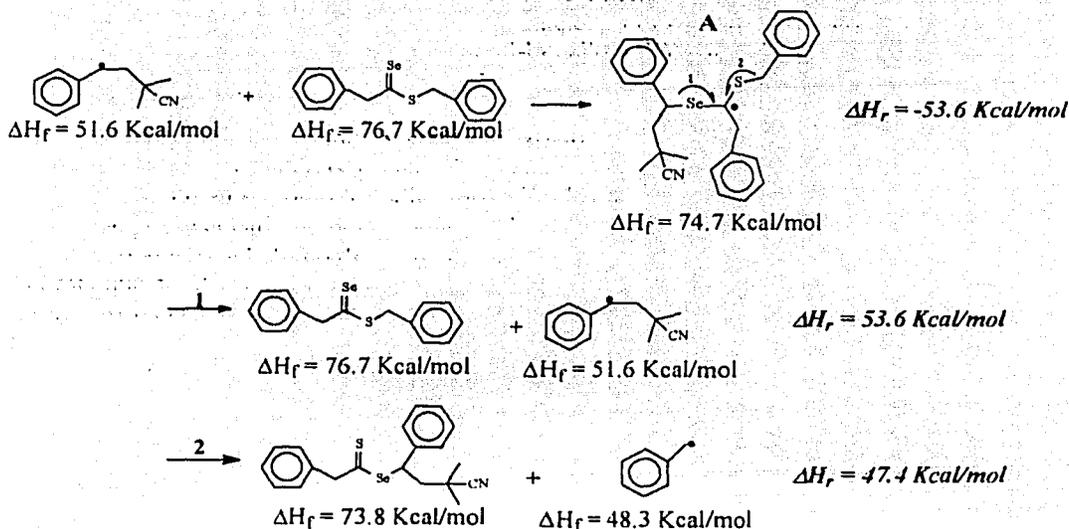
Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Así; para todos los controladores, en el primer paso se tiene al AIBN como iniciador de radicales libres el cual reacciona con el estireno a una temperatura de 80 °C para formar la siguiente secuencia de reacciones:



y después, el intermediario formado reacciona con el agente de control, para el caso del controlador III se tiene lo siguiente:



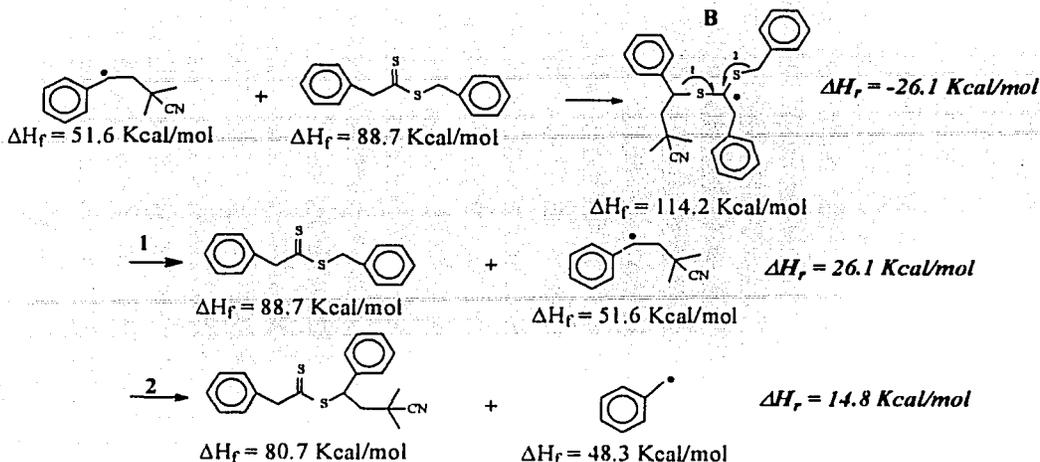
Como se puede observar, los calores de reacción se obtienen a partir de los calores de formación calculados por *HyperChem* de las especies químicas que se encuentran involucradas en la reacción: de esta forma se tiene que la reacción 1 es un poco más estable que la reacción 2 por una diferencia de 6.2 Kcal/mol, lo que hace percibir que a pesar de no ser tan grande ésta diferencia, si es lo suficiente como para poder proseguir con el mecanismo de reacción formulado para el proceso de polimerización RAFT.

Por otra parte, en la reacción 2 se puede distinguir que se forma el radical bencílico y el tionselenoéster (que es el isómero propio del selenotioéster), el cual es un poco más estable por una diferencia de 2.9 Kcal/mol, indicando que esto es lo que hace que la reacción pueda proceder a la siguiente etapa de la polimerización.

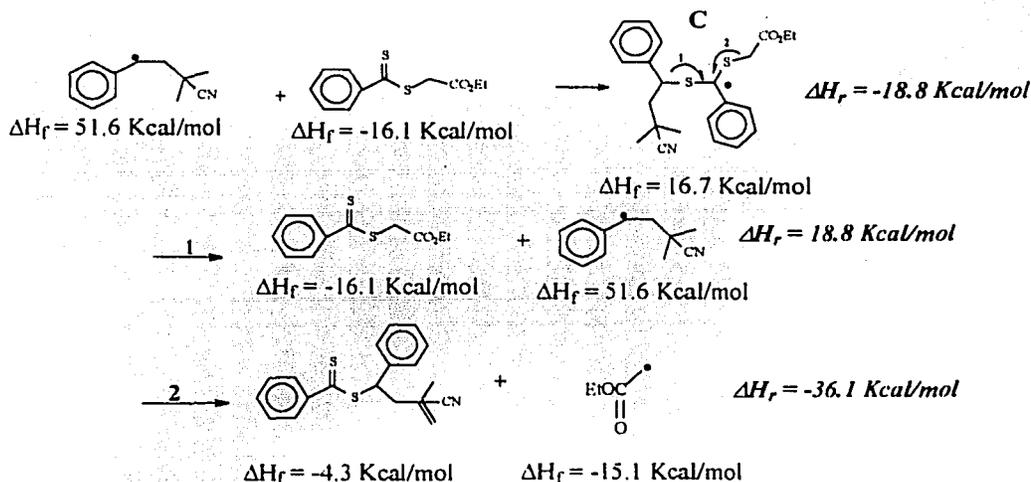
Realizando un análisis semejante para el controlador II se tiene lo siguiente:

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



En este caso, la diferencia entre estas reacciones es de 11.3 Kcal/mol, y como se puede observar la segunda reacción es más estable que la primera; además, el ditioéster formado en la reacción 2 también es más estable comparado con el ditioéster de la reacción 1 y como en el caso anterior, la reacción 2 se ve favorecida para poder proceder a la siguiente etapa de la polimerización. Y finalmente, para el controlador I:



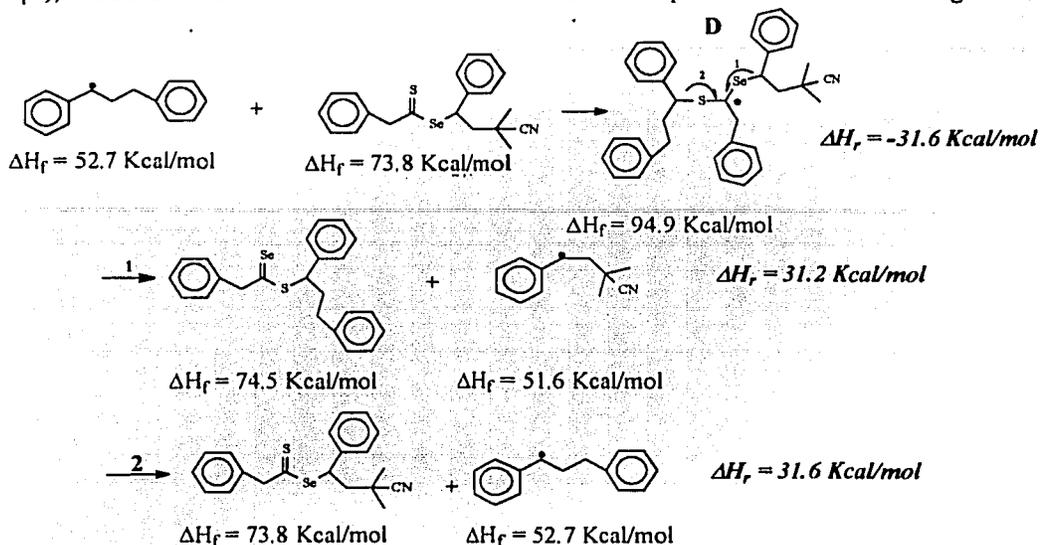
Aquí, la diferencia entre estas reacciones es de 54.9 Kcal/mol y como se puede observar, también la segunda reacción es más estable que la primera; y como en el caso anterior, la reacción 2 igualmente puede proceder a la siguiente etapa de la polimerización.

Ahora, para la segunda etapa de la polimerización del estireno donde conviene recordar que la relación del agente controlante/AIBN es igual a 4, indicando que hay una mayor cantidad del agente

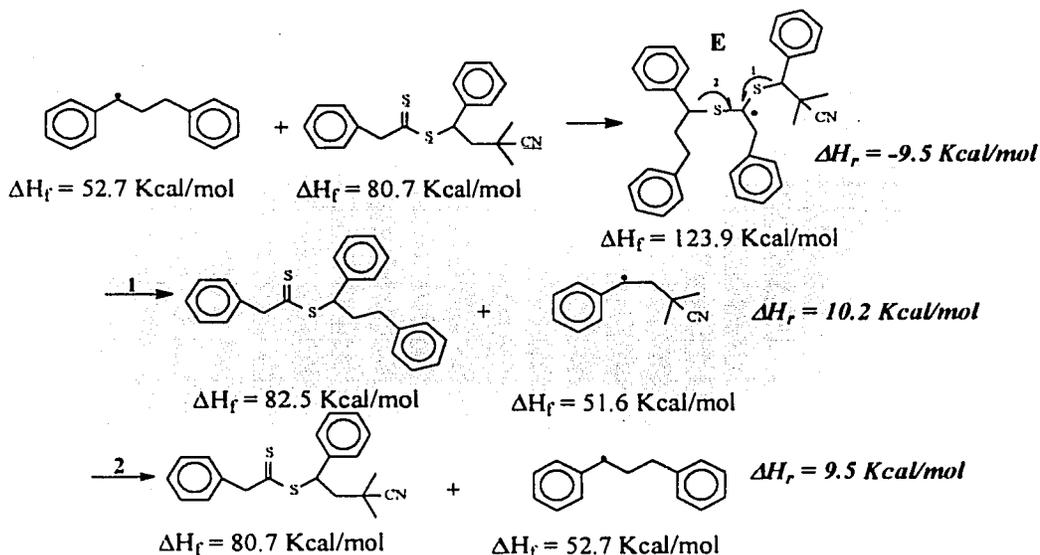
Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RAFT con respecto al iniciador y que primer reactivo en consumirse es el AIBN; así, para la siguiente etapa solo queda el agente RAFT (tanto el controlador iniciante como el formado por la primera etapa), realizando el análisis con el controlador formado se tiene para el controlador III lo siguiente:



La diferencia entre las dos reacciones involucradas es de 0.4 Kcal/mol, indicando que la reacción I reacción puede proceder a la siguiente etapa de la polimerización. También se puede observar que el selenioéster es un poco menos estable que el tionselenoéster.

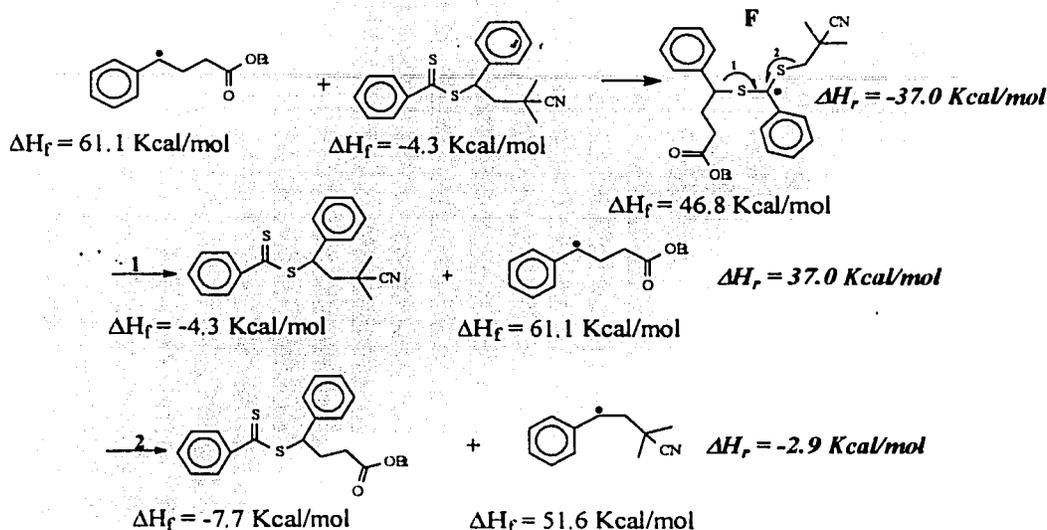


Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En este caso, la diferencia entre las reacciones 1 y 2 es de 0.7 Kcal/mol pero con la característica de que la reacción 2 es un poco más estable que la 1. Es de llamar la atención esto, porque la reacción que debe seguir con el siguiente paso de propagación es la reacción 1 y posiblemente esto es lo que llega a hacer la diferencia entre los controladores II y III en las pruebas de cinética.

Y finalmente, para el controlador I:



La diferencia entre las dos reacciones involucradas es de 39.9 Kcal/mol, mostrando que la reacción 2 es favorecida para poder proceder a la siguiente etapa de propagación de la polimerización.

Una de las cosas que resaltan de las reacciones llevadas a cabo por los tres controladores que se están estudiando en este caso es, que la mayor diferencia entre las reacciones 1 y 2 se da con el controlador I y la menor diferencia es con el controlador III (ver Figuras 6 y 9), lo que hace pensar que entre mayor sea la diferencia entre las reacciones 1 y 2, más lenta será la cinética y por lo tanto el control del polímero a formarse tenga un peso molecular más homogéneo. También se observa que no hay mucha diferencia entre las reacciones 1 y 2 para los controladores II y III, demostrando así, que su comportamiento cinético es muy semejante.

Por otra parte, los intermediarios C y F que pertenecen al controlador I quien posee la presencia inmediata del anillo aromático al grupo ditiocarbonylico, y esto ayuda a estabilizar a esta especie química, teniendo como consecuencia de hacerlo menos reactivo (comparándolo con los controladores II y III) y de tener un calor de formación mas pequeño que los otros dos agentes de control, esta característica ayuda a hacerlo más eficiente en la polimerización del estireno como se aprecia también en las Figuras 6 y 9.

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el asunto de los controladores II y III, en su estructura tienen a un grupo metileno entre el anillo aromático y el selenio- o tionseleno carbonílico según sea el caso, lo que provoca que en el intermediario A, B, D ó E, la estabilización no sea muy eficiente y por ésta es la razón por la que sus calores de formación sean más altas que las mostradas para el controlador I.

Otra observación que se puede sacar es que el tionselenoéster que corresponde al controlador III se muestra más estable que su isómero selenioéster, una explicación posible que se puede dar es que en la reacción del control del polímero el enlace C-Se es más débil que la unión C-S y esto conlleva a que exista una mayor participación de la primera molécula, pero resaltando que la diferencia entre estas dos moléculas es muy pequeña.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Síntesis de selenioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE LA PLATA

VI. Conclusiones.

Como resultado del presente trabajo de investigación, se encontró que la obtención del fenilselenotioacetato de S-bencilo (II) se obtuvo con éxito; éste compuesto tiene la característica particular de tener un metileno entre el anillo aromático y el grupo selenotiocarbonilo, el cual se pudo aislar y caracterizar, al que después se le realizaron pruebas de cinética de polimerización del estireno en masa utilizándolo como agente controlador en la polimerización del estireno. Para esto, también se sintetizó al correspondiente ditioéster (fenilditioacetato de S-bencilo (III)) que tiene una estructura análoga al compuesto de organoselenio.

Sin embargo, la obtención del Selenotiobenzoato de S-bencilo (I) no se logró, a pesar de haber obtenido la síntesis de sus materias primas (la diclorofenilselenofosfina y el benzotioato de S-bencilo). Esto se debe probablemente (como lo indican los cálculos de modelación molecular realizados), a que la carga parcial que posee el carbono del carbonilo del tioéster no es lo suficientemente alta para poder llegar a permitir el intercambio del átomo de oxígeno por el de selenio por medio de la diclorofenilselenofosfina. Una propuesta que se ofrece para realizar este intercambio es modificando el medio de la reacción con la ayuda de un disolvente mas polar que el tolueno o el xileno, que fueron los disolventes originalmente utilizados.

Por otra parte, los resultados que se obtienen a partir del selenotioéster (II) son aceptables, debido a que si se observa que hay un control del PM, aunque en el caso de los resultados de la polidispersidad indica que hay una menor uniformidad del polímero formado con respecto a la PDI que muestra su análogo de azufre; mas al comparar estas dos moléculas con el controlador I (que es un controlador comercial y que presenta un buen control del PM y una PDI muy estrecha) se encuentra que los resultados son aceptables puesto que el controlador II muestra resultados similares a los del controlador III. También se puede complementar que, la presencia del metileno entre el anillo aromático y el tio o selenocarbonilo en los controladores sintetizados permite comprobar que no hay una desactivación del centro de reacción durante la trayectoria de la polimerización por radicales libres, debido a que los resultados obtenidos experimentalmente así lo muestran.

Esto nos lleva a tener una esperanza que en el caso de poder llegar a sintetizar el análogo de selenio del controlador I o de algún controlador que tenga en su estructura a un anillo aromático inmediato al grupo selenocarbonilo, posiblemente sus resultados también sean más aceptables que con la molécula sintetizada en este proyecto de investigación.

Con respecto a los cálculos de modelación molecular realizados para la ruta de la polimerización en los pasos de adición-fragmentación del controlador III, indican que la especie más estable es el tionselenoéster comparado con su otro isómero (el selenotioéster), la explicación que se ofrece, es que la unión sencilla C-Se es más débil que el enlace C-S dando mayor participación a la primera molécula.

Síntesis de selenotioésteres como controladores en la polimerización de adición - fragmentación radicalica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN