



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis de derivados de
tiocarbamatos como posibles
agentes de transferencia de
cadena para la polimerización
RAFT**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

STEPHANIA GUADALUPE OROS SÁNCHEZ



Ciudad universitaria, CDMX

2017



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: **Profesor: JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA**

VOCAL: **Profesor: FERNANDO LEON CEDEÑO**

SECRETARIO: **Profesor: ANA ADELA SANCHEZ MENDOZA**

1er. SUPLENTE: **Profesor: JOSE OSCAR HUMBERTO PEREZ DIAZ**

2° SUPLENTE: **Profesor: MARTHA MENES ARZATE**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio 203, Departamento de Química Orgánica División de estudios de posgrado, edificio B Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA: Dr. Fernando León Cedeño

SUPERVISOR TÉCNICO: Dra. Martha Menes Arzate

SUSTENTANTE: Stephania Gpe. Oros Sánchez

Índice

ABREVIATURAS	7
ÍNDICE DE COMPUESTOS ORGÁNICOS SINTETIZADOS	9
ÍNDICE DE FIGURAS	11
ÍNDICE DE ESQUEMAS	14
ÍNDICE DE TABLAS	16
INTRODUCCIÓN	18
ANTECEDENTES	21
A. Polímeros	21
B. Mecanismos de polimerización	21
C. Polimerización por crecimiento de cadena	22
D. Polimerización radicalaria controlada (“viviente”)	24
E. Polimerización Radicalaria por Transferencia de cadena de Adición-Fragmentación Reversible (RAFT)	28
F. Mecanismo de la polimerización Radicalaria por Transferencia de cadena de Adición-Fragmentación Reversible	29
G. Condiciones de reacción para la polimerización RAFT	31
H. Agentes de transferencia de cadena y la influencia de su estructura (Agentes RAFT)	32

I. Agentes RAFT que se han sintetizado previamente	35
J. Influencia del sustituyente Z	37
K. Influencia del sustituyente R	38
L. Métodos de preparación	40
Sustitución de haluros con sales de ácidos ditiocarboxílicos	41
Adición de ácidos ditiocarboxílicos a olefinas	45
Otras rutas sintéticas	46
<u>HIPÓTESIS</u>	47
<u>OBJETIVOS</u>	48
A. Objetivo general	48
B. Objetivos particulares	48
<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	49
A. Síntesis de los disulfuros de bis(tiocarbonilos)	49
B. Análisis estructural de los compuestos 2a-2e	53
C. Caracterización de los compuestos disulfuros de bis(tiocarbonilos) (2a-2e)	54
D. Caracterización de N, N'-difeníl-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2a)	55
E. Caracterización de N,N'-di(<i>o</i> -nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2b)	58
F. Caracterización de N,N'-di(<i>p</i> -toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c)	61

G. Caracterización de N,N'-di(<i>p</i> -aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d)	63
H. Caracterización de N,N'-di(<i>p</i> -carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e)	66
I. Síntesis de compuestos tiocarbamatos vía reacción de disulfuros de bis(tiocarbonilo) con un azo compuesto	68
J. Caracterización de los compuestos tiocarbamatos (3a-3e)	72
K. Caracterización de N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a)	74
L. Caracterización de N-(<i>o</i> -nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3b)	77
M. Caracterización de N-(<i>p</i> -toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c)	81
N. Caracterización de N-(<i>p</i> -aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d)	84
O. Caracterización de N-(<i>p</i> -carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e)	87
P. Análisis estructural de los compuestos tiocarbamato o agentes RAFT obtenidos para la polimerización RAFT	91
Q. Propuesta del mecanismo de reacción de la síntesis de agentes RAFT	95
R. Características de los agentes RAFT (3a-3e) para realizar la polimerización	96

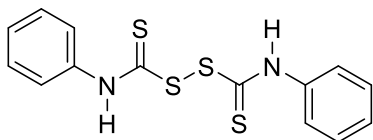
CÁLCULOS TEÓRICOS	98
PARTE EXPERIMENTAL	101
A. Reactivos y equipo	101
B. Desarrollo experimental	102
Síntesis de los compuestos disulfuros de bis(tiocarbonilos) (2a-2e)	102
Síntesis de compuestos tiocarbamatos vía reacción de disulfuros de bis(tiocarbonilo) con un azo compuesto	105
CONCLUSIONES	109
BIBLIOGRAFÍA	110
APÉNDICE	115

Abreviaturas

- RAFT: polimerización Reversible de Adición Fragmentación por Transferencia de cadena
- GEA: grupo electroattractor
- GED: Grupo electrodonador
- RMN ^{13}C : Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
- RMN ^1H : Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
- DMSO: Dimetilsulfóxido
- P.f.: punto de fusión
- P.M.: Peso molecular
- CS_2 : disulfuro de carbono
- AIBN: Azo-bis-*iso*-butironitrilo
- FRP: Free Radical Polymerization
- MMA: metacrilato de metilo
- BA: acrilato de butilo
- MA: acrilato de metilo
- CTA: agente de transferencia de cadena

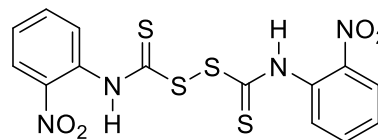
- MAMs: monómeros “más activos”
- Es: estireno
- AM: acrilamida
- AN: acrilonitrilo
- LAMs: monómeros “menos activos”
- VAc: acetato de vinilo
- NVP: N-vinilpirrolidona
- NVC: N- vinilcarbazol
- I₂: yodo
- KI: yoduro de potasio
- ddd: doble de doble de dobles
- dd: doble de dobles
- s: señal simple
- d: señal doble
- td: triple de dobles
- IR: infrarrojo
- R•: radical

Índice de compuestos orgánicos sintetizados



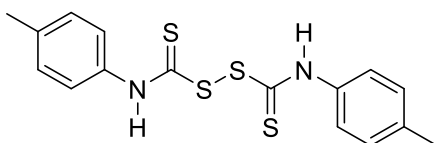
2a

N,N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico



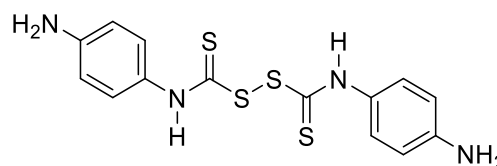
2b

N,N'-di(*o*-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico



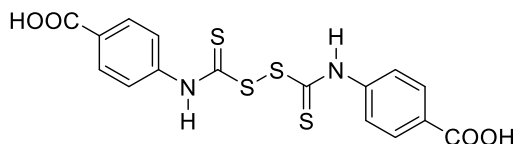
2c

N,N'-di(*p*-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico



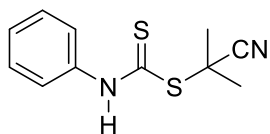
2d

N,N'-di(*p*-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico



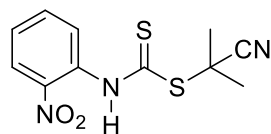
2e

N,N'-di(*p*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico



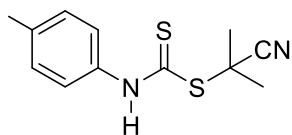
Agente RAFT 3a

N-fenilditiocarbamato de
S-(1-ciano-1-metil) etilo



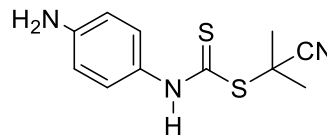
Agente RAFT 3b

N-(o-nitrofenil)-ditiocarbamato de
S-(1-ciano-1-metil) etilo



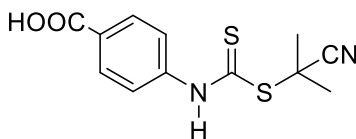
Agente RAFT 3c

N-(p-toluil)-ditiocarbamato de
S-(1-ciano-1-metil) etilo



Agente RAFT 3d

N-(p-aminofenil)-ditiocarbamato de
S-(1-ciano-1-metil) etilo



Agente RAFT 3e

N-(p-carboxifenil)-ditiocarbamato de
S-(1-ciano-1-metil) etilo

Índice de figuras

Figura 1. Ejemplo de la polidispersidad de un polímero.	26
Figura 2. Estructura general de compuestos ditiocarbonyltios.	32
Figura 3. Estructuras generales de compuestos tiocarbonyltios utilizados para la polimerización RAFT.	32
Figura 4. Guía para la selección de catalizadores RAFT para distintos monómeros en función de los grupos R y Z.	33
Figura 5. Algunos agentes RAFT que se han sintetizado.	35
Figura 6. Compuestos usados como agentes RAFT.	36
Figura 7. Estructura del agente RAFT, ditiobenzoato de 2-cianoprop-2-ilo.	39
Figura 8. Estructura del agente RAFT, ditiobenzoato de cumilo.	39
Figura 9. Estructura general de un ditiocarbamato.	43
Figura 10. Asignación realizada para cada protón del compuesto N,N'-difeníl-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2a).	55
Figura 11. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N,N'-difeníl-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2a).	57
Figura 12. Asignación realizada para cada protón del compuesto N,N'-di(<i>o</i> -nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2b).	58
Figura 13. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N,N'-di(<i>o</i> -nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2b).	60
Figura 14. Asignación realizada para cada protón del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c).	61

Figura 15. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c).	62
Figura 16. Asignación realizada para cada protón del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d).	64
Figura 17. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d).	65
Figura 18. Asignación realizada para cada protón del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e).	66
Figura 19. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e).	67
Figura 20. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a).	74
Figura 21. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a).	76
Figura 22. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-(<i>o</i> -nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3b).	78
Figura 23. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-(<i>o</i> -nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3b).	79
Figura 24. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-(<i>p</i> -toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c).	82
Figura 25. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-(<i>p</i> -toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c).	83
Figura 26. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-(<i>p</i> -aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d).	85

Figura 27. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-(<i>p</i> -aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d).	86
Figura 28. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-(<i>p</i> -carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e).	89
Figura 29. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-(<i>p</i> -carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e).	90
Figura 30. Análisis de la estructura de los compuestos tiocarbamato como agentes de transferencia de cadena para la polimerización RAFT.	92
Figura 31. Análisis de la estructura del compuesto tiocarbamato 3e , como agente de transferencia de cadena para la polimerización RAFT.	92
Figura 32. Análisis de la estructura del compuesto tiocarbamato 3b , como agente de transferencia de cadena para la polimerización RAFT.	93
Figura 33. Equipo bajo el cual se eliminó oxígeno.	105

Índice de esquemas

Esquema 1. Mecanismo de polimerización de crecimiento de cadena de radicales libres.	22
Esquema 2. Ejemplo de una polimerización por crecimiento de cadena.	23
Esquema 3. Mecanismo de formación de radicales del AIBN.	25
Esquema 4. Reacción de iniciación de butil litio con etileno.	27
Esquema 5. Mecanismo general de la polimerización radicalaria controlada/ "viviente" vía RAFT.	30
Esquema 6. Influencia de la estructura de un compuesto ditiocarbonílico y de los radicales intermediarios en una polimerización RAFT.	35
Esquema 7. Ruta sintética para la preparación de ditioésteres con haluros de alquilo.	41
Esquema 8. Reacción de un ditioéster de sodio con un bromuro de alquilo.	42
Esquema 9. Reacción entre un disulfuro de bis(tiocarbonilo) y un azo compuesto $R'N=NR'$.	43
Esquema 10. Síntesis de ditiocarbamatos.	44
Esquema 11. Reacción de un ácido ditiocarboxílico con una olefina.	45
Esquema 12. Síntesis de ditiobenzoato de cumilo a partir de α -metil estireno.	45
Esquema 13. Síntesis de ditiocarbonatos usando tiocarbonil diimidazol con un alcohol primario.	46
Esquema 14. Ruta sintética propuesta.	47

Esquema 15. Reacción de acoplamiento para formar un disulfuro.	49
Esquema 16. Síntesis <i>in situ</i> de ácidos tiocarbámicos.	50
Esquema 17. Síntesis de los disulfuros de bis(tiocarbonilos) a partir de los ácidos tiocarbámicos (como su sal de sodio).	51
Esquema 18. Efecto resonante de <i>p</i> -nitroanilina.	54
Esquema 19. Efecto resonante de <i>o</i> -nitroanilina.	54
Esquema 20. Síntesis de N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo.	69
Esquema 21. Reacción general de la síntesis de los compuestos tiocarbamatos (3a-3e) vía reacción de disulfuros de bis(tiocarbonilos) (2a-2e) con AIBN como azo compuesto.	70
Esquema 22. Mecanismo de adición radical al compuesto tiocarbamato 3a para la polimerización RAFT.	93
Esquema 23. Reacción del compuesto N-(<i>p</i> -aminofenil) ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d) con ácido clorhídrico, permitiendo realizar la polimerización en medio ácido.	94
Esquema 24. Reacción del compuesto N-(<i>p</i> -carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e) con hidróxido de sodio, permitiendo realizar la polimerización en medio básico.	94
Esquema 25. Mecanismo de reacción de la formación de compuestos tiocarbamatos o agentes RAFT 3a, 3b, 3c, 3d y 3e .	95

Índice de tablas

Tabla 1. Grupos Z y R más comunes, empleados para distintos tipos de monómeros en la polimerización RAFT.	40
Tabla 2. Compuestos derivados de anilina y su respectivo ácido tiocarbámico.	50
Tabla 3. Síntesis de disulfuros de bis(tiocarbonilos).	52
Tabla 4. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N,N'-difeníl-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2a).	56
Tabla 5. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N,N'-difeníl-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2a).	57
Tabla 6. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N,N'-di(<i>o</i> -nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2b).	59
Tabla 7. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N,N'-di(<i>o</i> -nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2b).	60
Tabla 8. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c).	62
Tabla 9. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c).	63
Tabla 10. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d).	64
Tabla 11. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d).	65
Tabla 12. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e).	67
Tabla 13. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N,N'-di(<i>p</i> -carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e).	68

Tabla 14. Optimización de la síntesis de N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a).	69
Tabla 15. Síntesis de agentes RAFT.	71
Tabla 16. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a).	75
Tabla 17. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a).	76
Tabla 18. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N-(<i>o</i> -nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3b).	78
Tabla 19. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N-(<i>o</i> -nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3b).	80
Tabla 20. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N-(<i>p</i> -toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c).	82
Tabla 21. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N-(<i>p</i> -toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c).	83
Tabla 22. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N-(<i>p</i> -aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d).	85
Tabla 23. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N-(<i>p</i> -aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d).	87
Tabla 24. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N-(<i>p</i> -carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e).	89
Tabla 25. Datos del espectro de RMN ^{13}C del N-(<i>p</i> -carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e).	90
Tabla 26. Características específicas de los agentes RAFT para realizar la polimerización.	97
Tabla 27. Distancias de enlace C-S calculadas para los agentes RAFT: 3a , 3d y 3e .	99

Introducción

La reciente carrera tecnológica en áreas como las telecomunicaciones, la medicina, la biotecnología, la nanotecnología, por mencionar algunas, ha originado la necesidad de desarrollar nuevos materiales que cumplan con mayores requerimientos de desempeño, buscando que la relación costo/beneficio se vea impactada de manera favorable.^[1-5] Los materiales poliméricos, con estructuras específicas y bien definidas, han sido de los más utilizados para satisfacer esta creciente demanda. Es por ello que se han desarrollado innumerables investigaciones con el fin de entender aspectos como la estructura, composición y mecanismos de reacción para la elaboración de polímeros.^[3]

Como resultado de estas investigaciones, en la industria de los polímeros, hoy en día se producen toneladas de materiales poliméricos sintéticos, los cuales se utilizan prácticamente en todos los ámbitos de la vida diaria. La mayor parte de estos materiales sintéticos se obtiene a través del proceso de polimerización por radicales libres, el cual ha sido empleado por décadas. Entre una de las más innovadoras técnicas de polimerización se encuentra la polimerización controlada “viviente”, de la cual se desprenden la polimerización por radicales libres estables, o SFRP (por sus siglas en inglés Stable Free Radical Polymerization), cuyo mejor ejemplo es el caso de la polimerización con nitróxido como intermediario o NMP (por sus siglas en inglés Nitroxide Mediated Polymerization), y la polimerización RAFT (por sus siglas en inglés polimerización por Adición, Fragmentación y Transferencia Reversible de cadena), que fue reportado por primera vez por el grupo de Rizzardo, Moad, y Thang en 1998.^[4,5-8] Esta primera publicación de la técnica RAFT demostró la efectividad y versatilidad de la introducción de un proceso degenerativo con tioésteres, a través de la introducción de un proceso de transferencia de cadena que ha mostrado ser un método robusto para la síntesis de polímeros con baja polidispersidad y con estructuras bien definidas.^[5-8]

Es posible utilizar polimerizaciones RAFT para lograr una alta conversión del polímero y que la reacción de polimerización ocurra con una rapidez que la haga comercialmente aceptable; que la velocidad de propagación sea proporcional a la concentración del monómero y a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador.^[9,10] Sin embargo, esta versatilidad no se puede lograr si no se presta la debida atención a la elección del agente RAFT y de las condiciones de la reacción.^[7-10]

Y. Haba reportó algunas dificultades que se presentaron con la polimerización RAFT (una menor rapidez en la reacción de polimerización o bien se obtuvo una cadena de polímero más corta) que con frecuencia son atribuibles a la elección inadecuada del agente RAFT (grupos tiocarboniltios) para el monómero y condiciones de reacción. Los agentes RAFT que se desempeñan bien bajo un conjunto dado de condiciones no son necesariamente los óptimos para todas las polimerizaciones, ya que la polimerización RAFT está basada en el uso de agentes tiocarboniltios de transferencia de cadena reversible $RS(C=S)Z$, en la cual son necesarios una eficiente reactividad del enlace $C=S$ y un enlace débil $R-S$ para promover la polimerización.^[12-14]

La efectividad de los agentes RAFT depende fuertemente de la naturaleza de los grupos Z y R , del monómero y la manera en la que se lleva a cabo la polimerización. El grupo Z determina la estabilidad de las especies radicalarias intermedias, los grupos Z más comúnmente empleados incluyen grupos alquilo, arilo y grupos heterocíclicos; mientras que el grupo R representa un grupo radical saliente, como por ejemplo los grupos ciano-isopropilo o ciano-isocumilo.

Con base en esto, y con la finalidad de contribuir en el desarrollo del área de los polímeros, en el presente trabajo se describen los resultados obtenidos sobre la síntesis de diferentes agentes RAFT o compuestos tiocarbamato, mediante la reacción de sustitución radical de diferentes disulfuros de bis(tiocarbonilos) $[ZC(S)SSC(S)Z]$, utilizando como grupo Z diferentes derivados de anilina, y como grupo R un azo compuesto $R'N=NR'$, el cual en este caso fue el azo-bis-*iso*-butironitrilo (AIBN).

En este trabajo reportamos la síntesis química de diferentes agentes RAFT, para que posteriormente éstos puedan ser utilizados en la obtención de polímeros, mediante la polimerización RAFT en medios ácidos, básicos o neutros.

El presente trabajo se divide en cuatro partes:

- La primera parte presenta los antecedentes necesarios para la comprensión del proyecto, como son, la definición de polímeros, los mecanismos de polimerización, una breve descripción de la polimerización radicalaria controlada, la definición de la polimerización por adición fragmentación y transferencia reversible de cadena y su mecanismo, una breve descripción de los agentes utilizados en la polimerización RAFT, su síntesis y las limitaciones que conllevan esa síntesis.
- En la segunda parte se presentan las metodologías experimentales llevadas a cabo y los resultados de la caracterización de los nuevos compuestos sintetizados.
- En la tercera parte se presentan los resultados desarrollados de cada etapa experimental con su respectiva discusión.
- Finalmente, en la cuarta parte se describen las conclusiones resultantes del estudio aquí presentado.

Adicionalmente se anexa un Apéndice en el cual se pueden consultar los espectros obtenidos para la caracterización de los compuestos sintetizados.

Antecedentes

A. Polímeros

La palabra polímero se deriva del griego *poly* que significa muchos y *meros* que significa partes. Los polímeros o macromoléculas están formados por pequeñas estructuras químicas de bajo peso molecular conocidas como monómeros. La reacción por medio de la cual se combinan los monómeros, es llamada polimerización. En esta reacción, los monómeros reaccionan químicamente para formar una molécula de mayor tamaño. La repetición de unidades de monómero puede presentarse en forma lineal, ramificada o entrecruzadas, para formar redes tridimensionales.^[2,3]

Los primeros polímeros sintetizados se obtuvieron por medio de transformaciones de polímeros naturales. Por ejemplo, en 1839 Charles Goodyear realizó la vulcanización del caucho, posteriormente el nitrato de celulosa se sintetizó accidentalmente en 1846 por el químico Christian Friedrich Schönbein y en 1868, John W. Hyatt sintetizó el celuloide a partir de nitrato de celulosa. El primer polímero sintético se obtuvo en 1909, cuando el químico belga Leo Hendrik Baekeland fabrica la bakelita a partir de formaldehído y fenol. Otros polímeros importantes se sintetizaron en años siguientes, por ejemplo el poliestireno en 1911 y el policloruro de vinilo (PVC) en 1912.^[3,4-6]

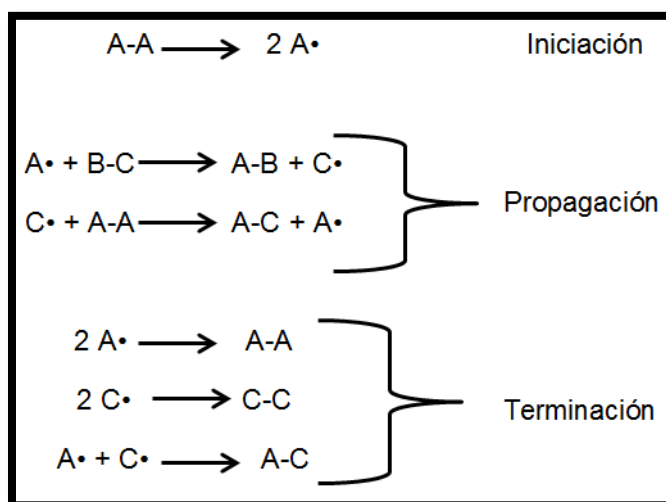
B. Mecanismos de polimerización

Además de las diferencias estructurales y de composición entre los polímeros, Flory en 1953 estableció la diferencia significativa en el mecanismo por el cual las moléculas de polímero aumentan de tamaño. Aunque Flory siguió usando el término condensación y adición en sus discusiones de mecanismo de polimerización, la terminología más reciente clasifica las polimerizaciones en polimerizaciones por crecimiento de cadena, y por pasos.^[4]

C. Polimerización por crecimiento de cadena

En la polimerización por crecimiento de cadena se requiere la presencia de un iniciador, que dará origen al centro activo promoviendo el crecimiento de la cadena. El centro activo puede ser un radical libre, un ion (anión o catión).^[4] En cada caso, dependiendo de la especie activa, la polimerización adquiere un nombre, llamándose radical libre ó iónica (aniónica o catiónica), respectivamente. La polimerización resulta de la propagación del centro activo, por medio de la adición de moléculas monoméricas.^[4] El monómero puede reaccionar solamente con el centro activo, no reacciona con otra molécula de monómero. La terminación del proceso se lleva a cabo mediante reacciones que no forman radicales libres, las cuales son por recombinación o por desproporción de dos radicales libres.

Las reacciones de radicales libres son reacciones en cadena. El mecanismo de reacción implica tres pasos: iniciación, propagación y terminación. En el esquema 1 se muestra el mecanismo de reacción general.^[8]



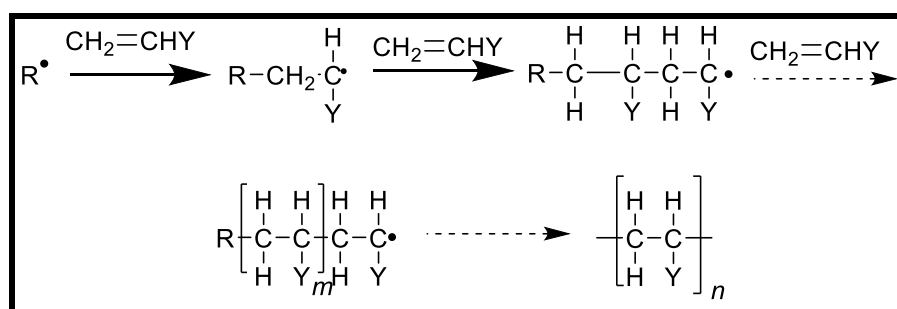
Esquema 1. Mecanismo de polimerización de crecimiento de cadena de radicales libres

El paso en el cual el intermediario reactivo $A\cdot$ es generado se denomina paso de iniciación; frecuentemente se usan iniciadores químicos para llevar a cabo este primer paso. La fase de propagación muestra una secuencia repetida de dos reacciones, las reacciones en cadena están caracterizadas por una longitud de

cadena, la cual es el número de pasos de propagación que se llevan a cabo después de la etapa de iniciación. La fase de terminación consiste en la destrucción de algunos de los reactivos intermediarios necesarios para la propagación de la cadena (procesos de dimerización y desproporción). Entre más grande sea la frecuencia de los pasos de terminación, más pequeña será la longitud de cadena. [4-8]

Un ejemplo del mecanismo de la polimerización por cadena es la polimerización de un monómero vinílico, el cual se muestra en el esquema 2, e involucra tres pasos generales:

1. Iniciación de la cadena, por medio de un iniciador da lugar al proceso químico.
2. Propagación de la cadena, a través de la adición de la molécula monomérica, el etileno.
3. Terminación de la cadena, que ocurre ya sea por combinación. En la polimerización por radicales libres, el paso de terminación, ocurre cuando los radicales libres se combinan. Este es el proceso final de la polimerización. [5]



Esquema 2. Ejemplo de una polimerización por crecimiento de cadena.

D. Polimerización radicalaria controlada (“viviente”)

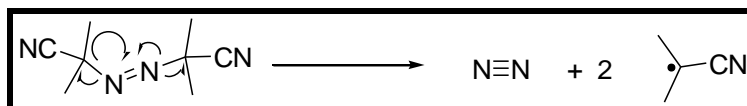
La polimerización por radicales libres o FRP (por sus siglas en inglés, Free Radical Polymerization) se ha convertido en la más utilizada a nivel industrial para la obtención de polímeros con alto peso molecular. Más del 70% de los polímeros vinílicos y alrededor del 50% de todos los plásticos son sintetizados por esta vía.^[1-4] La versatilidad de esta técnica consiste en su tolerancia a la presencia de impurezas, además de ser aplicable a una gran variedad de monómeros con diversos grupos funcionales, dentro de los cuales se encuentran acrilatos, acrilamidas, acrilonitrilos, estireno, dienos y monómeros vinílicos. Además es compatible a varias condiciones de reacción, es fácil de implementar y de bajo costo comparada con otras tecnologías.^[1-4]

El mecanismo por el cual ocurre la reacción de la FRP consiste en utilizar un iniciador; el iniciador utilizado como fuente de radicales libres, normalmente es una sustancia que sea estable a temperatura ambiente o bien a baja temperatura y que posea una cierta rapidez de generación de radicales libres a una temperatura no excesivamente alta, la cual es usual que sea menor a 150 °C.^[11-14] Los compuestos que pueden ser utilizados como iniciadores térmicos son limitados, ya que deben tener un enlace con una energía de disociación entre 100-170 kJ/mol. Sólo unas pocas clases de compuestos (e. g. sustancias con enlaces O-O, S-S y N-O) poseen esta energía de disociación. Sin embargo, solamente los peróxidos son los compuestos utilizados habitualmente como fuentes de radicales libres. Algunos de los peróxidos más comunes son:

- a) Peróxidos de acilo, como el peróxido de acetilo, y el peróxido de benzoilo.
- b) Peróxidos de alquilo, como el peróxido de cumilo, y el peróxido de *t*-butilo.
- c) Hidroperóxidos, como el hidroperóxido de cumilo, y el hidroperóxido de *t*-butilo.
- d) Perésteres, como el perbenzoato de *t*-butilo.
- e) Peróxidos de cetonas, como el peróxido de metil etil cetona, etc.

De todos éstos, el más empleado es el peróxido de benzoilo, ya que posee la inexplicable habilidad de escindirse de un modo inusual debido a que se forma anhídrido carbónico que se desprende durante el proceso de descomposición. [14,15]

Aparte de los peróxidos, existen otra clase de compuestos utilizados como iniciadores, que son los compuestos azo. El 2,2-azo-bis-(*iso*-butironitrilo) (AIBN) es el más común de este tipo de iniciadores. La disociación de los compuestos azo no es debida a la existencia de un enlace débil, como en el caso de los peróxidos, sino a la formación de una molécula de nitrógeno gaseoso muy estable. El AIBN se disocia y genera dos radicales libres, esquema 3, los cuales inician las cadenas poliméricas al reaccionar con una molécula de monómero para formar el radical monomérico. [14,15]



Esquema 3. Mecanismo de formación de radicales del AIBN.

El uso de uno u otro iniciador, suele estar determinado por la temperatura de trabajo y de la rapidez de descomposición del iniciador.

La principal desventaja que presenta la polimerización por radicales libres es el escaso control que se tiene sobre los elementos claves de la estructura macromolecular, como el peso molecular, la polidispersidad, la funcionalidad, la arquitectura de la cadena y la composición, debido a las reacciones de terminación y transferencia de cadena.^[11]

Una característica importante acerca de los polímeros “vivos” es la obtención de una baja polidispersidad, M_w/M_n . El índice de polidispersidad (PDI, por sus siglas en inglés PolyDispersity Index), es una medida de la distribución de la masa molecular en una muestra polimérica. La polidispersidad indica el grado de variación, o amplitud de una campana gaussiana que representa los pesos moleculares de un polímero. Es representado por la división del peso molecular

promedio en masa, con respecto al peso molecular promedio en número: M_w / M_n . En la figura 1 se muestra un ejemplo de polidispersidad. [8]

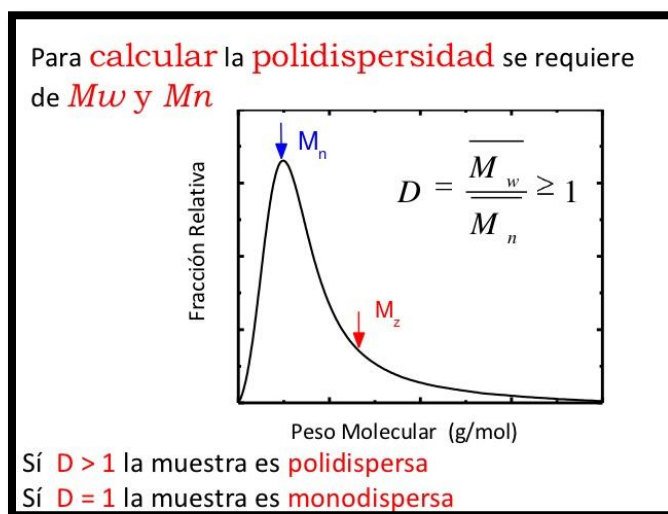
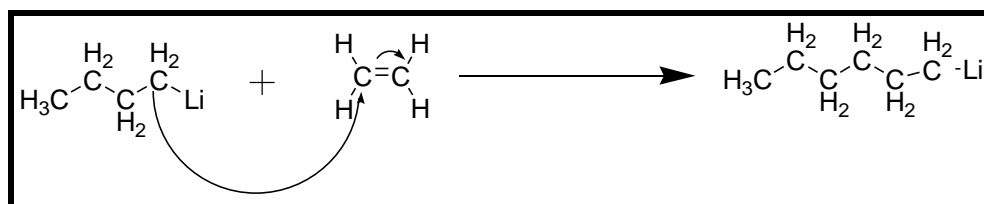


Figura 1. Ejemplo de la polidispersidad de un polímero.

Los polímeros, a diferencia de los compuestos de bajo peso molecular, no tienen un peso molecular único, sino que poseen una distribución de pesos moleculares. Este hecho complica el estudio de la física de polímeros, la cual tiene que ser estadística, por ello se utiliza el peso molecular promedio. La polidispersidad es muy diferente en un polímero obtenido por polimerización por radicales libres que uno obtenido por polimerización aniónica, o por polimerización catiónica. [8] La razón por la cual la polidispersidad en la polimerización por radicales libres es mayor, se debe a la forma estadística del crecimiento de las cadenas de polímero, determinado por los radicales libres. Estos radicales, cuya inestabilidad es alta, tienden a reaccionar rápidamente provocando una alta ramificación de las cadenas y un crecimiento poco ordenado, además de que propician la terminación de cadenas con un diferente grado de polimerización. En cambio, la polimerización aniónica, debido al orden y a la regularidad de la reacción, así como a su cinética de reacción, produce una polidispersidad muy baja, con una distribución de pesos moleculares muy estrechos (para la polimerización aniónica viviente $M_w / M_n = 1.06 - 1.12$). [8]

En la polimerización aniónica, el proceso comienza por medio de un iniciador, al igual que en la polimerización por radicales libres, sin embargo, en esta polimerización, el iniciador es un anión, es decir, un ion con una carga eléctrica negativa. Existe una gran variedad de iniciadores empleados en la polimerización aniónica, pero el más usado es una molécula pequeña llamada butil litio. El anión butilo donará un par de electrones a uno de los átomos de carbono del monómero involucrados en el doble enlace. Ahora este átomo de carbono ya posee ocho electrones en su capa externa, que comparte con los átomos al cual está unido, de modo que un par de estos electrones, específicamente el par del doble enlace carbono-carbono, abandonará el átomo de carbono y se establecerá sobre el otro átomo de carbono del doble enlace. El proceso por el cual el butil litio se escinde y el anión butilo reacciona con la molécula del monómero, se denomina iniciación. El carbanión reacciona ahora con otra molécula de monómero exactamente de la misma manera en que el iniciador reaccionó con la primera molécula monomérica; por lo tanto se genera otro carbanión. Este proceso se sucede en el tiempo y cada vez que se agrega otro monómero a la cadena en crecimiento, se genera un nuevo anión, permitiendo la incorporación de otro monómero. Así es como crece la cadena polimérica. La adición sucesiva de monómeros se denomina propagación, como se muestra en el esquema 4.



Esquema 4. Reacción de iniciación de butil litio con etileno.

El concepto de polimerización controlada / “viviente” hace referencia a un grupo de técnicas de polimerización por radicales libres que permite la síntesis de polímeros con una estructura controlada y con una baja polidispersidad. Estas técnicas han captado la atención académica e industrial durante la última década y han sido objeto de un creciente número de investigaciones, dando origen a varias publicaciones importantes ^[16-18]. Por otro lado, una característica importante en el

mecanismo de una polimerización controlada/ “viviente”, es la existencia de un equilibrio entre una especie durmiente y una especie activa, el cual permite un crecimiento controlado, lento y simultáneo de las cadenas, a la vez que asegura una mínima terminación, dada la baja concentración de cadenas activas.^[16]

Dentro de la polimerización radicalaria controlada/”viviente” encontramos tres métodos principales, los cuales pueden ser aplicados a una variedad importante de monómeros. Dichos procesos son: la polimerización radicalaria mediada por nitroxidos, NMRP (por sus siglas en inglés, Nitroxide Mediated Radical Polymerization), la polimerización radicalaria por transferencia de átomo, ATRP (por sus siglas en inglés para Atom Transfer Radical Polymerization) y la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible, RAFT (por sus siglas en inglés para Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer).^[16-18]

E. Polimerización Radicalaria por Transferencia de cadena de Adición Fragmentación Reversible (RAFT)

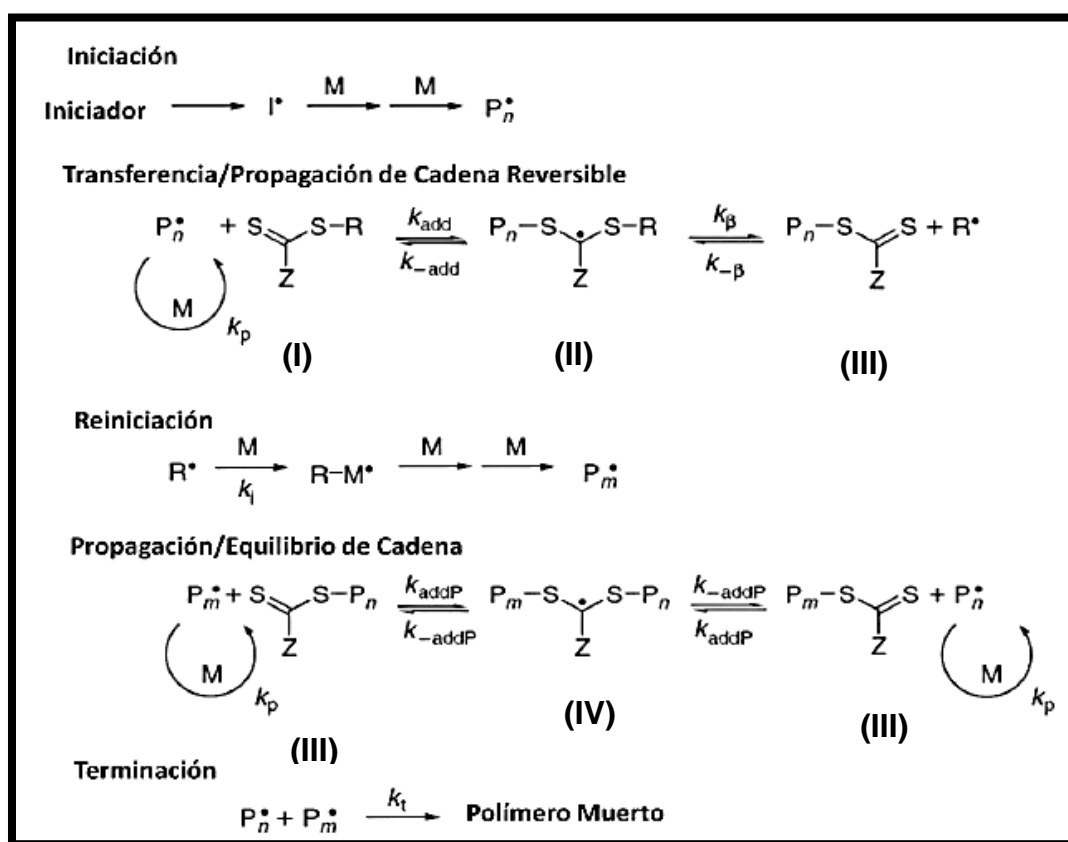
La polimerización RAFT es una de las técnicas desarrolladas recientemente dentro de la polimerización radicalaria controlada /”viviente”. En 1998 esta polimerización fue implementada por un equipo de varios investigadores de la Organización de la Comunidad Científica e Investigaciones Industriales (SCIRO, por sus siglas en inglés) en Melbourne, Australia. En forma casi simultánea otro grupo de investigadores en Francia patentó un proceso el cual llamaron Diseño Macromolecular Vía el Intercambio de Xantato (MADIX, por sus siglas en inglés). En este proceso se empleó xantato como agente controlador, el cual procedió prácticamente por un mecanismo idéntico al reportado por SCIRO ^[11-19]. La técnica RAFT es considerada por algunos como la más versátil, debido a la gran variedad de monómeros que se pueden polimerizar, el amplio intervalo de temperaturas de operación y los diversos tipos de sistemas de polimerización en los que puede ser aplicada, principalmente debido a la gran tolerancia que presentan los agentes RAFT a la presencia de algunas impurezas.^[14-18]

F. Mecanismo de la polimerización Radicalaria por Transferencia de cadena de Adición Fragmentación Reversible

La clave del mecanismo de la polimerización RAFT es la secuencia de equilibrios de adición-fragmentación mostrados en el esquema 5. La iniciación y la terminación radical-radical ocurre del mismo modo que en la polimerización por radicales libres convencional. En la primera etapa de la polimerización, la iniciación se presenta por la disociación del iniciador (I) dando origen a la formación de dos radicales ($I\cdot$) los cuales al reaccionar con el monómero (M) generan cadenas vivas de tamaño ($P_n\cdot$) también llamadas radicales poliméricos propagantes, la adición de este radical polimérico propagante ($P_n\cdot$) al controlador, el cual es un compuesto ditiocarbonilo ($RSC(Z)=S$, I), seguido por la fragmentación del radical intermedio tiene como resultado la formación de un compuesto ditiocarbonilo ($P_nS(Z)C=S$, III) generando una especie durmiente y un nuevo radical primario ($R\cdot$). La reacción de este radical ($R\cdot$) con el monómero forma una nueva especie radicalaria polimérica ($P_m\cdot$). El rápido equilibrio entre los radicales poliméricos ($P_n\cdot$ y $P_m\cdot$) y el compuesto durmiente ditiocarbonilo polimérico (II) permite que con la misma probabilidad crezcan de manera controlada todas las cadenas y, por lo tanto se llegue a obtener el polímero con una baja polidispersidad. Cuando la polimerización termina o es detenida, el grupo ditiocarbonilo está presente en el extremo de la mayoría de las cadenas; este grupo puede ser aislado y removido de la reacción de polimerización.^[11-16]

En un sistema RAFT idóneo el controlador se debe comportar como un agente de transferencia ideal. Por lo tanto, igual que en la polimerización por radicales libres con transferencia de cadena convencional, la cinética de la polimerización no debe afectarse más allá de los efectos atribuibles al control del peso molecular de las especies reactivas. En los procesos RAFT la terminación bimolecular no se suprime del todo. Las características vivientes del sistema se manifiestan en la disminución del peso molecular del polímero formado, comparado con el obtenido en el mismo sistema bajo las mismas condiciones, excepto por la ausencia de

controlador y en el incremento del número de moléculas poliméricas formadas mediante el controlador RAFT, las cuales presentan el grupo terminal ditiocarbonilo. Algunos estudios indican que las especies intermedias de los equilibrios presentes en el mecanismo RAFT, (II y/o IV) pueden reaccionar de manera reversible con radicales poliméricos y, por lo tanto, estas especies serían pasos intermedios de una polimerización por radicales libres con mecanismos de terminación reversible.^[20-25]



Esquema 5. Mecanismo general de la polimerización radicalaria controlada/ “viviente” vía RAFT.

G. Condiciones de reacción para la polimerización RAFT

La polimerización RAFT se puede llevar a cabo bajo las mismas condiciones de reacción que una polimerización vía radicales libres si se usa un CTA (agente de transferencia de cadena) adecuado. Se han realizado reacciones de polimerización empleando un buen número de monómeros usando la técnica RAFT los cuales incluyen monómeros estirénicos, metacrilatos, acrilatos, acrilamidas, derivados de vinil esteres y alquenos. Se han reportado polimerizaciones RAFT empleando temperaturas que van desde temperatura ambiente hasta 180 °C.^[11-18]

La polimerización RAFT es compatible con una serie de medios entre los que se incluyen medios próticos como agua y alcoholes. Se ha llevado a cabo la polimerización en otros medios como dióxido de carbono supercrítico, líquidos iónicos; también se han empleado medios homogéneos y heterogéneos como emulsiones y miniemulsiones.^[18-23]

Mc Cormick *et al.*, demostraron que la polimerización RAFT en agua es una herramienta muy versátil para la preparación de polímeros solubles en este disolvente.^[13-15, 49-54] Los monómeros que contienen dentro de su estructura aminas primarias o secundarias pueden ser bastante problemáticos para polimerizar vía RAFT, pues desde hace un tiempo se conoce la reacción que llevan a cabo estas aminas con los grupos ditioésteres. La reacción entre ditioésteres y aminas primarias y secundarias sigue una cinética de primer orden con respecto a la concentración del ditioéster y además posee una baja energía de activación. Sin embargo, controlando el pH se pueden llevar a cabo las polimerizaciones, pues la reacción entre los ditioésteres y las aminas primarias y secundarias ocurre rápidamente a un pH menor que 7, ya que por encima de 7, las aminas no son reactivas. A pH > 7, deben estar como bases libres, no solubles en agua, y por lo tanto ya no reaccionan con el catalizador en medio acuoso. De esta manera, controlando el pH del medio de reacción, se ha podido llevar a cabo la polimerización de muchos monómeros conteniendo grupos amino.^[13-15, 49-55]

H. Agentes de transferencia de cadena y la influencia de su estructura (Agentes RAFT)

Los agentes RAFT son compuestos que actúan como agentes de transferencia de cadena de adición fragmentación reversible y confiere características de “vida”, es decir que los radicales libres siguen activos en la polimerización. Los agentes RAFT más eficaces son ciertos compuestos denominados ditiocarboniltios $RS(C=S)Z$ (figura 2).^[13-15]

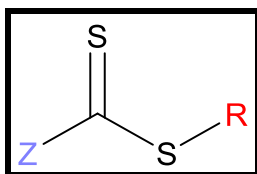


Figura 2. Estructura general de compuestos ditiocarboniltios

Muchos artículos han mostrado que un amplio número de estos compuestos pueden ser usados como agentes de transferencia en la polimerización RAFT, los cuales incluyen ditiocarboniltios **V**, xantatos **VI**, ditiocarbamatos **VII**, bis (tioacil) disulfuros **VIII**, fosforil-tiofosforil ditiocarboniltios **IX** y tritiocarbonatos **X**. Las estructuras generales para estos compuestos se muestran en la figura 3. A pesar de que la lista no es exhaustiva en términos de los compuestos químicos que han sido empleados en la polimerización RAFT, representan los casos más comunes.^[13-15]

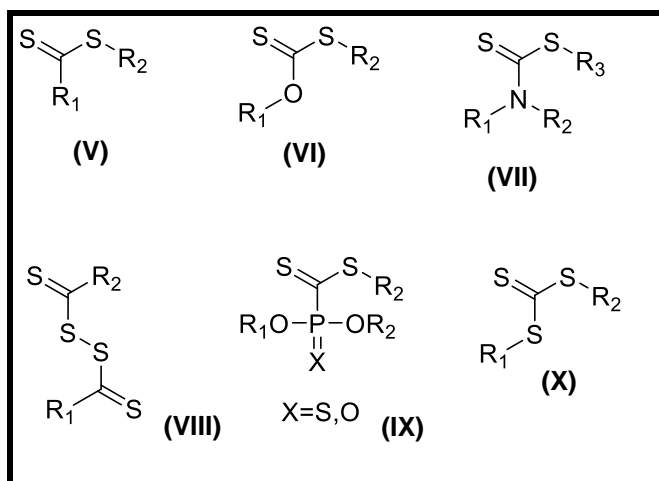


Figura 3. Estructuras generales de compuestos tiocarboniltios utilizados para la polimerización RAFT.

La polidispersidad y el grado de control del peso molecular en un conjunto particular de condiciones de reacción, dependen de la naturaleza de los grupos Z y R. Con la elección apropiada de las condiciones de agente RAFT y radicales libres, la polimerización RAFT puede tener éxito y ser utilizada para producir polímeros de estrecha polidispersidad con pesos moleculares predeterminados por el agente de conversión y de la concentración del agente RAFT. [10,11, 20-23]

Las propiedades de los agentes RAFT son analizadas a partir del valor de las constantes de equilibrio asociadas a la adición de radicales al compuesto con el grupo ditiocarbonilto. En la figura 4 se muestra una guía de los agentes RAFT para distintos monómeros. Las líneas discontinuas indican control parcial sobre el sistema, por ejemplo, control del peso molecular, pero con altos valores de polidispersidad, o un periodo de retraso importante en la polimerización. Para el grupo Z, el grado de adición aumenta y la fragmentación disminuye de derecha a izquierda. Para el grupo R la fragmentación aumenta de derecha a izquierda. [13-15, 20-25]

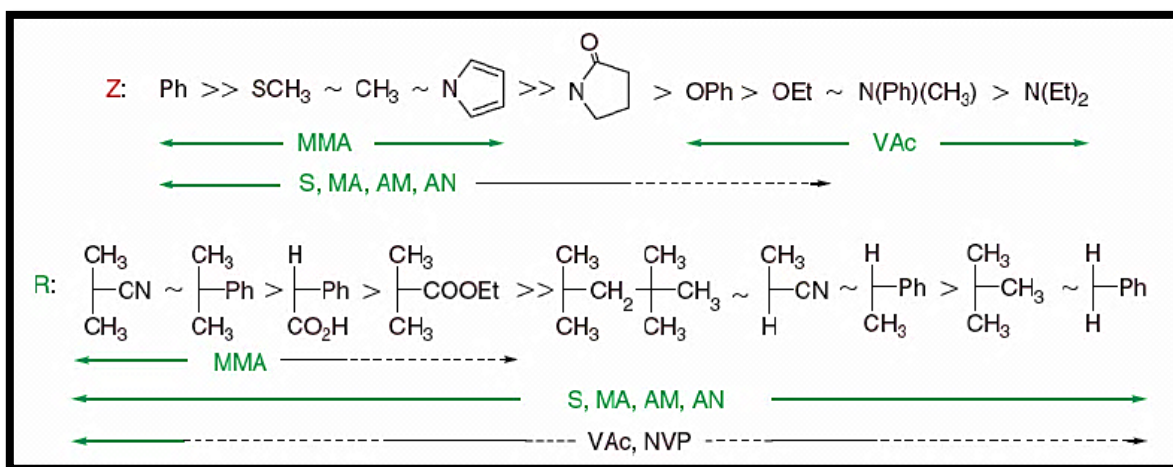


Figura 4. Guía para la selección de catalizadores RAFT para distintos monómeros en función de los grupos R y Z.

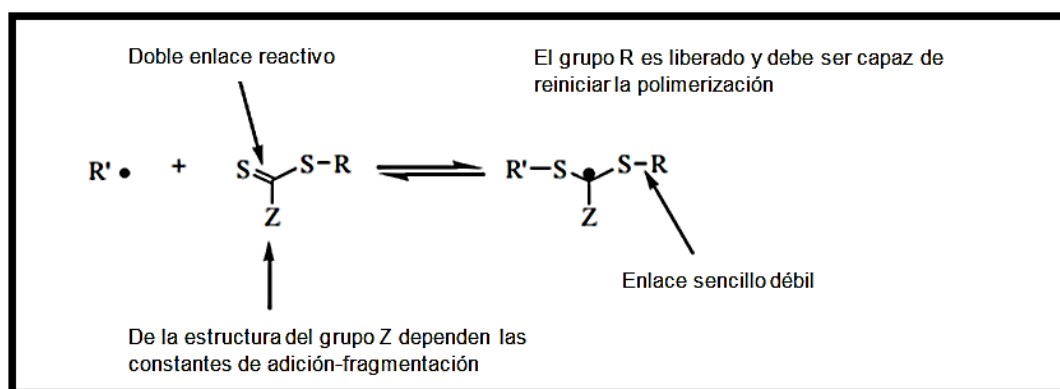
Los agentes RAFT como los ditiocarbonatos, tritiocarbonatos y ditiocarbamatos aromáticos permiten la preparación de polímeros de baja dispersión a partir de MAMs (monómeros más activados), mientras que los N-alquil-N-aril ditiocarbamatos y los O-alquil xantatos proporcionan un control deficiente del polímero. [13-15, 18-23]

La efectividad de un agente de transferencia particular en términos del control del peso molecular y de la dispersidad para un sistema monomérico dado está determinada directamente por su estructura. Por ello, es muy importante escoger apropiadamente el agente de transferencia para la obtención de materiales poliméricos bien definidos.^[20-35] La reacción general se muestra en el esquema 6. En el que se pueden inferir las características estructurales necesarias para lograr un buen control sobre la polimerización RAFT, las cuales se describen a continuación:

- ★ La reactividad del C=S debe ser lo suficientemente alta para facilitar la adición del radical.
- ★ Las especies intermediarias radicales deberían fragmentarse rápidamente y no deben sufrir reacciones colaterales; es decir, se necesita un enlace débil del C-S.
- ★ Los radicales intermediarios se deben fragmentar en la dirección de los productos.
- ★ R debe ser un grupo saliente equivalente como R•' y debe ser capaz de reiniciar la polimerización como R•.

Las propiedades de los agentes RAFT son analizadas a partir del valor de las constantes de equilibrio asociadas a la adición de radicales al compuesto con el grupo ditiocarbonilo. Los valores de la adición son típicamente altos (aproximadamente 10^6 - 10^8 Mol⁻¹/s). Por lo tanto un valor alto de la constante de equilibrio implica un grado de fragmentación bajo del aducto radical y una mayor probabilidad de retraso y/o la presencia de reacciones secundarias que involucran a esta especie. El valor de la constante de equilibrio global, K, a diferencia de otras técnicas de polimerización radicalaria controlada/viviente, no proporciona, por sí misma, información suficiente para predecir la capacidad de un agente RAFT para controlar la polimerización ya que en la polimerización radicalaria controlada vía RAFT existen al menos cuatro constantes de equilibrio que deben ser consideradas:

- $KP (=k_{addP}/k_{-addP})$ asociada con el equilibrio principal.
- $K (=k_{add}/k_{-add})$ y $K_{\beta} (=k_{-\beta}/k_{\beta})$ asociada con el pre-equilibrio.
- $KR (=k_{addR}/k_{-addR})$ asociada con la reacción en la cual se libera el radical $R\cdot$ de la estructura inicial del controlador, tal y como se puede observar en el esquema 6.



Esquema 6. Influencia de la estructura de un compuesto ditiocarbónico y de los radicales intermediarios en una polimerización RAFT.

I. Agentes RAFT que se han sintetizado previamente

La investigación inicial sobre esta forma de polimerización RAFT se enfocó en la utilidad del ditiobenzoato **XI** y otros ditiésteres **XII-XVI**, figura 5, como agentes RAFT.

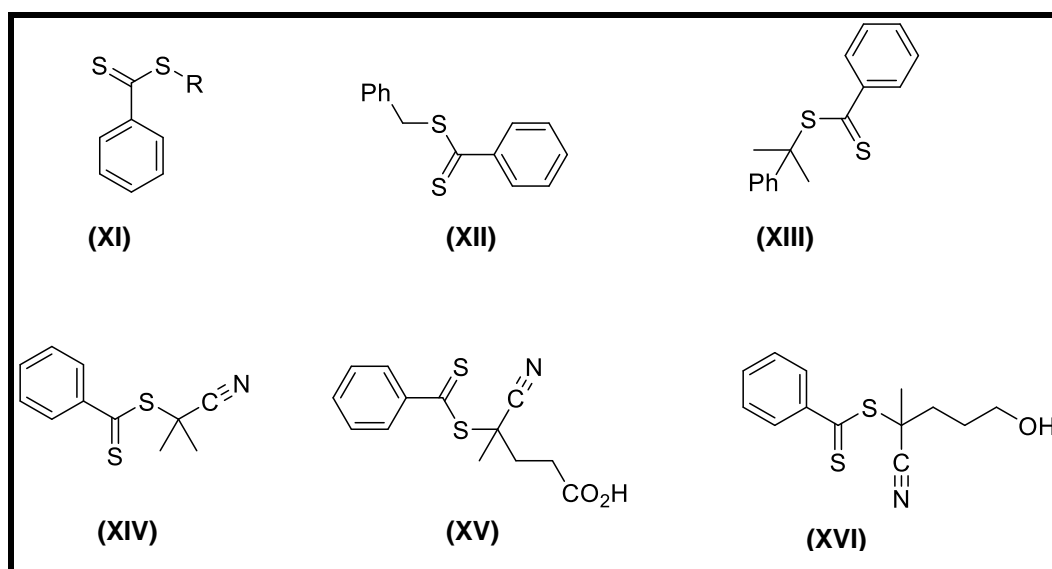


Figura 5. Algunos agentes RAFT que se han sintetizado

La polimerización de metilacrilatos y estireno puede mostrar un retraso sustancial se ha demostrado que las conversiones del polímero cuando se utilizan concentraciones elevadas del agente RAFT, ditiobenzoato (**XI**, figura 5) son menores al 50%, las cuales se reporta que se determinaron gravimétricamente después de la evaporación del monómero y del disolvente.^[23]

En general, se ha encontrado que los coeficientes de transferencia de los CTAs decrece en el orden ditiobenzoatos > tritiocarbonatos - ditiocalcanos > ditiocarbonatos (xantatos) > ditiocarbamatos.^[13-15,20-35]

En patentes y en publicaciones recientes se describe una amplia gama de compuestos que contienen el grupo tiocarbonilo y que se sabe son eficaces como agentes RAFT, por ejemplo: ditiocarbamatos (**XVII** y **XVIII**) xantatos (**XIX** y **XX**) y tritiocarbonatos (**XXI** y **XXII**), figura 6.

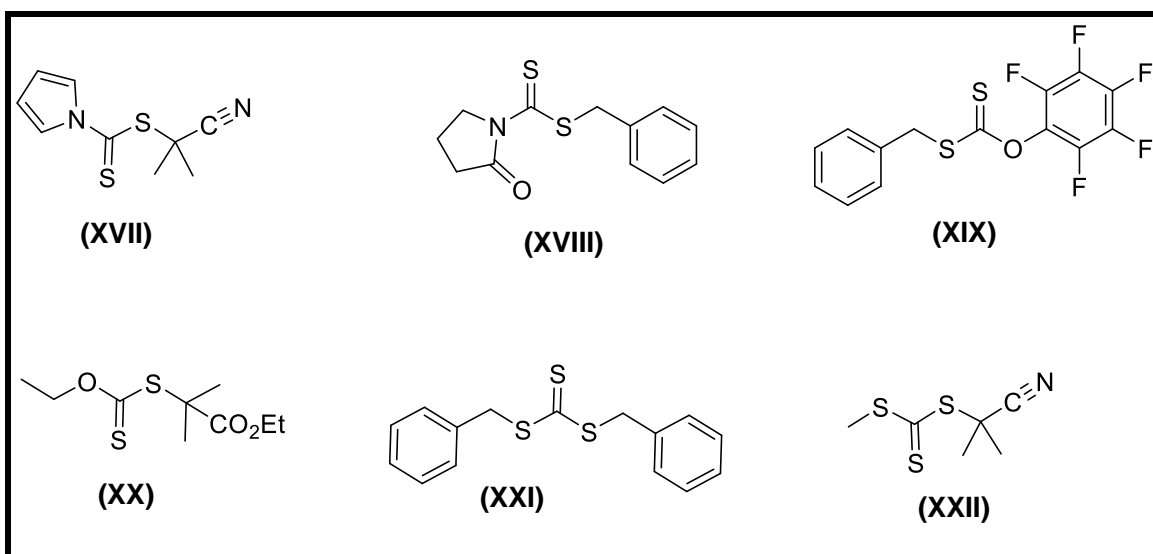


Figura 6. Compuestos usados como agentes RAFT.

La elección de los grupos Z y R es importante para determinar tanto la rapidez a la que ocurre la adición, como la rapidez de fragmentación y, por lo tanto, la eficacia del agente RAFT. Los radicales, incluidas las especies de propagación, se reparten entre la reacción con el monómero y la reacción con el agente RAFT. También es importante que el agente RAFT inicial se elija de tal manera que se consuma rápidamente durante las etapas iniciales de la polimerización.

Al igual que la mayoría de las reacciones de radicales libres, la actividad del agente RAFT se controla mediante una compleja interacción de efectos polares, estéricos, de fuerza de enlace y efectos electrónicos.^[15-20]

J. Influencia del sustituyente Z

En diferentes publicaciones se ha examinado el efecto de variar el sustituyente Z de diferentes agentes RAFT en el curso de una polimerización de este tipo. Los agentes RAFT con sustituyentes Z electrofílicos con pares de electrones libres y directamente conjugados con el doble enlace C=S (O-, N<) tienen bajos coeficientes de transferencia. Sin embargo, los grupos que atraen electrones en O o N (en particular, grupos capaces de deslocalizar el par de electrones libres del nitrógeno en el caso de ditiocarbamatos) pueden mejorar significativamente la actividad de los agentes RAFT. Los ditiocarbamatos en los que el par de electrones libres del nitrógeno no está disponible porque es parte de un sistema de anillo aromático (como un pirrol) o donde un carbonilo es α al par de electrones libres del nitrógeno tienen una reactividad similar a la de los ditiocarbonatos. La eficacia relativa de los agentes RAFT se racionaliza en términos de interacción del sustituyente Z con el doble enlace C=S para activar o desactivar dicho grupo hacia la adición del radical libre.^[28-32]

La adición rápida de las especies en propagación al doble enlace C=S es de vital importancia para el consumo total en las primeras etapas del agente RAFT y de esa manera impedir la propagación entre los eventos de transferencia de cadena. Así, una estabilización excesiva podría conducir a largos periodos de retardo y a largos periodos de inhibición al reducir la rapidez de la reacción de fragmentación.^[30-32]

Los grupos Z que más se emplean incluyen grupos alquilo, arilo y grupos heterocíclicos. Es importante resaltar que la naturaleza electroattractora del grupo Z tiene un efecto determinante en la reactividad del agente RAFT. Los grupos electroattractores (GEA), confieren un gran carácter electrofílico al azufre tiocarboxílico y favorecen la adición radicalaria al doble enlace C=S, ayudando a

obtener polímeros con índices de polidispersidad más estrechos en las primeras etapas de polimerización. En el caso contrario, los grupos electrodonadores (GED) reducen el carácter electrofílico del C=S del tiocarbonilo. También se ha reportado que el efecto estérico del grupo Z afecta la reactividad sobre el C=S. Como ejemplo, Benaghia *et al.* demostraron que la sustitución en posición *orto* del grupo fenilo reducía la efectividad del agente RAFT para controlar la polimerización del MMA (metacrilato de metilo), ya que reduce la conjugación entre el anillo bencénico y el C=S. Porque se demostró que la conversión del polímero era menor al 20% cuando el grupo fenilo tenía una sustitución en *orto*.^[23-28]

K. Influencia del sustituyente R

Mientras el grupo Z influye en la reactividad de la polimerización, por el contrario, el grupo R tiene su mayor efecto en las primeras etapas de la polimerización. Previamente, se mencionó que el R• debe ser un grupo saliente radicalario superior o al menos equivalente al radical que se adicione al doble enlace C=S. El grupo R no necesariamente afecta la rapidez de la reacción de adición del radical al C=S, pero tiene un efecto importante en el tiempo de vida media de las especies radicales intermediarias. Chong, *et al.* encontraron que la habilidad del grupo R dependía de la estabilidad, polaridad y volumen estérico de las especies radicales. Demostraron que los grupos más estables, voluminosos y polares, se fragmentan con una rapidez más alta reduciendo el tiempo de vida media de las especies radicales intermedias en la etapa de pre-equilibrio.^[14-21]

Por ejemplo, en una polimerización reportada de MMAs (monómeros más activados), se generan radicales propagantes poliméricos los cuales tienen una alta eficiencia de fragmentación. En este caso, los grupos R de cianoisopropilo y de cumilo, también tienen una alta eficiencia de fragmentación, por lo que son bastantes efectivos en mediar la polimerización.^[25-28]

Se ha descrito que sólo los cianoalquilo terciarios (figura 7) y ditiobenzoatos de cumilo (figura 8) dan polidispersidades sustancialmente reducidas. Además se demostró que el ditiobenzoato de 2-ciano-2-propilo (figura 7), es más eficaz que el ditiobenzoato de cumilo (figura 8) para altas concentraciones de agente RAFT.

Ambos reactivos son altamente eficaces cuando se usan concentraciones de agente RAFT adecuadas para llevar a cabo la síntesis de polímeros de mayor peso molecular.^[28-32]

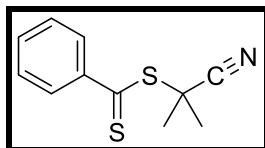


Figura 7. Estructura del agente RAFT, ditiobenzoato de 2-ciano-2-propilo.

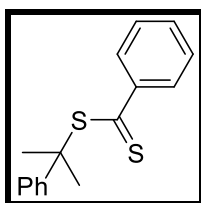


Figura 8. Estructura del agente RAFT, ditiobenzoato de cumilo

Además se comprobó experimentalmente que en la polimerización de MMA (monómeros más activos), la capacidad de los agentes RAFT para promover la polimerización radicalaria viva depende en gran medida de la naturaleza de R. En cambio en las polimerizaciones de estireno se puede utilizar una gama más amplia de grupos R.^[28-32]

En la tabla 1 se muestran algunos grupos Z y R recomendables para ciertos tipos de monómeros, la investigación muestra que la combinación adecuada de grupos Z y R con los diferentes tipos de monómeros que se presentan en la tabla 1 permite realizar polimerizaciones vía RAFT, obteniendo diversos polímeros de diferente polidispersidad.^[28-33]

El carácter vivo de la polimerización RAFT está indicado por: la polidispersidad estrecha, un perfil de conversión de peso molecular lineal, la predictibilidad del peso molecular a partir de la relación del monómero consumido y del agente de transferencia y la capacidad de producir bloques o polímeros de peso molecular más alto por la adición de más monómero.

Tabla 1. Grupos Z y R más comunes empleados para distintos tipos de monómero en la polimerización RAFT.

MONÓMERO	Z	R
Estireno	Pirrol, imidazol, lactamas	Bencilo 1-feniletilo 2-feniletilo
	Imidas, ftalimidas, fenilo	2-cianoprop-2-ilo 2-cianobut-2-ilo
Metacrilatos	Fenilo, tiometilo, pirrol, imidazol	2-fenilpropilo 2-cianoprop-2-ilo
	Imidazol, lactamas, imidas	2-cianobut-2-ilo
Vinil acetato	N-aril, N-alquil, alcoxi	2-(alcoxicarbonil)prop-2-ilo Cianometilo 2-cianoprop-2-ilo 1-cianociclohexilo
Acrilatos	Fenilo, pirrol, tiometilo	Bencilo 2-cianopropil-2-ilo
Acrilamidas	Fenilo	2-fenilpropilo

L. Métodos de preparación

Un requisito clave para la aplicación correcta de la polimerización RAFT es el diseño y preparación adecuados de los agentes de transferencia de cadena para que cumplan con las propiedades deseadas. Actualmente muchos agentes RAFT no están comercialmente disponibles y los que sí lo están tienen costos muy elevados. Por esta razón, ha sido necesario desarrollar metodologías para la obtención de agentes de transferencia de cadena (CTA) basados en ditiésteres y ditiocarbamatos. ^[32-45]

Algunas de estas metodologías son:

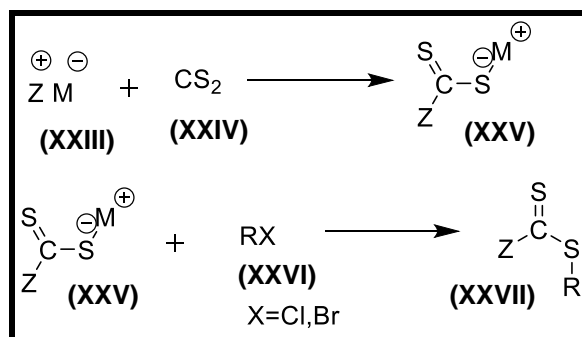
- ★ La alquilación de ditiosales preparadas a partir de la reacción de CS₂ con reactivos Grignard.
- ★ Reacción de disulfuros de bis (tiocarbonilos) con compuestos azo.
- ★ Adición de ácidos ditiocarboxílicos a olefinas.
- ★ Sulfuración oxidativa de haluros de bencilo o benzaldehídos en presencia de azufre elemental bajo condiciones alcalinas: tiohidrólisis o imidotiolatos.
- ★ Tionación de tioésteres usando el reactivo de Lawesson.
- ★ Transesterificación de ditioésteres con tioles.
- ★ Reacciones de tioacilación.

Las metodologías sintéticas que son de uso común se discuten a continuación [32-45]

Sustitución de haluros con sales de ácidos ditiocarboxílicos

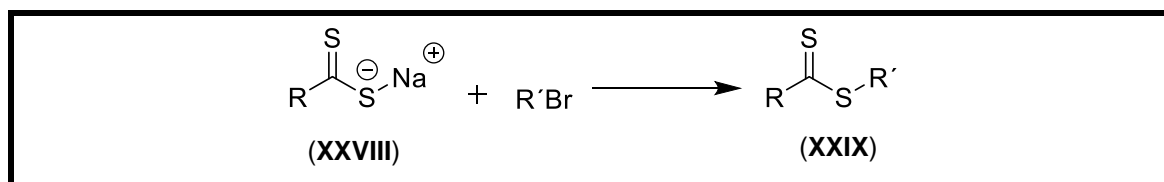
En el esquema 7 se muestra una ruta sintética en la cual se lleva a cabo una sustitución nucleofílica sobre un haluro de alquilo (o de arilo) (**XXVI**) empleando como nucleófilo una sal de un ácido ditiocarboxílico (**XXV**), obteniéndose el compuesto ditioéster correspondiente (**XXVII**). Muchas veces, la sal del ácido ditiocarboxílico (**XXV**) se obtiene a través de la reacción entre el CS₂ (**XXIV**) y un nucleófilo como un reactivo de Grignard (**XXIII**). Este método se ha aplicado para obtener agentes de transferencia mono, di y multifuncionales, a través de los cuales se pueden obtener homopolímeros y copolímeros lineales y ramificados.

[36-38]



Esquema 7. Ruta sintética para la preparación de ditioésteres con haluros de alquilo.

Aunque los ditionioformatos primarios y secundarios (**XXIX**) se obtienen con facilidad haciendo reaccionar el ditionioéster de sodio (**XXVIII**) apropiado con el correspondiente bromuro de alquilo primario o secundario, esquema 8, la preparación de los ditionioformatos terciarios es menos directa.^[36-38]



Esquema 8. Reacción de un ditionioéster de sodio con un bromuro de alquilo.

Estos métodos de síntesis presentan una serie de inconvenientes, entre los que se encuentran: bajos rendimientos o una rapidez de reacción lenta cuando se aplican a la síntesis de ésteres terciarios, no son estables en medios ácidos y por último la falta de precursores adecuados.

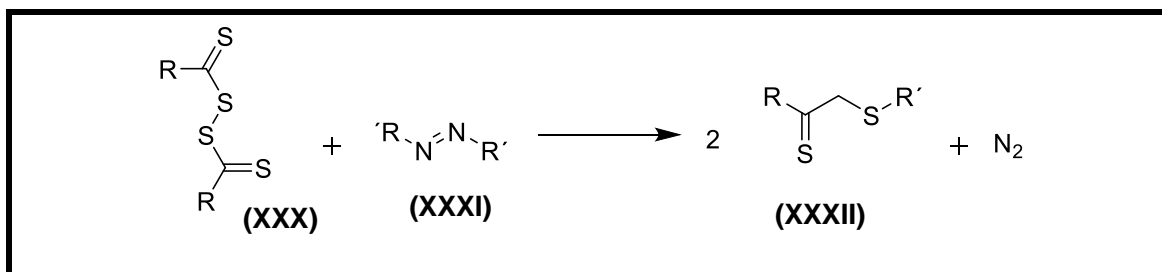
Por estas razones, en la actualidad se han descrito dos rutas diferentes mediante las que se obtienen estos derivados:

- a) En la primera se lleva a cabo la reacción de un disulfuro de bis(tiocarbonilo) [ZC(S)SSC(S)Z] con un azo compuesto R'N=NR', donde R' es un grupo alquilo terciario (esquema 9).
- b) La segunda reacción implica la adición de ácidos ditionio-carboxílicos a olefinas (esquema 11).

Reacción de disulfuros de bis(tiocarbonilo) con compuestos azo

En el esquema 9 se muestra la ruta en la cual se lleva a cabo la reacción de un disulfuro de bis(tiocarbonilo) (**XXX**) y un iniciador radicalario que contiene un azo compuesto (**XXXI**) para dar el ditionio-compuesto correspondiente (**XXXII**). El protocolo de la reacción incluye el calentamiento del disulfuro de bis(tiocarbonilo) en una disolución con 1.5 equivalentes del azo compuesto bajo atmósfera inerte. Los tiempos de reacción que generalmente se han utilizado corresponden a un intervalo de 4 a 5 vidas medias del azo compuesto.

Un hecho adicional que hace de esta metodología una ruta atractiva para la preparación de ditioésteres, es que el disulfuro se prepara con facilidad a partir de la oxidación del ácido ditiocarboxílico correspondiente con yodo o ferrocianuro de potasio ($K_3Fe(CN)_6$).^[35-40]



Esquema 9. Reacción entre un disulfuro de bis(tiocarbonilo) y un azo compuesto $R'N=NR'$.

Es importante mencionar que el objetivo del presente trabajo es obtener los compuestos tiocarbamato por la ruta de síntesis mostrada en el esquema 9, por ello es importante revisar el siguiente tema para comprender el objetivo del presente trabajo de investigación.

Ditiocarbamatos

Cuando el grupo Z en un agente RAFT es un compuesto con un grupo amino, el compuesto que se forma ahora es un ditiocarbamato, figura 9. Los ditiocarbamatos orgánicos han atraído la atención, debido a su interesante química y amplia utilidad.^[45]

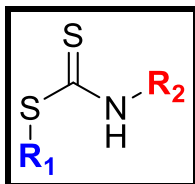


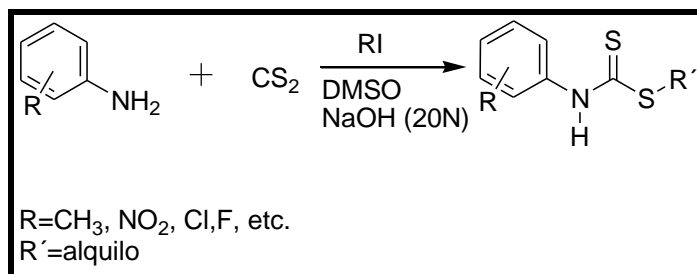
Figura 9. Estructura general de un ditiocarbamato

Los ditiocarbamatos son ampliamente utilizados en química medicinal y se ha encontrado aplicación en el tratamiento del cáncer. Además, los ditiocarbamatos son clases versátiles de ligandos con la capacidad de estabilizar metales de transición en una amplia gama de estados de oxidación. También tienen la capacidad de funcionar como agentes de transferencia de cadena de radicales en las polimerizaciones radicalarias por transferencia de adición fragmentación reversible (RAFT).^[45]

Se han desarrollado varias metodologías para la síntesis de ditiocarbamatos; una de ellas implica el uso de fósgeno o tiofósgeno, el cual es tóxico y altamente reactivo, planteando así problemas ambientales y de seguridad. Como respuesta a estos problemas, se ha hecho un esfuerzo considerable para desarrollar una ruta libre de fósgeno o tiofósgeno para la preparación de carbamatos y tiocarbamatos. Sin embargo, muchos de estos métodos sufren de limitaciones, tales como:

- ★ tiempos de reacción largos
- ★ uso de reactivos caros y fuertemente básicos
- ★ uso de disolventes volátiles
- ★ tratamiento tedioso
- ★ bajos rendimientos.^[45-49]

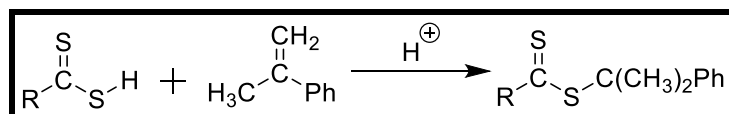
Un procedimiento eficiente, novedoso y muy sencillo para la síntesis directa de ditiocarbamatos es a partir de la reacción en un único matraz, utilizando diferentes aminas, disulfuro de carbono y halogenuros de alquilo, sin el uso de ningún catalizador y condición acuosa, a temperatura ambiente, esquema 10.^[45]



Esquema 10. Síntesis de ditiocarbamatos.

Adición de ácidos ditiocarboxílicos a olefinas

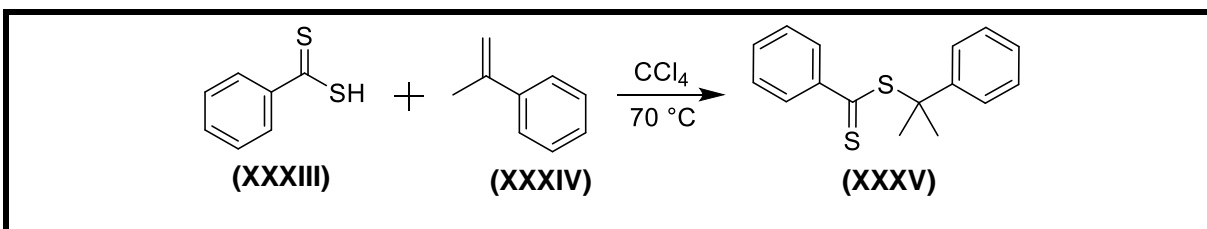
Otra manera obtener los compuestos tiocarbamatos es utilizando la reacción de catálisis ácida con una olefina apropiada, esquema 11.



Esquema 11. Reacción de un ácido ditiocarboxílico con una olefina.

Los ácidos ditiocarboxílicos $\text{Z}(\text{C}=\text{S})\text{SH}$ tienen la habilidad de reaccionar como nucleófilos y como electrófilos dependiendo de la naturaleza del reactante. En presencia de una olefina nucleofílica, como el metilestireno (**XXXIV**) los ácidos ditiocarboxílicos (**XXXIII**) se comportan como un electrófilo y se adicionan al carbono más sustituido del doble enlace de acuerdo con la regla de Markovnikov.^[32-40] El resultado es un ditioéster con un buen grupo saliente como grupo R.

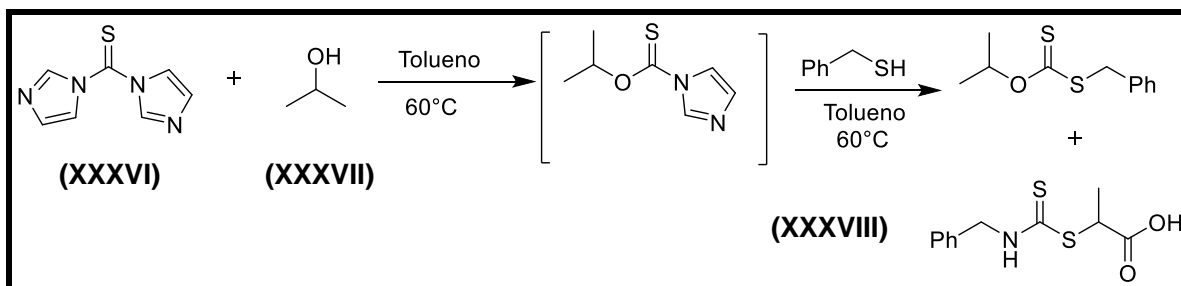
Este enfoque se usó en la preparación de ditiobenzoato de cumilo (**XXXV**) mostrado en el esquema 12.^[32-40]



Esquema 12. Síntesis de ditiobenzoato de cumilo a partir de α -metil estireno

Otras rutas sintéticas

En los últimos 10 años se han reportado una serie de trabajos en donde se resalta la importancia de compuestos con fósforo, por ejemplo el deca sulfuro de tetrafosforo (P_4S_{10}), para la preparación de agentes de transferencia de cadena. Trabajos como los de Sudalai *et al.* y Dureault *et al.* han servido para demostrar que la reacción de ácidos carboxílicos y tioles en la presencia de P_4S_{10} produce los correspondientes ditioésteres con buen rendimiento. Recientemente, Wood, *et al.* demostraron un método versátil para dar una serie de ditiocarbonatos, tritiocarbonatos y ditiocarbamatos (**XXXVIII**) basados en la reacción de sustitución de 1,1-tiocarbonil diimidazol (TCDI) (**XXXVI**) con alcoholes primarios (**XXXVII**), esquema 13.^[49-54]

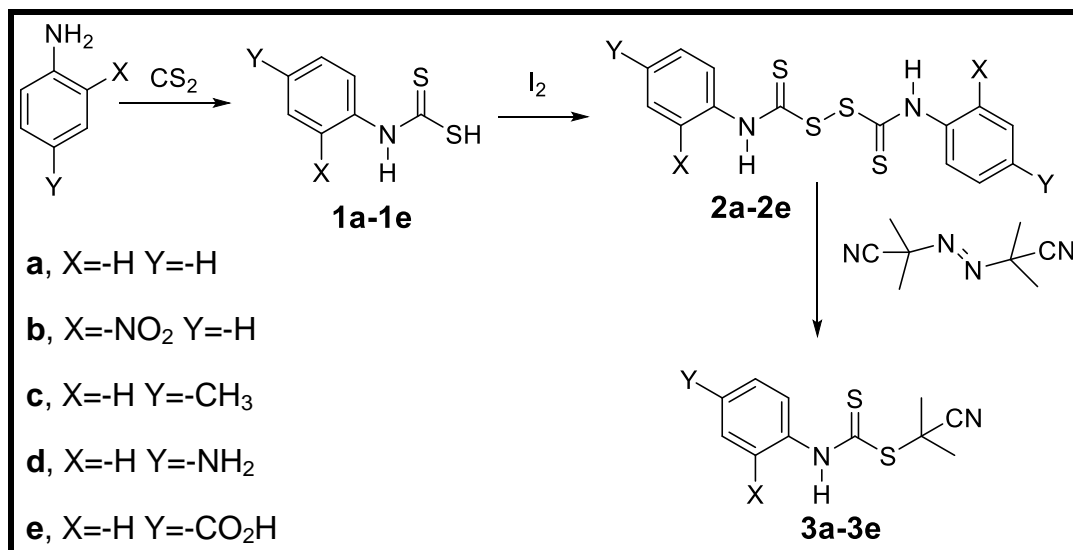


Esquema 13. Síntesis de ditiocarbonatos usando tiocarbonil diimidazol con un alcohol primario

Hipótesis

A través de la siguiente ruta de síntesis será posible obtener los diversos compuestos tiocarbamatos (**3a-3e**), los que posteriormente servirán para realizar polimerizaciones vía RAFT debido a las características estructurales de los compuestos tiocarbamatos.

Para obtener agentes RAFT (**3a-3e**) solubles en agua, a pH ácido o básico, se propone la siguiente síntesis de tiocarbamatos a partir de derivados de la anilina:



Esquema 14. Ruta sintética propuesta.

Objetivos

A. Objetivo general

Establecer una ruta de síntesis que permita obtener 5 diferentes tiocarbamatos, los cuales se espera que sirvan para realizar polimerizaciones vía RAFT en medios ácidos, básicos o neutros. Para ello se pretende utilizar diferentes derivados de anilina como grupos Z y como grupo R el *iso*-butironitrilo (generado a partir del AIBN). Con esto se busca que los agentes RAFT obtenidos se puedan utilizar para realizar reacciones de polimerización utilizando los monómeros adecuados.

B. Objetivos particulares

- a) Realizar la síntesis de compuestos tiocarbamato utilizando diferentes derivados de anilina como grupo Z y como grupo R el *iso*-butironitrilo.
- b) Implementar una metodología eficiente de síntesis, purificación y caracterización de los agentes RAFT o compuestos tiocarbamato.
- c) Evaluar diferentes parámetros de reacción en la síntesis de los agentes RAFT, tales como tiempo de reacción y el número de equivalentes del AIBN, para determinar las condiciones óptimas de reacción.
- d) Establecer las condiciones óptimas para la síntesis de disulfuros de bis(tiocarbonilos), utilizando I₂ como oxidante para formar los disulfuros, los cuales servirán como precursores para la síntesis de los agentes RAFT.
- e) Caracterizar por métodos espectroscópicos (RMN e IR) cada uno de los 5 disulfuros de bis(tiocarbonilos) formados, así como los 5 agentes RAFT.

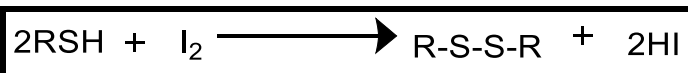
Resultados y discusión

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los compuestos nuevos intermediarios **2a**, **2b**, **2c**, **2d** y **2e**, esquema 14. Además se discuten los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los compuestos finales, tiocarbamatos o agentes RAFT: **3a**, **3b**, **3c**, **3d** y **3e**, esquema 14. Así mismo, se presenta el análisis de los resultados correspondientes a los estudios de RMN ^1H , ^{13}C y la espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros discutidos en esta sección, pueden ser consultados en el Apéndice.

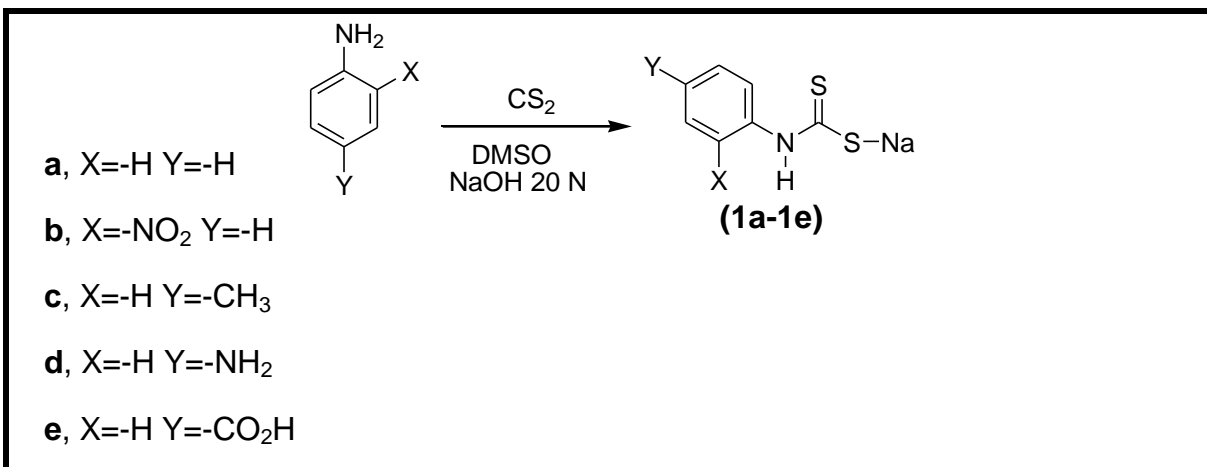
A. Síntesis de los disulfuros de bis (tiocarbonilos)

La síntesis de los disulfuros de bis(tiocarbonilo) depende en gran medida de las características del grupo Z, del oxidante y del procedimiento para realizar la síntesis. Estos compuestos disulfuros se obtienen por la oxidación de los ácidos tiocarbámicos con un agente oxidante típico como el I_2 , ya que cuando un tiol se trata con un oxidante suave como I_2 , sufre una reacción de acoplamiento para formar un disulfuro, esquema 15, que en este caso es un disulfuro de bis(tiocarbonilo). ^[20,32]



Esquema 15. Reacción de acoplamiento para formar un disulfuro.

La síntesis de los ácidos tiocarbámicos como intermediarios para la síntesis de los disulfuros de bis(tiocarbonilos) depende en gran medida de las condiciones de reacción que se empleen. En este trabajo primero se llevó a cabo la reacción entre varios derivados de la anilina (los cuales se describen en la tabla 2) y CS_2 para producir los ácidos tiocarbámicos intermediarios, los cuales se formaron *in situ* (**1a-1e**, esquema 16) y no se caracterizaron.



Esquema 16. Síntesis *in situ* de ácidos tiocarbámicos (como su sal de sodio).

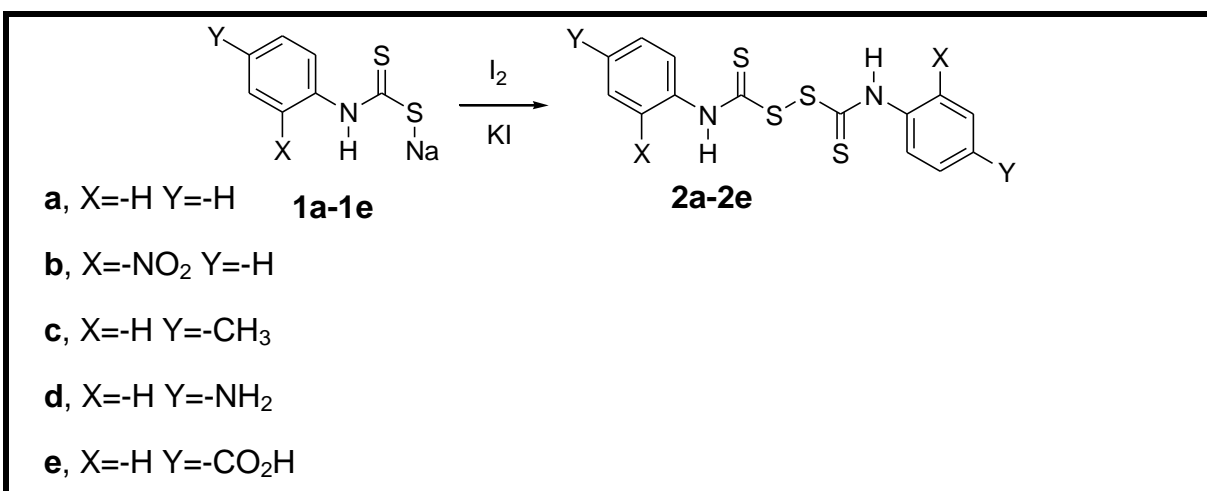
Tabla 2. Compuestos derivados de anilina y su respectivo ácido tiocarbámico.

COMPUESTO	DERIVADO DE ANILINA	ÁCIDOS TIOCARBÁMICOS ^a
1a	Anilina	
1b	<i>o</i> -nitroanilina	
1c	<i>p</i> -toluidina	
1d	<i>p</i> -fenilendiamina	
1e	Ácido <i>p</i> -aminobenzoico	

^a Condiciones de reacción: DMSO, CS₂, NaOH 20 N, temperatura ambiente, 1 h.

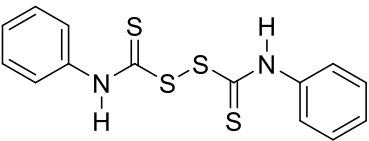
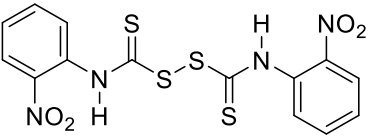
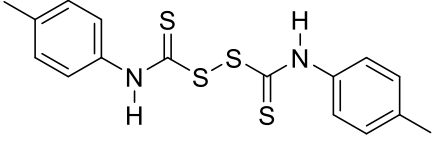
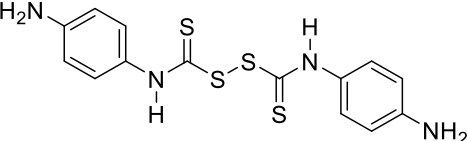
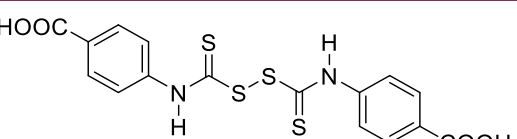
Una vez formados los ácidos tiocarbámicos, los cuales no se caracterizaron porque la reacción procedió en el mismo matraz, éstos se oxidaron utilizando I_2 para producir los correspondientes disulfuros de bis(tiocarbonilos). Los resultados obtenidos de cada disulfuro se encuentran en la tabla 3.

Las reacciones para sintetizar los disulfuros de bis(tiocarbonilos) se llevaron a cabo con varios ácidos tiocarbámicos sustituidos en presencia de I_2 , KI y DMSO. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Estas condiciones de reacción resultaron ser un buen procedimiento sintético para obtener diversos disulfuros de bis(tiocarbonilos) (**2a-2e**, esquema 17) con rendimiento del 35-90%.



Esquema 17. Síntesis de los disulfuros de bis(tiocarbonilos) a partir de los ácidos tiocarbámicos.

Tabla 3. Síntesis de disulfuros de bis(tiocarbonilos)

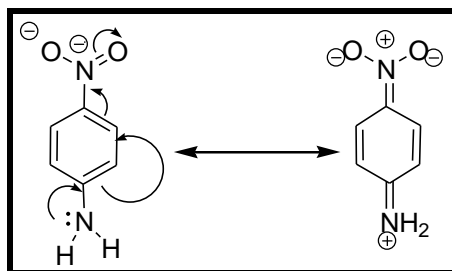
Compuesto	Disulfuro de bis(tiocarbonilo)	Rendimiento (%) ^a	Apariencia física (color)	Punto de fusión
2a		72	Sólido ligeramente amarillo	163°C
2b		35	Sólido naranja	197°
2c		54	Sólido ligeramente café	190°C
2d		90	Sólido amarillo claro	265°C
2e		43	Sólido blanco, ligeramente amarillo	280°C

^a Condiciones de reacción: DMSO, I₂, KI, 24 h, temperatura ambiente.

B. Análisis estructural de los compuestos 2a-2e

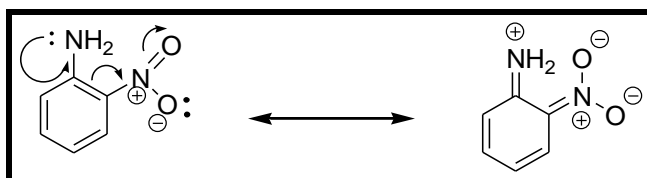
Es importante señalar que el sustituyente de la anilina, es un factor importante para la síntesis de los compuestos disulfuros, pues como se puede observar en la tabla 3, los rendimientos son muy variables dependiendo del derivado de la anilina que se utilizó. El rendimiento más bajo fue para el disulfuro de *o*-nitroanilina. Es importante mencionar que en un principio el objetivo de esta investigación era utilizar *p*-nitroanilina, para que todos los sustituyentes de la anilina se encontraran en posición *para*. Sin embargo, al realizar la síntesis descrita en esquema 16, se obtuvo el producto correspondiente a dicha amina, pero con un rendimiento menor al 15% y al caracterizarlo por RMN de ^1H y ^{13}C , el espectro obtenido mostraba varias impurezas, a pesar de purificarlo y recristalizarlo en repetidas ocasiones. Estos factores contribuyeron a que se optará por utilizar *o*-nitroanilina; al utilizar *o*-nitroanilina el rendimiento mejoró obteniéndose el 35% y fue posible caracterizar el producto **2b**. No obstante, de todos los derivados de anilina que se utilizaron, cuando el grupo nitro ($-\text{NO}_2$) estaba presente, fue el que siempre se obtuvo con un menor rendimiento. Esto probablemente se deba al efecto electroattractor que tiene el compuesto, lo cual hace que el derivado de anilina sea menos reactivo.

El grupo NO_2 es fuertemente electroattractor y puede, deslocalizar cargas negativas por efecto resonante. Por ello las nitroanilinas *orto* y *para* son bastante menos básicas que la anilina. Pero el efecto no es el mismo en las tres posiciones. El grupo nitro en posición *para* puede deslocalizar el par de electrones del nitrógeno por efecto de resonancia ya que está demasiado lejos para añadir el efecto de electronegatividad, esquema 18. La basicidad de la *p*-nitroanilina disminuye en casi 4 órdenes de magnitud con respecto a la anilina, lo cual explica por qué se obtuvo un rendimiento bajo. [32, 45,49]



Esquema 18. Efecto resonante de *p*-nitroanilina

En posición *orto*, el grupo NO_2 interacciona por resonancia con el amino y se encuentra muy próximo para retirar carga de una forma efectiva, tanto por efecto resonante como inductivo, esquema 19. [45,49]



Esquema 19. Efecto resonante de *o*-nitroanilina.

C. Caracterización de los compuestos disulfuros de bis(tiocarbonilos) (2a-2e)

Es importante mencionar que las señales observadas en la región de campo bajo que se asignan al protón del átomo de nitrógeno que se encuentra enlazado al CS_2 (NH) variaron considerablemente, para los grupos ricos en densidad electrónica, que son los grupos electrodonadores (GED), como el metilo ($-\text{CH}_3$) en la *p*-toluidina y la anilina, presentaron señales de 7.75 y 8.10 ppm, respectivamente; el grupo amino ($-\text{NH}_2$), que también es GED, presenta una señal a un campo muy bajo, 12.60 ppm, esto posiblemente se deba al par de electrones libres del grupo amino que desplaza la señal a un campo más bajo. Los GEA, que restan densidad electrónica, como el grupo nitro ($-\text{NO}_2$) y el ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), desplazaron la señal del protón del átomo de nitrógeno que se encuentra enlazado al CS_2 (NH) a un campo todavía más bajo, 12.50 ppm y 10.30 ppm, respectivamente.

En el caso de la RMN de ^{13}C se observaron tendencias generales en los desplazamientos químicos para los disulfuros de bis(tiocarbonilos) (**2a-2e**). Por ejemplo las señales que corresponden a los carbonos del tiocarbamato ($\text{C}=\text{S}$), las cuales son características para carbonos con hibridación sp^2 y unidos a un heteroátomo, presentaron desplazamiento químico a campo bajo (155-180 ppm), la posición de estas señales indica la contribución de un carbono sp^2 y además una desprotección extra por la presencia de un heteroátomo el N, lo cual genera una considerable carga δ^+ que se localiza en el átomo de carbono. Por otra parte, en la región de los carbonos aromáticos también se observaron tendencias generales, por ejemplo los desplazamientos químicos de los carbonos aromáticos enlazados al nitrógeno, presentaron desplazamientos químicos a campo bajo (133-150 ppm) y señales poco intensas, esto debido a que estos átomos de carbonos se encuentran unidos a un núcleo diferente de hidrogeno y se comportan como carbonos cuaternarios; en este tipo de carbonos los tiempos de relajación de éstos con otros núcleos son más lentos y por ello las señales registradas son menos intensas. En el caso de los carbonos unidos a hidrógenos los tiempos de relajación de estos carbonos son más rápidos y por ello se registran señales más intensas.^[45]

D. Caracterización de N, N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2a)

Espectro de RMN ^1H del compuesto 2a

Para realizar la asignación de las señales de protón del espectro de RMN ^1H del compuesto **2a**, se hizo la siguiente asignación:

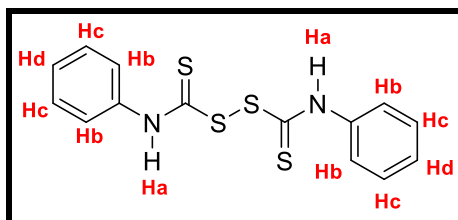


Figura 10. Asignación realizada para cada protón del compuesto N, N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2a**).

En el espectro 1 de RMN ^1H se puede observar lo siguiente: el desplazamiento químico de los protones de los anillos aromáticos, los protones Hb aparecieron a 7.43 ppm con una multiplicidad de señal doble y muestran acoplamiento con 1 H en *orto*, los protones Hc aparecieron a 7.30 ppm con una multiplicidad de una señal triple y muestran acoplamiento con 2 H en *orto*, mientras que los protones Hd aparecieron a 7.26 ppm, como un triple de triples y muestran acoplamiento con 2 H en *orto* y 2 H en *meta*. La señal con intensidad más baja Hc, 7.30 ppm, son los protones más desprotegidos debido a la electronegatividad del átomo de nitrógeno y la proximidad al grupo CS_2 , mientras que el desplazamiento químico a campo más bajo, Hb, 7.43 ppm, es indicativo de que el sustituyente en los anillos aromáticos es un grupo electrodonador. La señal que se observa en la región de campo bajo, 8.10 ppm, se asigna al protón del átomo de nitrógeno, Ha, que se encuentra en el grupo tiocarbamato NH-C(=S)-S- y que integra para 2 protones, figura 10. La información que se determina de este espectro se resume en la tabla 4.

Tabla 4. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N, N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2a**).

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
-NH-CS ₂ (Ha)	-----	s	8.1	2H
Hc	$J_o = 7.4$ Hz,	t	7.30	4H
Hd	$J_o = 7.3$ Hz $J_m = 1.2$ Hz	tt	7.26	2H
Hb	$J_o = 8.8$ Hz,	d	7.43	4H

Espectro de RMN ¹³C de N, N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2a)

Para realizar la asignación de las señales del espectro 2 de RMN ¹³C del compuesto **2a**, se hizo la siguiente numeración:

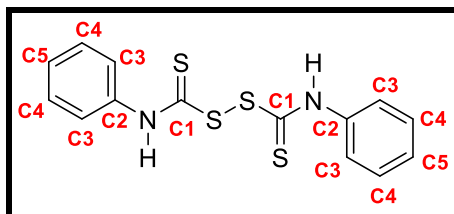


Figura 11. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N, N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2a**).

La señal a 179.8 ppm corresponde al carbono C=S. Por otra parte, la región de los carbonos aromáticos se encuentra dentro de un intervalo de 125.2 a 137.1 ppm, figura 11. En 137.1 ppm, C2, se observa una señal a campo bajo, la cual por su desplazamiento químico corresponde al carbono aromático enlazado al nitrógeno. La información que se determina del espectro 2 se resume en la tabla 5.

Tabla 5. Datos del espectro de RMN de ¹³C del compuesto N, N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2a**).

C	δ (ppm)
C1	179.8
C2	137.1
C3	126.9
C4	129.5
C5	125.2

E. Caracterización de N,N'-di(*o*-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2b**)

Espectro de RMN ¹H del compuesto **2b**

A partir de los datos obtenidos en el espectro 3 de RMN ¹H se puede observar lo siguiente: los desplazamientos de resonancia de los protones de los anillos aromáticos aparecieron de la siguiente manera: el protón Ha apareció a 7.97 ppm y se observa como un doble doblete, que integra para 2 protones, en el cual se tiene el siguiente grupo de interacciones: Ha-Hb (constante de acoplamiento *orto*, $J=9$ Hz), Ha-Hc (constante de acoplamiento *meta*, $J=2.6$ Hz). El protón Hd apareció en 7.53 ppm y se observa como un doble doblete, que en conjunto integra para 2 protones, en el cual se tienen las siguientes interacciones: Hd-Hc (constante de acoplamiento *orto*, $J=12$ Hz) y Hd-Hb (constante de acoplamiento *meta*, $J=3$ Hz). El protón Hb apareció en 7.08 ppm y se observa como triplete de dobletes, debido a que es 1 H acoplado a 2 H en *orto* y 1 H en *meta*, en el que se tienen las siguientes interacciones: Hb-Ha (constante de acoplamiento *orto*, $J=9$ Hz), Hb-Hc (constante de acoplamiento *orto*, $J=8$ Hz), Hb-Hd (constante de acoplamiento *meta*, $J=3$ Hz). Por último, en 7.25 ppm se observa el protón Hc como un triplete de dobletes, en el que se tienen las siguientes interacciones: Hc-Hd (constante de acoplamiento *orto*, $J=12$ Hz y $J=9$ Hz) y Hc-Hb (constante de acoplamiento *meta*, $J=3$ Hz). La señal observada en la región de campo bajo, 12.50 ppm, se asigna al protón del átomo de nitrógeno (NH). En la tabla 6 se muestran las constantes de acoplamiento y los desplazamientos químicos. En la figura 12 se asignan de manera arbitraria una numeración para los protones del anillo aromático.

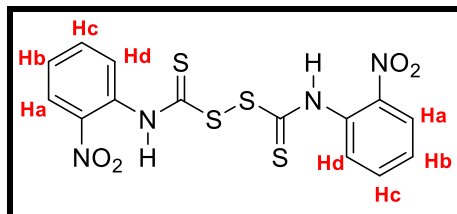


Figura 12. Asignación realizada para cada protón del compuesto N,N'-di(*o*-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2b**).

Tabla 6. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N,N'-di(o-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2b**).

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
Hb	$J_o = 8 \text{ Hz}$, $J_m = 3 \text{ Hz}$, $J_o = 9 \text{ Hz}$	Triplete de dobletes	7.08	2H
Hc	$J_o = 12 \text{ Hz}$, $J_m = 6 \text{ Hz}$, $J_o = 9 \text{ Hz}$	Triplete de dobletes	7.25	2H
Hd	$J_o = 12 \text{ Hz}$, $J_m = 3 \text{ Hz}$,	dd	7.53	2H
Ha	$J_o = 9 \text{ Hz}$, $J_m = 2.6 \text{ Hz}$	dd	7.97	2H
-NH-CS ₂	-----	s	12.50	2H

Espectro de RMN ^{13}C de N,N'-di(o-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2b)

En el espectro 4 de RMN ^{13}C se observa una señal en 154.6 ppm que se asigna al C=S, carbono del grupo tiocarbamato. En 149.3 ppm, C2, y 152.6 ppm, C3, se observan señales de baja frecuencia que por su desplazamiento químico corresponden al carbono aromático enlazado al nitrógeno y al carbono enlazado al grupo nitro, respectivamente. La información que se determina del espectro 4 se resume en la tabla 7. En la figura 13 se asignan de manera arbitraria los carbonos del anillo aromático.

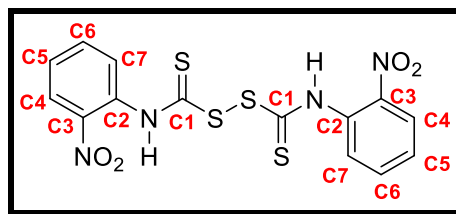


Figura 13. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N,N'-di(*o*-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2b**).

Tabla 7. Datos del espectro de RMN ^{13}C del compuesto N,N'-di(*o*-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2b**).

C	δ (ppm)
C1	154.7
C2	149.4
C3	152.6
C4	113.1
C5	123.2
C6	132.0
C7	124.8

F. Caracterización de N,N'-di(*p*-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c)

Espectro de RMN ^1H del compuesto 2c

A partir de los datos obtenidos en el espectro 5 de RMN ^1H se puede observar lo siguiente: la señal que aparece en 2.35 ppm corresponde a los protones de los grupo metilos unidos a los carbonos aromáticos, protón Hc, la integración indica 6 protones. Se observa con claridad un sistema A_2B_2 , el cual es característico de una disustitución *para* en el anillo bencénico. Los desplazamientos químicos de los protones de los anillos aromáticos aparecen como dos dobletes de hidrógeno en 7.18 ppm, protón Ha, y 7.24 ppm, protón Hb, que en conjunto integran para 8 protones. Para el protón Ha se tiene una constante de acoplamiento *orto*, $J_o=9$ Hz, mientras que para el protón Hb también se tiene una constante de acoplamiento *orto*, $J_o=9$ Hz. La señal a campo bajo se atribuye a los protones que están en posición *orto* con respecto al carbono C=S. Ellos son los protones más desprotegidos debido a la electronegatividad del átomo de nitrógeno y la proximidad al grupo CS_2 , mientras que el desplazamiento a campo más alto corresponde es debido al protón en el carbono *orto* al grupo metilo. La señal que se observa en la región de campo bajo, 7.75 ppm se asigna al protón del átomo de nitrógeno (NH), la integración indica la presencia de 2 protones. En la figura 14 se asignan de manera arbitraria los protones del anillo aromático. La información que se determina de este espectro 5 se resume en la tabla 8.

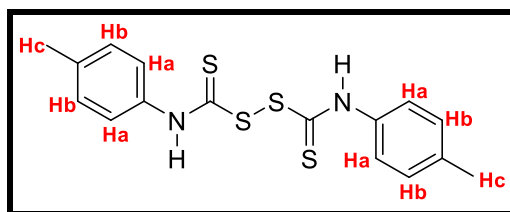


Figura 14. Asignación realizada para cada protón del compuesto N,N'-di(*p*-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c).

Tabla 8. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N,N'-di(*p*-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2c**).

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
Ha	$J_o = 9$ Hz	d	7.18	4H
Hb	$J_o = 9$ Hz	d	7.24	4H
Hc	-----	s	2.35	6H
-NH-CS ₂	-----	s	7.75	2H

Espectro de RMN ^{13}C de N,N'-di(*p*-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c)

Por otro lado, el espectro 6 de RMN ^{13}C permite identificar el número y tipo de carbonos presentes en el compuesto **2c**, la señal del carbono C=S está en 171.5 ppm asociada con el carácter del carbono tiocarbamato. La región de los carbonos aromáticos abarca un intervalo de 131.7 a 140.8 ppm. En 140.8 ppm, C2, y 135.4 ppm, C5, se observan señales a campo bajo, que corresponden al carbono aromático enlazado al nitrógeno y al carbono aromático enlazado al grupo metilo, respectivamente. La información que se determina del espectro 6 se resume en la tabla 9. En la figura 15 se asignan de manera arbitraria los carbonos del anillo aromático.

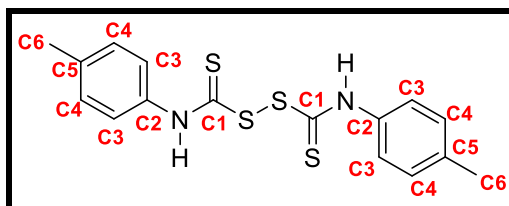


Figura 15. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N,N'-di(*p*-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2c**).

Tabla 9. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N,N'-di(*p*-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2c**).

C	δ (ppm)
C1	171.5
C2	140.8
C3	131.7
C4	133.3
C5	135.4
C6	24.7

G. Caracterización de N,N'-di(*p*-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d)

Espectro de RMN ^1H compuesto 2d

Con respecto a la caracterización de éste compuesto, en el espectro 7 de RMN ^1H se puede observar lo siguiente: se observa con claridad un sistema A_2B_2 , el cual es característico en un anillo bencénico con una disustitución *para*. Los desplazamientos químicos de los protones de los anillos aromáticos aparecieron como dos dobletes en 7.10 ppm, protón Hb que muestra acoplamiento en *orto*, $J_o= 8.8$ Hz y 7.30 ppm, protón Hc con acoplamiento en *orto*, $J_o= 9$ Hz; en conjunto integran para 8 protones; debido a que el anillo aromático está *para* sustituido con un grupo amino ($-\text{NH}_2$), los desplazamientos químicos se encuentran muy juntos y sólo es posible visualizarlos haciendo una ampliación en el espectro. Una señal simple se observa en 3.40 ppm que corresponde a los protones del grupo amino ($-\text{NH}_2$), la integración indica la presencia de 4 protones. La señal en 7.30 ppm, Hc, corresponde a los protones que están *orto* con respecto al grupo tiocarbamato,

ellos son los protones más desprotegidos debido a la electronegatividad del átomo de nitrógeno y la proximidad al grupo C=S, mientras que, a campo más bajo, 12.60 ppm, se asigna al protón del átomo de nitrógeno enlazado al C=S, figura 16. La información que se determina del espectro 7 se resume en la tabla 10. Para analizar los acoplamientos entre los protones del anillo aromático, se propone la siguiente numeración en donde de manera arbitraria se les asigna la siguiente prioridad:

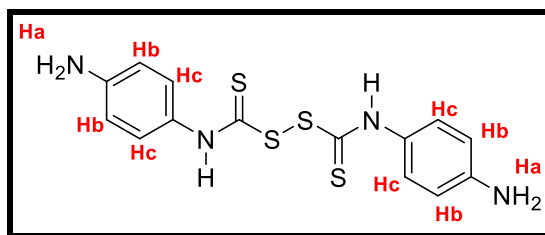


Figura 16. Asignación realizada para cada protón de N,N'-di(*p*-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2d**).

Tabla 10. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N,N'-di(*p*-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2d**).

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
Ha Ar-NH ₂	-----	s	3.40	4H
Hb	$J_o = 8.8$ Hz	d	7.10	4H
Hc	$J_o = 9$ Hz	d	7.30	4H
-NH-CS ₂	-----	s	12.60	2H

Espectro de RMN ^{13}C de N,N'-di(p-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d)

Por otro lado, el espectro 8 de RMN ^{13}C permite identificar el número y tipo de carbonos presentes, la señal del carbono C=S se encuentra en 168.8 ppm. En 130.8 ppm, C5, y 132.7 ppm, C2, se observan señales a campo bajo y con baja intensidad que corresponden al carbono aromático enlazado al nitrógeno del grupo tiocarbamato y al carbono aromático enlazado al grupo amino ($-\text{NH}_2$), respectivamente. La información que se determina de este espectro se resume en la tabla 11. En la figura 17 se asignan de manera arbitraria los carbonos del anillo aromático.

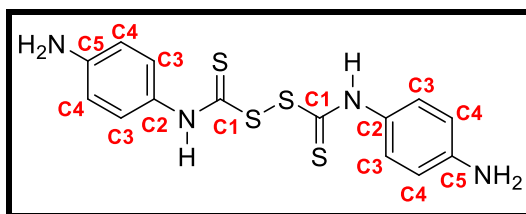


Figura 17. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N,N'-di(p-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2d**).

Tabla 11. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N,N'-di(p-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2d**)

C	δ (ppm)
C1	168.8
C2	132.7
C3	122.6
C4	110.0
C5	130.8

H. Caracterización N,N'-di(*p*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e)

Espectro de RMN ¹H del compuesto 2e

A partir de los datos obtenidos en el espectro 9 de RMN ¹H se puede observar lo siguiente: se observa con claridad un sistema A₂B₂, el cual es característico en un anillo bencénico con una disustitución *para*. Los desplazamientos químicos de los protones de los anillos aromáticos aparecieron como dos dobletes en 7.60 ppm, protón Ha, y 8.00 ppm, protón Hb, que en conjunto integran para 8 protones y muestran acoplamiento en *orto*, las constantes de acoplamiento se muestran en la tabla 12. Debido a la electronegatividad del grupo tiocarbamato y del grupo carboxilo, los dos dobletes del anillo aromático se observan muy juntos y amontonados en el espectro 9. Una señal de muy baja intensidad se observa a 12.70 ppm, protón Hc, que corresponde al protón del ácido carboxílico (-COOH), la integración indica la presencia de 2 protones. La señal observada en la región de campo bajo a 10.30 ppm se asigna al protón del átomo de nitrógeno (NH) que se encuentra enlazado al grupo tiocarbamato e integra para 2 protones. La información que se determina de este espectro se resume en la tabla 12. En la figura 18 se asignan de manera arbitraria los protones del anillo aromático.

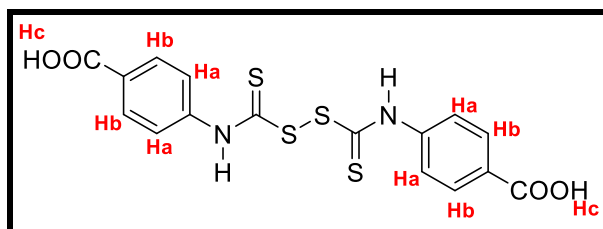


Figura 18. Asignación realizada para cada protón del compuesto N,N'-di(*p*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e).

Tabla 12. Datos del espectro de RMN ^1H del compuesto N,N'-di(*p*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2e**).

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
Ha	$J_o = 9$ Hz	d	7.60	4H
Hb	$J_o = 12$ Hz	d	8.00	4H
Hc	-----	s	12.70	2H
-NH-CS ₂	-----	s	10.30	2H

Espectro de RMN ^{13}C de N,N'-di(*p*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e)

Del espectro 10 se observa que, la señal del carbono C=S se encuentra en 168.3 ppm asociada con el carácter del carbono tiocarbamato, mientras que el carbono del grupo carboxilo se encuentra en 180.6 ppm. La región de los carbonos aromáticos abarca un intervalo de 112.9 a 153.7 ppm. En 153.7 ppm, C2, y 117.7 ppm, C5, se observan señales de baja frecuencia que por su desplazamiento químico corresponden al carbono aromático enlazado al nitrógeno y al carbono aromático enlazado al grupo carboxilo (-COOH). La información que se determina de este espectro se resume en la tabla 13. En la figura 19 se asignan de manera arbitraria los carbonos del compuesto.

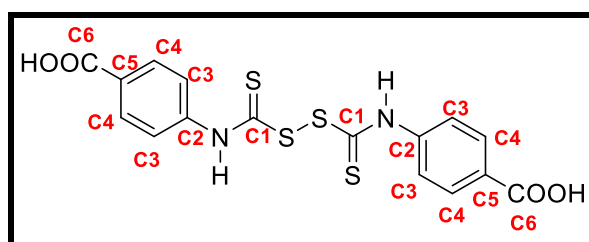


Figura 19. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N,N'-di(*p*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2e**).

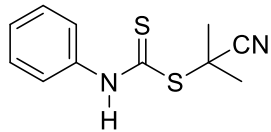
Tabla 13. Datos del espectro de RMN de ^{13}C para cada carbono del compuesto N,N'-di(*p*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2e**).

C	δ (ppm)
C1	168.3
C2	153.7
C3	112.9
C4	131.7
C5	117.7
C6	180.6

I. Síntesis de compuestos tiocarbamatos vía reacción de disulfuros de bis (tiocarbonilo) con un azo compuesto

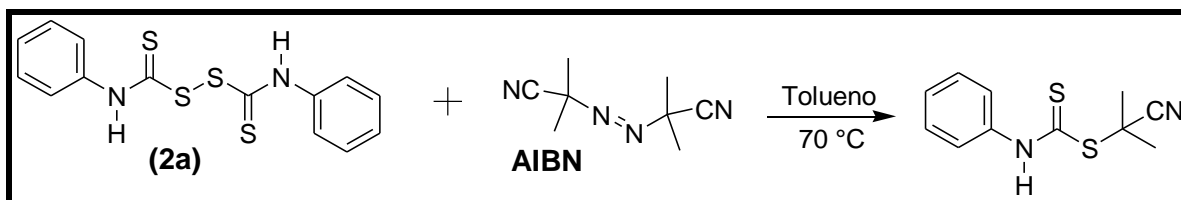
Para esta reacción previamente se realizó un estudio para determinar las condiciones óptimas de reacción, teniendo como variables: el tiempo de reacción y el número de equivalentes molares de AIBN. El estudio se realizó con N,N'-difenil tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2a**), debido a que este compuesto se obtuvo con el mayor rendimiento, lo cual permitió tener más oportunidad de hacer varias reacciones. Los resultados de este estudio se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Optimización de la síntesis de N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3a**).

Agente RAFT sintetizado (3a)	Tiempo de reacción	Número de equivalentes molares de AIBN	Rendimiento ^a
	18 h	1	55 %
	20 h	1	68 %
	24 h	1	70 %
	48 h	1	68.9 %

^a Condiciones de reacción: tolueno anhidro, 70 °C

Para este estudio en cada reacción efectuada se utilizó 0.1 g (0.42 mmol) de N,N'-difenil tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2a**) y 0.049 g de AIBN con 10 mL de tolueno anhidro, la reacción general se muestra en el esquema 20.

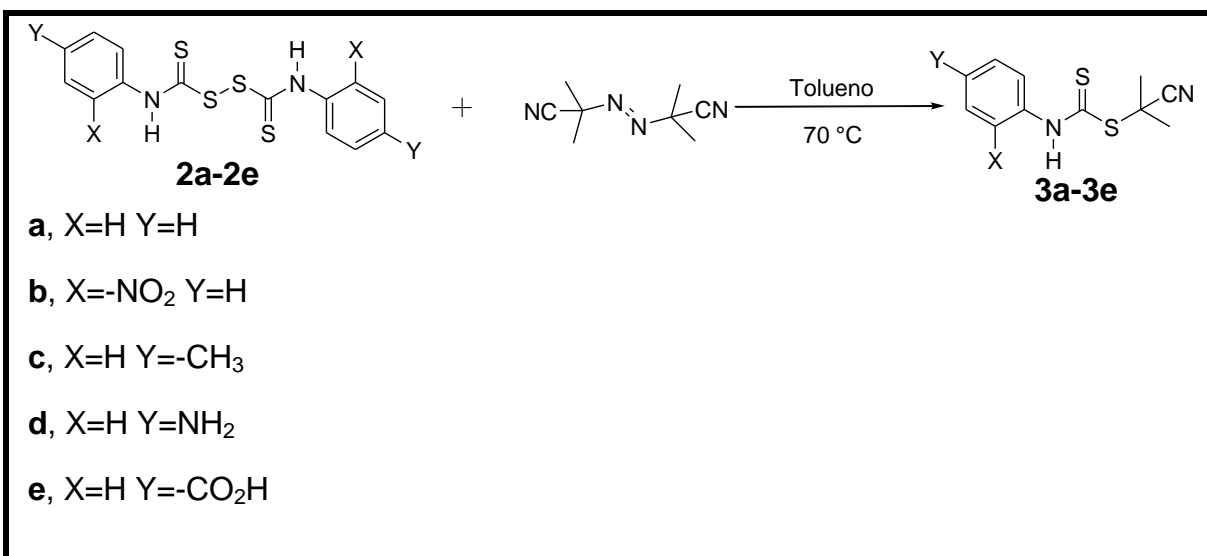


Esquema 20. Síntesis de N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo.

La purificación se realizó por cromatografía en columna, empleando como adsorbente alúmina neutra (malla 150) y una mezcla de hexano-acetato de etilo con diferentes gradientes de elución, porque en primera instancia, se probó purificar utilizando como adsorbente gel de sílice (fase estacionaria), sin embargo, fue imposible purificar el compuesto ya que el mismo se descomponía en muchos subproductos al estar en contacto con el gel de sílice, lo que complicó la obtención del compuesto puro.

De los resultados mostrados en la tabla 14, el tiempo de reacción de 24 horas fue con el que se obtuvo un mejor rendimiento, al realizar la reacción con 48 horas de tiempo de reacción, el rendimiento se disminuye en dos unidades porque se propiciaba la formación de subproductos o que el radical ya se descompusiera y no se pudiera formar el agente RAFT.

Con la finalidad de evaluar si el número de equivalentes molares de AIBN, influía en la reacción y en la obtención de los agentes RAFT, se probó incrementar los equivalentes molares de AIBN a 1.5, empleando un tiempo de 24 horas, el cual se estableció como el tiempo óptimo de reacción. El estudio se realizó con los 5 compuestos disulfuros (**2a-2e**). En el esquema 21 se muestra la reacción general de la síntesis de los agentes RAFT (**3a-3e**). Los resultados de este estudio se muestran en la tabla 15.



Esquema 21. Reacción general de la síntesis de los compuestos tiocarbamatos (**3a-3e**) vía reacción de disulfuros de bis(tiocarbonilo) (**2a-2e**) con AIBN como azo compuesto.

Tabla 15. Síntesis de agentes RAFT

Agente RAFT	Cantidad de AIBN para 1 equivalente (gramos)	Rendimiento ^a	Cantidad de AIBN para 1.5 equivalentes (gramos)	Rendimiento ^a
N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil) etilo 3a	0.049	70 %	0.073	75%
N-(<i>o</i> -nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil) etilo 3b	0.039	43%	0.057	50%
N-(<i>p</i> -aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil) etilo 3c	0.045	58%	0.067	70%
N-(<i>p</i> -toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil) etilo 3d	0.045	60%	0.067	73%
N-(<i>p</i> -carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil) etilo 3e	0.038	36%	0.058	45%

^a Condiciones de reacción: tolueno anhidro, 70 °C, 24 h.

Para este estudio en cada lote se utilizó 0.1 g (1 equivalente) de los compuestos disulfuros (**2a-2e**) con 10 mL de tolueno anhidro. La purificación se realizó por cromatografía en columna utilizando como adsorbente alúmina neutra (malla 150) y hexano-acetato de etilo como eluyente.

Los resultados de la tabla 15 muestran que los rendimientos mejoran en un tiempo de 24 horas de reacción y utilizando 1.5 equivalentes molares de AIBN. Se probó utilizando 2 equivalentes molares de AIBN con el compuesto **2a** (N,N'-difenil tioamida del ácido tioperoxidicarbónico), pero el rendimiento fue el mismo que al utilizar 1.5 equivalentes, por lo que no se continuó haciendo el estudio con los demás disulfuros, ya que sólo sería un gasto innecesario del reactivo.

El procedimiento general de esta reacción implicó calentar la disolución del correspondiente disulfuro de bis(tiocarbonilo) con 1.5 equivalentes molares de AIBN en ausencia de oxígeno (esto se llevó a cabo calentando a reflujo la disolución y eliminación de oxígeno en un lapso de media hora). Se empleó un tiempo de reacción correspondiente de 4 a 5 tiempos de vida media del azo compuesto, que fue de 24 horas.

Una vez definidas que éstas serían las condiciones óptimas de reacción para la síntesis de compuestos tiocarbamatos se procedió a caracterizar los compuestos por RMN de ^1H , ^{13}C y espectroscopia de IR. Los resultados de esta caracterización se muestran a continuación.

J. Caracterización de los compuestos tiocarbamatos (3a-3e)

En general podemos decir que en comparación con los compuestos disulfuros (precursores para la síntesis de los tiocarbamatos) las señales de RMN de ^1H y ^{13}C disminuyeron de intensidad así como en su desplazamiento químico, esto se debe probablemente a la influencia que tiene el grupo R, el 2-ciano-2-propilo, en los compuestos pues como se dijo anteriormente este grupo R tiene que ser un grupo que por la presencia del grupo nitrilo ($-\text{C}\equiv\text{N}$) es muy electroattractor. Por ejemplo, en el compuesto **3e** las señales observadas en la región de los protones aromáticos se desplazaron a campo más alto en el compuesto tiocarbamato (7.31-7.35 ppm), mientras que en el compuesto disulfuro las señales de los protones aromáticos se desplazaron a campo más bajo (7.60-8.00 ppm). En el compuesto **3c**, la señal observada en la región de campo bajo que se asigna al protón del

átomo de nitrógeno enlazado al C=S para el compuesto disulfuro está en 7.75 ppm, mientras que para el compuesto tiocarbamato la señal se encuentra a campo más bajo, en 9.59 ppm. La disminución en intensidad se debe probablemente a que el disulfuro es un compuesto simétrico, lo cual genera que la señal aumente de intensidad.

En el caso de la RMN de ^{13}C se observaron tendencias generales en los desplazamientos químicos para los tiocarbamatos (**3a-3e**). Por ejemplo las señales que corresponden a los carbonos cuaternarios del grupo R, el (1-ciano-1-metil)etilo, mostraron señales de baja intensidad, por ser carbonos cuaternarios como ya se había mencionado. ^[45]

El desplazamiento químico de la señal del C=S, varió considerablemente para algunos compuestos tiocarbamatos en comparación con los compuestos disulfuros. En el compuesto **3d** la señal del carbono aromático que se encuentra enlazado al grupo amino ($-\text{NH}_2$) se encuentra en 144.4 ppm, en el compuesto disulfuro (**2d**) ésta señal aparece en 130.8 ppm. Estas diferencias en los desplazamientos químicos se deben probablemente a la influencia que tiene el grupo R en el compuesto tiocarbamato.

Por otro lado, los espectros de IR permitieron identificar los grupos funcionales presentes en los compuestos tiocarbamatos (**3a-3e**).

K. Caracterización de N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a)

Espectro de RMN ¹H del compuesto 3a

En el espectro 11 de RMN de ¹H, la señal que aparece con un desplazamiento químico en 1.5 ppm, protón Ha, corresponde a los protones de los grupos metilos unidos al carbono cuaternario, cuya integración indica la presencia de 6 protones equivalentes. Los desplazamientos químicos de los protones del anillo aromático aparecen con un desplazamiento químico en 6.80 ppm, protón Hc, ($J_o= 7.8$ Hz y $J_o= 8$ Hz) y 7.15 ppm, protón Hd, ($J_o= 8.3$ Hz y $J_m= 1.8$ Hz), como una señal triple y un doble de dobles, respectivamente, que en conjunto integran para 4 protones. Además, se observa un doble de dobles en 7.07 ppm, protón Hb, ($J_o= 7.2$ Hz y $J_m=1.2$ Hz), cuya integración indica la presencia de 1 protón, por lo que se infiere que esta señal corresponde al protón que se encuentra en posición *para* en el anillo aromático. La señal que se observa a campo bajo, 8.38 ppm y la cual integra para 1 protón, se asigna al protón del átomo de nitrógeno que se encuentra enlazado al C=S. En la figura 20 se asignan de manera arbitraria los protones del compuesto. La información que se determina del espectro 11 se resume en la tabla 16.

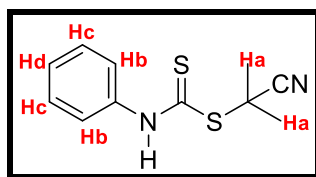


Figura 20. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a)

Tabla 16. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3a**)

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
Ha	-----	s	1.50	6H
Hc	$J_o = 7.8 \text{ Hz}$ $J_o = 8 \text{ Hz}$	t	6.80	2H
Hd	$J_o = 8.3 \text{ Hz}$ $J_m = 1.8 \text{ Hz}$	dd	7.15	1H
Hb	$J_o = 7.2 \text{ Hz}$ $J_m = 1.2 \text{ Hz}$	dd	7.07	2H
-NH- CS ₂	-----	s	8.38	1H

Espectro de RMN ^{13}C de N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a**)**

En el espectro 12 de RMN de ^{13}C se pudieron determinar el tipo y número de carbonos presentes en el compuesto. La señal que corresponde al C=S se observa en 179.7 ppm, C4. La región de los carbonos aromáticos se encuentra dentro del intervalo de 121.1 a 145.5 ppm. A campo bajo, 145.5 ppm, C5, se observa una señal que corresponde al carbono aromático enlazado al nitrógeno. La señal que se observa en 22.1 ppm, C2, corresponde a los carbonos del grupo metilo unidos al átomo de carbono cuaternario con hibridación sp^3 . El carbono cuaternario se puede observar a 41.5 ppm, C3. La señal que se observa en 119.8 ppm, C1, corresponde al grupo nitrilo ($-\text{C}\equiv\text{N}$), la señal es de baja intensidad por ser un carbono cuaternario. La información que se determina del espectro 12 se resume en la tabla 17.

En la figura 21 se asigna de manera arbitraria una numeración de los carbonos del compuesto.

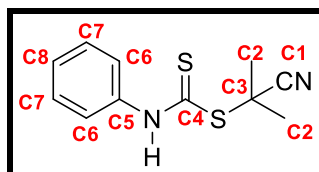


Figura 21. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3a**)

Tabla 17. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3a**)

C	δ (ppm)
C1	119.8
C2	22.1
C3	41.5
C4	179.7
C5	145.5
C6	129.0
C7	124.5
C8	121.2

Espectro de IR de N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a)

En el espectro 13 de IR se observan señales en 3360 y 3256 cm^{-1} que se originan por las vibraciones de estiramiento del enlace N-H del grupo tiocarbamato. Las señales que van desde 3126 a 3021 cm^{-1} indican la presencia de carbonos con hibridación sp^2 originadas por los carbonos del anillo aromático. De 1619 a 1400 cm^{-1} se observa un grupo de señales que indica que dicho anillo aromático se encuentra monosustituido. En 2230 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, en 1639 y 1619 cm^{-1} se observan las torsiones en el plano que corresponden al enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. A 2930 cm^{-1} se encuentra la flexión de los grupos CH_3 y a 1317 cm^{-1} se encuentra la señal de estiramiento de los grupos metilos, mientras que la señal a 1252 cm^{-1} corresponde al enlace $\text{C}=\text{S}$.

L. Caracterización de N-(*o*-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3b)

Espectro de RMN ^1H del compuesto 3b

En el espectro 14 de RMN de ^1H , se observa que la señal que aparece en 1.82 ppm, protón Ha, corresponde a los protones de los grupos metilos unidos al carbono cuaternario, la integración indica la presencia de 6 protones. Las frecuencias de resonancia de los protones del anillo aromático aparecieron de la siguiente manera: para el protón Hb como un doble de dobles en 7.96 ppm, debido a que este protón se encuentra acoplado a 1 H en *orto* y a 1 H en *meta* ($J_o=8.9$ Hz y $J_m=2.4$ Hz); el protón Hc se encuentra en 6.59 ppm ($J_o=7.1$ Hz, $J_m=1.5$ Hz y $J_o=8.1$ Hz) y aparece como una señal doble de dobles doblete, debido a que este protón está acoplado a 2 H en *orto* que no son equivalentes y a 1 H en *meta*; en conjunto Hb y Hc integran para 2 protones. El protón Hd también aparece como una señal doble de dobles doblete en 7.24 ppm ($J_o=7.3$ Hz, $J_m=1.5$ Hz y $J_o=7.8$ Hz), mientras que el protón He aparece como un doble de dobles en 7.52 ppm ($J_o=8.6$ Hz y $J_m=1.8$ Hz); en conjunto la integración indica la presencia de 2 protones. La señal observada en la región de campo bajo de 12.00 ppm se asigna

al protón del átomo de nitrógeno que se encuentra enlazado al (NH) e integra para 1 protón. En la figura 22 se asignan de manera arbitraria la numeración de los protones del anillo aromático. La información que se determina del espectro 14 se resume en la tabla 18.

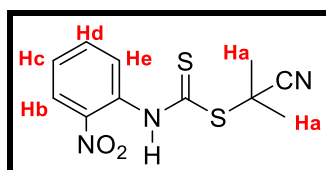


Figura 22. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-(*o*-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3b**).

Tabla 18. Datos del espectro de RMN ^1H del compuesto N-(*o*-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3b**)

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
Ha	-----	s	1.82	6H
Hb	$J_o = 8.9 \text{ Hz}$ $J_m = 2.4 \text{ Hz}$	dd	7.96	1H
Hc	$J_o = 7.1 \text{ Hz}$ $J_m = 1.5 \text{ Hz}$ $J_o = 8.1 \text{ Hz}$	ddd	6.59	1H
Hd	$J_o = 7.3 \text{ Hz}$ $J_m = 1.5 \text{ Hz}$ $J_o = 7.8 \text{ Hz}$	ddd	7.24	1H
He	$J_o = 8.6 \text{ Hz}$ $J_m = 1.8 \text{ Hz}$	dd	7.52	1H
-NH-CS ₂	-----	s	12.00	1H

Espectro de RMN ^{13}C del compuesto N-(o-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3b)

Del espectro 15 de RMN de ^{13}C se determina que la señal del carbono tiocarbamato (C=S) está en 154.4 ppm. Por su parte la región de los carbonos aromáticos abarca un intervalo de 124.8 a 152.4 ppm, figura 23. En 149.3 ppm, C5, se observa una señal de baja frecuencia que por su desplazamiento químico corresponde al carbono aromático enlazado al nitrógeno. La señal que se observa en 29.0 ppm, C2, corresponde a los carbonos de los grupos metilos unidos al átomo del carbono cuaternario. El carbono cuaternario se puede observar en 31.9 ppm, C3, la señal es de baja intensidad. La señal que se observa en 118.2 ppm, C1, corresponde al grupo nitrilo (-C≡N).

La información que se determina del espectro 15 se resume en la tabla 19. En la figura 23 se muestra la asignación de los carbonos del anillo aromático.

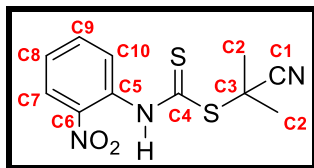


Figura 23. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-(o-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3b**)

Tabla 19. Datos de RMN ^{13}C del compuesto N-(*o*-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3b**)

C	δ (ppm)
C1	118.2
C2	29.0
C3	31.9
C4	154.4
C5	149.3
C6	152.4
C7	113.2
C8	123.1
C9	131.5
C10	124.8

Espectro de IR del compuesto N-(*o*-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3b)

En el espectro 16 se observa que la banda ancha que aparece en 3395 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H del grupo tiocarbamato. Las bandas que van desde 3114 a 2980 cm^{-1} indican la presencia de carbonos con hibridación sp^2 debidas al anillo aromático. De 1680 a 1400 cm^{-1} se observa un grupo de señales que indica que dicho anillo aromático se encuentra *orto* sustituido. En 2225 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, en 1680 cm^{-1} se observan las torsiones en el plano que corresponden al enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático.

A 2930 cm^{-1} se encuentra la flexión de los grupos CH_3 y a 1332 cm^{-1} la flexión de los grupos metilo; mientras que la señal a 1273 cm^{-1} corresponde al enlace $\text{C}=\text{S}$. El grupo de señales que confirman la presencia del grupo nitro (NO_2), aparecen en 1607 cm^{-1} (estiramiento asimétrico, enlace $\text{O}=\text{N}-\text{O}$), 1362 cm^{-1} (estiramiento simétrico, enlace $\text{O}=\text{N}-\text{O}$) y 887 cm^{-1} (estiramiento del enlace $\text{C}-\text{N}$).

M. Caracterización de N-(*p*-toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c)

Espectro de RMN ^1H del compuesto 3c

A partir de los datos obtenidos en el espectro 17 de RMN ^1H se puede observar lo siguiente: la señal simple que aparece en 3.35 ppm, protón Hd, corresponde a los protones del grupo metilo unido al carbono aromático, la integración indica 3 protones; en 2.29 ppm, protón Ha, se encuentra la señal simple de los protones de los metilos que están enlazados al carbono cuaternario, la integración indica 6 protones. Las frecuencias de resonancia de los protones del anillo aromático aparecieron de la siguiente manera: en 7.14 ppm, protón Hb, se observa una señal doble que muestra un acoplamiento con 1 H en *orto* ($J_o=8.1\text{ Hz}$) y en 7.35 ppm, protón Hc, se observa una señal doble que muestra un acoplamiento con 1 H en *orto* ($J_o=8.4\text{ Hz}$); en conjunto Hb y Hc integran para 4 protones. La señal con la intensidad más baja se atribuye a los protones que están *orto* con respecto al carbono $\text{C}=\text{S}$. Ellos son los protones más desprotegidos debido a la electronegatividad del átomo de nitrógeno y la proximidad al grupo CS_2 , mientras que la señal con intensidad más alta es debida al protón Hc. La señal observada en la región de campo bajo en 9.59 ppm se asigna al protón del átomo de nitrógeno (NH), la integración indica la presencia de 1 protón.

En la figura 24 se asignan de manera arbitraria los protones del anillo aromático. La información que se determina de este espectro se resume en la tabla 20.

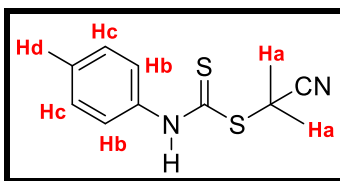


Figura 24. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-(*p*-toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3c**)

Tabla 20. Datos del espectro de RMN ^1H del compuesto N-(*p*-toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3c**)

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
Ha	-----	s	2.29	6H
Hb	$J_o=8.1$ Hz	d	7.14	2H
Hc	$J_o=8.4$ Hz	d	7.35	2H
Hd	-----	s	3.35	3H
-NH-CS ₂	-----	s	9.59	1H

Espectro de RMN ^{13}C del compuesto N-(para-toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c)

Del espectro 18 de RMN de ^{13}C se determina que la señal del carbono tiocarbamato (C=S), C4, está en 180.1 ppm. A 137.3 ppm, C5 y 134.1 ppm, C8, se observan señales de baja frecuencia que por desplazamiento químico corresponden a los carbonos aromáticos enlazados al nitrógeno tiocarbamato y al grupo metilo, respectivamente. La señal que se observa en 21.0 ppm corresponde a los carbonos de los grupos metilos unidos al átomo del carbono cuaternario.

El grupo metilo que se encuentra enlazado al carbono aromático se encuentra en 24.1 ppm. El carbono cuaternario, C3, se puede observar a 36.5 ppm, la señal es de baja intensidad, lo mismo ocurre con la señal que se observa a 119.9 ppm, C1, que corresponde al grupo nitrilo (-C≡N), La información que se determina de este espectro se resume en la tabla 21. En la figura 25 se asignan de manera arbitraria los carbonos del anillo aromático.

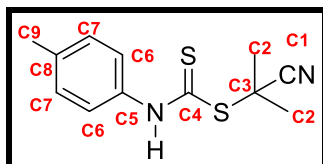


Figura 25. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-(*p*-toluyl)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3c**)

Tabla 21. Datos del espectro de RMN ¹³C del compuesto N-(*p*-toluyl)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3c**)

C	δ (ppm)
C1	119.9
C2	21.0
C3	36.5
C4	180.1
C5	137.3
C6	124.4
C7	129.3
C8	134.1
C9	24.1

Espectro de IR del compuesto N-(p-toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c)

En el espectro 19 de IR se observan señales que aparecen a 3302 y 3144 cm^{-1} las cuales se deben a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H del grupo tiocarbamato. Las señales que van desde 3185 a 2960 cm^{-1} indican la presencia de insaturaciones, pertenecientes al anillo aromático. De 1600 a 1400 cm^{-1} se observa un grupo de señales que indica que el anillo aromático se encuentra disustituido. De 800 a 700 cm^{-1} se logra determinar una señal que aparece en 809 cm^{-1} lo que corresponde a un sistema disustituido 1,4. A 2960 cm^{-1} se encuentra una señal debida al grupo metilo enlazado al carbono aromático. La señal a 2920 cm^{-1} corresponde a la flexión de los grupos CH_3 , en 1639 y 1590 cm^{-1} se observan las torsiones en el plano que corresponden al enlace C=C del anillo aromático. La señal que confirma la presencia del grupo nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) aparece a 2235 cm^{-1} , mientras que la señal del enlace C=S aparece en 1244 cm^{-1} .

N. Caracterización de N-(p-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d)

Espectro de RMN ^1H del compuesto 3d

En el espectro 20 de RMN ^1H se puede observar lo siguiente: la señal simple que aparece en 2.48 ppm, protón Ha, corresponde a los protones de los grupos metilos unidos al carbono cuaternario, la integración indica la presencia de 6 protones. Las frecuencias de resonancia de los protones del anillo aromático aparecieron como dos señales dobles en 7.11 ppm, protón Hb que muestra acoplamiento con 1 H en *orto* ($J_o=8.1$ Hz) y 7.27 ppm, protón Hc que muestra acoplamiento con 1 H en *orto* ($J_o=8.1$ Hz), en conjunto integran para 4 protones; esto se debe a que el compuesto aromático es *para* sustituido y el sustituyente en *para* es un grupo amino ($-\text{NH}_2$), lo cual hace que el compuesto tenga los hidrógenos del sistema A_2B_2 prácticamente simétricos y las señales de los hidrógenos aromáticos se vean como dos señales dobles muy juntas que solo es posible apreciarlas haciendo una ampliación al espectro.

Otra señal se observa como una señal simple en 3.33 ppm que corresponde al grupo amino (-NH₂) que se encuentra enlazado al anillo aromático, la integración indica la presencia de 2 protones. La señal que se observa en la región de campo bajo en 12.49 ppm se asigna al protón del átomo de nitrógeno enlazado al C=S. En la figura 26 se muestra la numeración asignada para cada protón del compuesto. La información que se determina de este espectro se resume en la tabla 22.

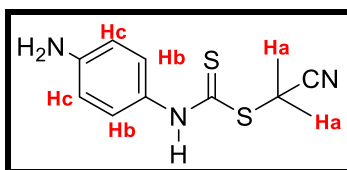


Figura 26. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-(*p*-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3d**).

Tabla 22. Datos del espectro de RMN de ¹H del compuesto N-(*p*-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3d**).

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
Ha	-----	s	2.48	6H
Hb	$J_o=8.1$ Hz	d	7.11	2H
Hc	$J_o=8.1$ Hz	d	7.27	2H
-NH ₂	-----	s	3.33	2H
-NH-CS ₂	-----	s	12.49	1H

Espectro de RMN ^{13}C del compuesto N-(p-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d)

Del espectro 21 se observa que la señal del carbono C=S está en 168.5 ppm asociada con el carácter del carbono ditiocarbamato. La región de los carbonos aromáticos abarca un intervalo de 109.9 a 144.5 ppm. En 132.7 ppm, C5, y 144.5 ppm, C8, se observan señales de baja frecuencia que por desplazamiento químico corresponden al carbono aromático enlazado al nitrógeno tiocarbamato y al carbono aromático enlazado al nitrógeno del grupo amino, respectivamente. La señal que se observa en 21.5 ppm, C2, corresponde a los carbonos del grupo metilo unidos al átomo del carbono cuaternario. El carbono cuaternario se puede observar en 36.8 ppm, C3; la señal que se observa en 120.0 ppm corresponde al grupo nitrilo (-C≡N), la información que se determina del espectro 21 se resume en la tabla 23. En la figura 27 se muestra la asignación de los carbonos del anillo aromático.

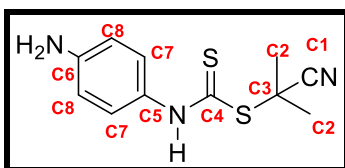


Figura 27. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-(p-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3d**).

Tabla 23. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N-(*p*-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3d**).

C	δ (ppm)
C1	120.0
C2	21.5
C3	36.8
C4	168.5
C5	132.7
C6	122.7
C7	109.9
C8	144.5

Espectro de IR del compuesto N-(*p*-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d)

Del espectro 22 de IR se observan las señales que aparecen a 3256 y 3150 cm^{-1} se deben a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H del grupo tiocarbamato y también a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H del grupo amino ($-\text{NH}_2$) de la amina aromática, debido a que se tienen dos grupos amino unidos a un anillo aromático las bandas de estiramiento de los enlaces NH se ven muy anchas en el espectro de infrarrojo. Las señales que van desde 3073 a 2960 cm^{-1} indican la presencia de carbonos con hibridación sp^2 , las cuales se originan por el anillo aromático. A 1618 a 1463 cm^{-1} se observa un grupo de señales que indica que el anillo aromático se encuentra disustituido.

De 800 a 700 cm^{-1} se logra determinar una señal que aparece en 802 cm^{-1} lo que corresponde a un sistema 1,4 di-sustituido. Las señales a 2875 y 1378 cm^{-1} corresponden a la flexión de los grupos CH_3 , en 1651 y 1704 cm^{-1} se observan las torsiones en el plano que corresponden al enlace $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. La señal que confirma la presencia del grupo nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) aparece a 2448 cm^{-1} , mientras que la señal del enlace $\text{C}=\text{S}$ aparece en 1258 cm^{-1} .

O. Caracterización del compuesto N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e)

Espectro de RMN ^1H del compuesto 3e

A partir de los datos obtenidos en el espectro 23 de RMN ^1H se puede observar lo siguiente: la señal que se encuentra en 2.06 ppm, protón Ha, corresponde a los protones de los grupos metilos que se encuentran enlazados al carbono cuaternario. Las frecuencias de resonancia de los protones del anillo aromático aparecieron de la siguiente manera: una señal doble en 7.50 ppm, protón Hb que muestra acoplamiento con 1 H en $J_o= 7.8$ Hz; en 7.95 ppm, protón Hc, se observa una señal doble debido a que el protón Hc se acopla con 1 H en $J_o= 8.1$ Hz y en conjunto integran para 4 protones. Debido a la electronegatividad de los grupos presentes en el anillo aromático solo es posible visualizar este acoplamiento cuando se hace una ampliación en el espectro. Una señal de muy baja intensidad se observa a 13.04 ppm, Hd, que corresponde al protón que se encuentra en el ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), la integración indica la presencia de 1 protón. La señal observada en la región de campo bajo de 10.28 ppm se asigna al protón del átomo de nitrógeno que se encuentra enlazado al $\text{C}=\text{S}$ e integra para 1 protón. En la figura 28 se propone un esquema para analizar los acoplamientos entre los protones del anillo aromático. La información que se determina del espectro 23 se resume en la tabla 24.

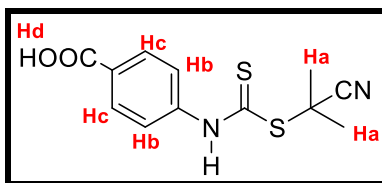


Figura 28. Asignación realizada para cada protón del compuesto N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3e**)

Tabla 24. Datos del espectro de RMN de ^1H del compuesto N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3e**)

H	Constantes de acoplamiento	Desdoblamiento	δ (ppm)	Integración
Ha	-----	s	2.06	6H
Hb	$J_o = 7.8$ Hz	d	7.50	2H
Hc	$J_o = 8.1$ Hz	d	7.95	2H
Hd	-----	s	13.04	1H
-NH-CS ₂	-----	s	10.28	1H

Espectro de RMN ^{13}C del compuesto N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e**)**

Del espectro 24 de RMN de ^{13}C se pudieron observar el número de carbonos. La señal del carbono tiocarbamato (C=S) está en 168.8 ppm, C4. El carbono del grupo carboxilo se encuentra en 180.6 ppm, C9. La región de los carbonos aromáticos abarca un intervalo de 129.0 a 137.1 ppm. En 137.1 ppm, C5, y 129.8 ppm, C8, se observan señales de baja frecuencia, las cuales con base en su desplazamiento químico corresponden a los carbonos aromáticos enlazados al nitrógeno ditiocarbamato y al grupo carboxílico (-COOH), respectivamente.

La señal que se observa en 22.2 ppm, C2, corresponde a los carbonos de los grupos metilos unidos al átomo del carbono cuaternario. El carbono cuaternario se puede observar en 42.8 ppm, C3, mientras que la señal que se observa en 120.6 ppm, C1, corresponde al grupo nitrilo (-C≡N).

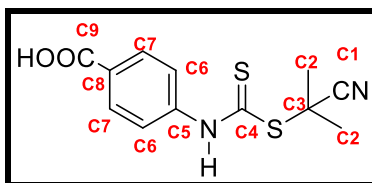


Figura 29. Asignación realizada para cada carbono del compuesto N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3e**)

Tabla 25. Datos del espectro de RMN de ^{13}C del compuesto N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3e**)

C	δ (ppm)
C1	120.6
C2	22.2
C3	42.8
C4	168.8
C5	137.1
C6	129.1
C7	129.0
C8	129.8
C9	180.6

Espectro de IR del compuesto N-(para-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e)

Del espectro 25 de IR se observan señales que aparecen a 3349 cm^{-1} se deben a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H del grupo ditiocarbamato. Las señales que van desde 2961 a 2551 cm^{-1} indican la presencia de insaturaciones, debidas al anillo aromático. A 3066 cm^{-1} se encuentra la banda de estiramiento debido a la asociación por puente de hidrógeno, del grupo carboxilo (-COOH), la banda de estiramiento del enlace C=O se encuentra a 1677 cm^{-1} y el estiramiento C-O en la zona de señales de 1311 a 1287 cm^{-1} . De 853 a 704 cm^{-1} se logra determinar una señal que aparece en 794 cm^{-1} que corresponde a un sistema 1,4 disustituido. La señal a 2840 cm^{-1} corresponde a la flexión de los grupos CH_3 , en 1592 y 1565 cm^{-1} se observan las torsiones en el plano que corresponden al enlace C=C del anillo aromático. La señal que confirma la presencia del grupo nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) aparece a 2102 cm^{-1} , mientras que la señal del enlace C=S aparece en 1258 cm^{-1} .

P. Análisis estructural de los compuestos tiocarbamato o agentes RAFT para la polimerización RAFT

Cabe señalar que la estructura de los compuestos sintetizados (agentes RAFT: **3a**, **3c** y **3d**, figura 30) cumple con ciertas características que les podría permitir ser utilizados como agentes de transferencia de cadena en la polimerización RAFT, ya que todos los compuestos que se sintetizaron son ditiocarbamatos aromáticos y poseen grupos electrodonadores o electroattractores, los cuales podrán ser convertidos en grupos que dependiendo del fenilo, podrán formar sales solubles en medios básicos, ácidos o neutros; con esto se espera que los compuestos permitan la preparación de polímeros de baja dispersión a partir de MMA (metacrilato de metilo). Esto falta por comprobar y será el objetivo de trabajos posteriores. ^[17,22-23]

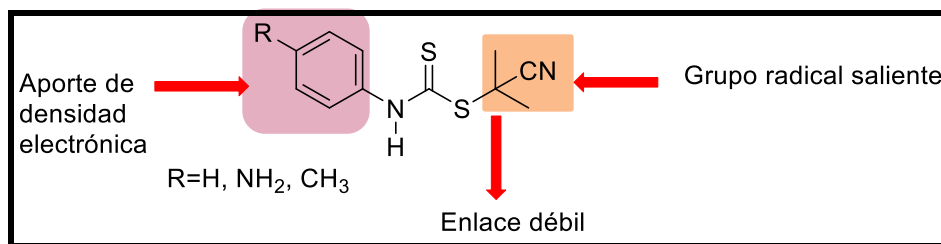


Figura 30. Análisis de la estructura de los compuestos tiocarbamato como agentes de transferencia de cadena para la polimerización RAFT.

Los grupos electroattractores (GEA) confieren un gran carácter electrofílico al azufre tiocarboxílico, aumentan la adición radicalaria al doble enlace C=S, ayudando a obtener polímeros con índices de polidispersidad más estrechos. En el caso contrario, los grupos electrodonadores (GED) reducen el carácter electrofílico del C=S del tiocarbonilo.^[17,22-23]

Los compuestos tiocarbamato **3b** y **3e** podrían permitir la preparación de polímeros de baja dispersión a partir de MMA (metacrilato de metilo), porque éstos agentes RAFT poseen un grupo electroattractor en su estructura, por lo tanto se espera que al usar estos compuestos tiocarbamato se modifique la preparación de polímeros de baja dispersión, por la influencia del grupo electroattractor en el ditiocarbamato.^[17,22-23]

En la figura 31 y 32 se muestra el análisis estructural de cada compuesto tiocarbamato (**3b** y **3e**).

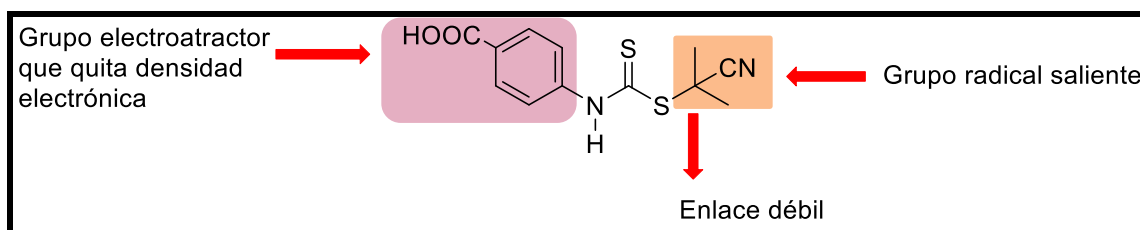


Figura 31. Análisis de la estructura del compuesto tiocarbamato **3e**, como agente de transferencia de cadena para la polimerización RAFT.

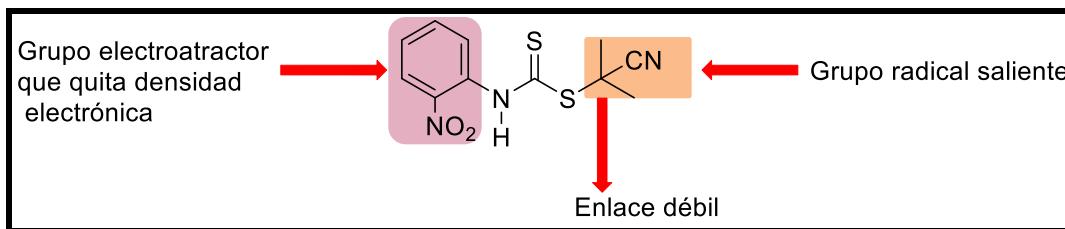
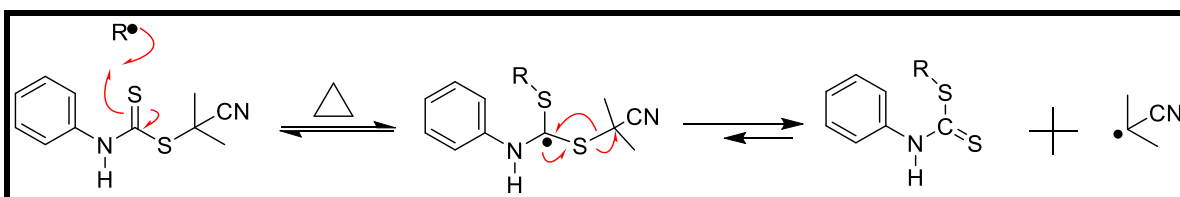


Figura 32. Análisis de la estructura del compuesto tiocarbamato **3b**, como agente de transferencia de cadena para la polimerización RAFT.

Los fragmentos de la molécula de los compuestos tiocarbamato podrían favorecer determinados procesos durante la polimerización RAFT. Algunos de estos procesos son:

- ★ generación de radicales libres.
- ★ condiciones de reacción más suaves y controladas.
- ★ el radical se genera más lentamente y persiste más en la reacción.

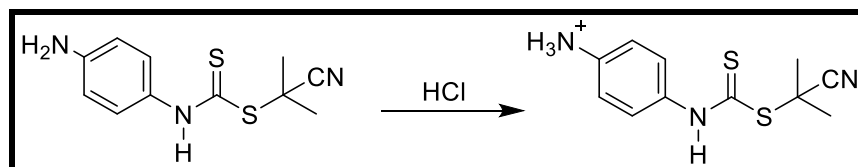
En el esquema 22 se muestra el mecanismo por el cual se adiciona un radical al compuesto tiocarbamato **3a**, debido a la facilidad que tiene el grupo R, el 2-ciano-2-propilo, como grupo saliente, facilitando la adición del radical y permitiendo la generación de la cadena polimérica.^[22,23]



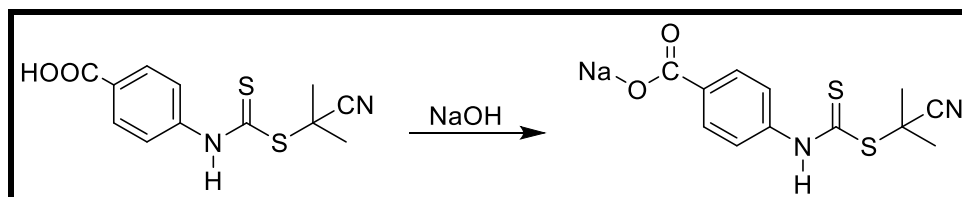
Esquema 22. Mecanismo de adición radical al compuesto tiocarbamato **3a** para la polimerización RAFT.

Además otra de las ventajas de los compuestos tiocarbamato (**3a-3e**) es que 2 de ellos (**3d** y **3e**) son solubles en agua a pH ácido o a pH básico, así se podrían realizar polimerizaciones RAFT en agua variando el pH.

En el esquema 23 se muestra que al hacer reaccionar el agente RAFT **3d** con ácido clorhídrico se forma una sal soluble a pH ácido y con ello se podrían realizar polimerizaciones a pH ácido. Mientras que, en el esquema 24 se muestra que al hacer reaccionar el agente RAFT **3e** con hidróxido de sodio se forma una sal soluble a pH básico y con ello se podrían realizar polimerizaciones a pH básico. Esto falta por comprobar y será el objetivo de otro trabajo.



Esquema 23. Reacción del compuesto N-(*p*-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3d**) con ácido clorhídrico, permitiendo realizar la polimerización en medio ácido.



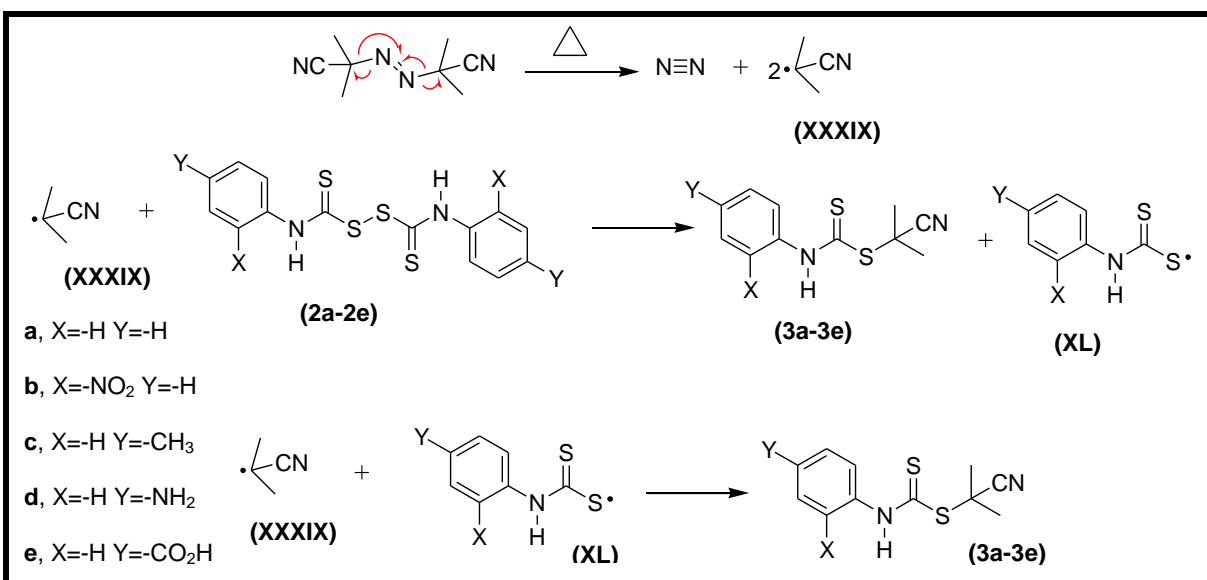
Esquema 24. Reacción del compuesto N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3e**) con hidróxido de sodio, permitiendo realizar la polimerización en medio básico.

Q. Propuesta del mecanismo de reacción de la síntesis de agentes RAFT

Es conocido que el mecanismo de la reacción de disulfuros de bis (tiocarbonilo) con azo compuestos lleva implícito un primer paso el cual consiste en la formación del grupo radical y de N_2 (g), en este caso el azo compuesto fue AIBN. ^[46-48]

En ese sentido el radical 2-cianoprop-2-il (**XXXIX**) es formado térmicamente a partir del AIBN, éste reacciona con el correspondiente disulfuro de bis (tiocarbonilo) (**2a-2e**) para formar el compuesto tiocarbamato (**3a-3e**) y el compuesto tiocarbonilo sulfanilo (**XL**). El radical (**XL**) que es generado bajo las condiciones de reacción, es más probable que sea consumido por acoplamiento con otro radical libre (**XXXIX**) para formar el compuesto (**3a-3e**), pero puede acoplarse con otro radical (**XL**) para reformar el compuesto (**2a-2e**). Las posibles reacciones secundarias son la autoreacción de las especies radicalarias 2-cianoprop-2-il por combinación o desproporción ^[46-48].

En el esquema 25 se muestra un mecanismo probable para la formación de los compuestos tiocarbamatos (agentes RAFT: **3a, 3b, 3c, 3d y 3e**).



Esquema 25. Mecanismo de reacción de la formación de compuestos tiocarbamatos (agentes RAFT **3a, 3b, 3c, 3d y 3e**).

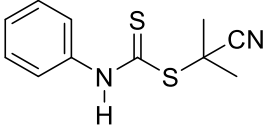
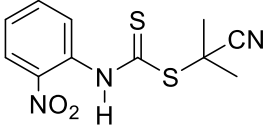
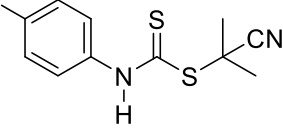
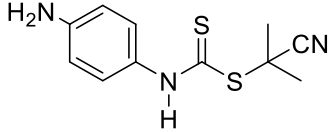
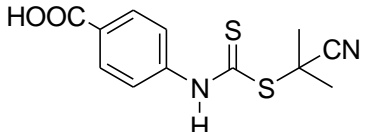
R. Características de los agentes RAFT (3a-3e) para realizar la polimerización

En la tabla 26 se muestra información relevante sobre los compuestos que se sintetizaron (3a-3e) para realizar la polimerización vía RAFT. Es importante mencionar que los compuestos que se sintetizaron no han sido utilizados para polimerizar, es por ello que, con base a lo reportado en la literatura y a la estructura que presentan los compuestos, sólo se puede hacer una aproximación al monómero que puede ser utilizado para realizar la polimerización. Se ha reportado en diferentes artículos que los ditiocarbamatos (XVII y XVIII, figura 6) usados como agentes RAFT son eficaces con estireno, acrilatos y acrilamidas pero no producen polímeros de polidispersidad estrecha con metilacrilatos. Además se logran altas conversiones (80-100%) dentro de un tiempo de reacción relativamente corto (6 h), cuando se utilizan los ditiocarbamatos (XVII y XVIII, figura 6).^[28]

Además se ha reportado que cuando se utilizan agentes RAFT que están coloridos, los polímeros sintetizados usando estos agentes RAFT también se colorean debido a la presencia del grupo tiocarbonilto (S=C-S-) derivado del agente RAFT que se encuentra unido al extremo de las cadenas poliméricas.^[28,33] Tomando en cuenta esta referencia es muy probable que al usar los agentes RAFT que se sintetizaron (3a-3e) en las reacciones de polimerización los polímeros sintetizados también presenten color, en la tabla 16 se describe el color que presenta cada agente RAFT que se sintetizó.

Cabe destacar la observación que se hizo de los agentes RAFT sintetizados (3a-3e), la cual es que todos ellos son sensibles al aire y por lo tanto hay que almacenarlos en atmósfera de nitrógeno y a temperaturas menores a los 4 °C, antes de usarlos en reacciones de polimerización. Esto debido a que, en la exposición al aire y a temperatura ambiente, se observó por medio de cromatografía en capa fina que los compuestos sintetizados (3a-3e) se degradan cuando se almacenaron en estado sólido y a temperatura ambiente.

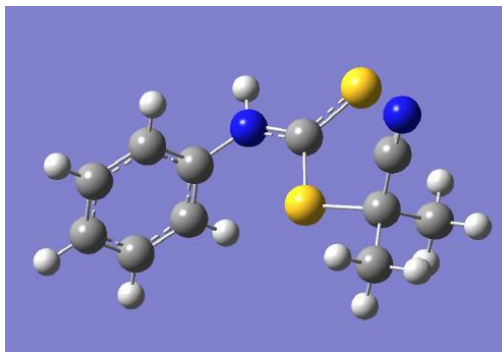
Tabla 26. Características específicas de los agentes RAFT para realizar la polimerización.

Agente RAFT	Disolventes en los que es soluble	Monómeros que se pueden utilizar para la polimerización	Apariencia física (Color)
 <p>3a</p>	DMSO Tolueno	Estireno Acrilatos Acrilamidas	Sólido rojo oscuro
 <p>3b</p>	DMSO Tolueno		Sólido amarillo
 <p>3c</p>	DMSO Tolueno		Sólido café
 <p>3d</p>	DMSO Tolueno		Sólido ligeramente amarillo
 <p>3e</p>	Parcialmente soluble en DMSO y tolueno		Sólido blanco

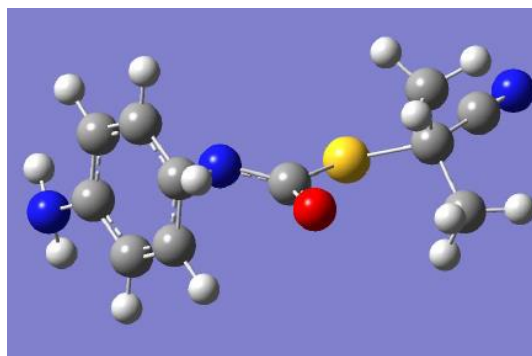
Cálculos teóricos

Gracias a la alumna Ariadne Samara López Álvarez, quien desarrolló un proyecto de la asignatura de Química Computacional (clave: 0088), de la Facultad de Química, UNAM, se pudieron estimar las distancias de enlace de los agentes RAFT que se sintetizaron (**3a**, **3d** y **3e**). Se realizó una Opt-Frec mediante el método DFT, B3LYP, 631-G (+, d, p), para cada una de las moléculas con diferentes grupos electroattractores: carboxilo y nitro, o bien un grupo electrodonador: amino; además del grupo tiocarbamato original, **3a**. Se compararon los enlaces C-S para saber cuál de todos es el más débil y por lo tanto el más eficiente para la polimerización RAFT. En la tabla 27 se encuentran las distancias de enlace para cada compuesto.

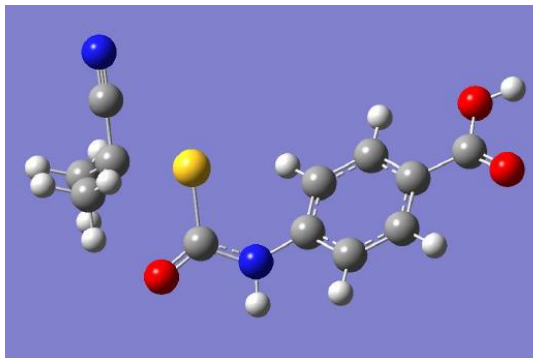
- ★ Tiocarbamato sin sustituir, agente RAFT **3a**; **distancia de enlace=1.8745 Å**



- ★ Tiocarbamato sustituido con el grupo amino (-NH₂) en la posición *para*, agente RAFT **3d**; **distancia de enlace=1.7800 Å**



- ★ Tiocarbamato sustituido con el grupo grupo carboxilo (-CO₂H) en la posición *para*, agente RAFT **3e**; **distancia de enlace=1.8890 Å**



- ★ Tiocarbamato sustituido con el grupo nitro (-NO₂) en la posición *para*; **distancia de enlace=1.8964 Å**

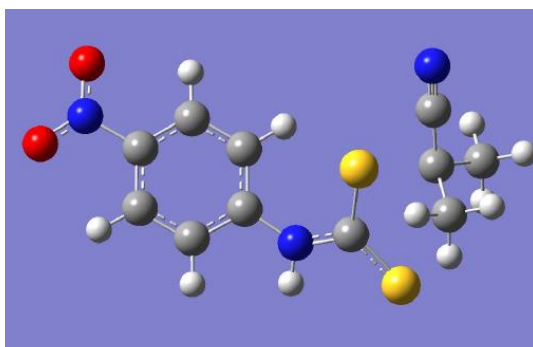


Tabla 27. Distancias de enlace C-S calculadas para los agentes RAFT: **3a**, **3b**, **3d** y **3e**.

Grupo sustituido en <i>para</i> en el fenilo	Distancia del enlace C-S (Å)
-H	1.8745
<i>p</i> -NH ₂	1.7800
<i>p</i> -CO ₂ H	1.8890
<i>p</i> -NO ₂	1.8964

Al hacer los cálculos de Opt-Frec para las moléculas se observó que las distancias del enlace C-S para los grupos electroattractores (nitro y carboxilo) separaron el grupo saliente de la molécula, esto debido a que el enlace C-S es demasiado débil.

Es conocido que la fuerza de enlace es inversamente proporcional a la longitud del mismo, por lo tanto, el enlace más débil es el del tiocarbamato **3b** con grupo el nitro (1.89647 Å) y el más fuerte es el del tiocarbamato **3c** con grupo amino (1.78000 Å).

Con base en los resultados teóricos de este trabajo se tiene que:

- ★ Para que se pueda lograr una eficiente polimerización RAFT, los mejores grupos sustituyentes tendrían que ser electroattractores.
- ★ Los cálculos teóricos sugieren que el agente RAFT **3b** (con sustituyente *p*-nitro) podría evitar que la reacción de polimerización RAFT se hiciera reversible ya que su enlace C-S es el de mayor longitud y por lo tanto es más débil y podría ser el más eficiente para rápida conversión del polímero.

Parte experimental

A. Reactivos y equipo

Los reactivos empleados: anilina, *o*-nitroanilina, *p*-toluidina, *p*-feniléndiamina, ácido *p*-aminobenzoico, disulfuro de carbono, yodo, yoduro de potasio y AIBN fueron marca Sigma Aldrich Chemical Company. Para el caso de la anilina primero se destiló a presión reducida antes de ser utilizada, los demás reactivos se emplearon sin algún tipo de tratamiento previo.

Los disolventes utilizados: éter, hexano, diclorometano y acetato de etilo fueron destilados antes de su uso. El tolueno utilizado como disolvente fue secado con sodio y benzofenona como indicador.

El seguimiento de las reacciones se realizó mediante cromatografía en capa fina utilizando placas cromatográficas de L x W: 5 cm x 10 cm, marca Sigma Aldrich Chemical Company, con indicador de fluorescencia 254 nm.

La purificación de los productos obtenidos se realizó por medio de cromatografía en columna, empleando como fase estacionaria (adsorbente) gel de sílice (malla 70-230) o alúmina neutra (malla 150), utilizando hexano como fase móvil o bien gradientes de elución hexano-acetato de etilo.

Los rendimientos fueron calculados por peso seco utilizando una balanza analítica Ohaus GA200.

Para la determinación de los puntos de fusión se empleó un aparato Fisher-Johns y no están corregidos.

Los espectros en el infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro de FTIR / FIR Spectrum 400 de Perkin-Elmer, utilizando la técnica de reflectancia totalmente atenuada ATR, el cual pertenece a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI-FQ).

Los experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C se llevaron a cabo en la USAII y se realizaron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 400 MHz modelo Unity INOVA marca Varian, los disolventes utilizados fueron DMSO y cloroformo deuterado, los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm) relativo al TMS (tetrametilsilano), usado como referencia interna.

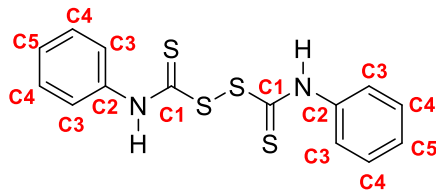
B. Desarrollo experimental

Síntesis de los compuestos disulfuros de bis (tiocarbonilos) (2a-2e)

En un matraz bola de 50 mL se adicionaron 50 mmol (1 equivalente) del derivado de anilina correspondiente en 2 mL de DMSO, se agregó una disolución de 6 mL de NaOH 20 N (1.2 equivalentes), gota a gota, y después se agregaron 7.5 mL de CS_2 (2.5 equivalentes), la mezcla se dejó agitando por 1 hora a temperatura ambiente. Después de 1 hora de reacción se agregaron 1 mol (1 equivalente) de I_2 a la mezcla de reacción. Después de 10 minutos se agregaron 1 mol (1 equivalente) de KI, la mezcla resultante se dejó bajo agitación durante 24 horas. Al finalizar el tiempo de reacción, se eliminó el disolvente mediante destilación a presión reducida; se adicionaron 25 mL de agua y la mezcla de reacción se aisló por medio de una extracción líquido-líquido con éter etílico (3 x 25 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio y se eliminó el éter por evaporación a presión reducida (rotavapor).

La purificación de los productos (**2a-2e**) se realizó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y una mezcla hexano-acetato de etilo como fase móvil. Los disulfuros fueron caracterizados por RMN de ^1H y ^{13}C .

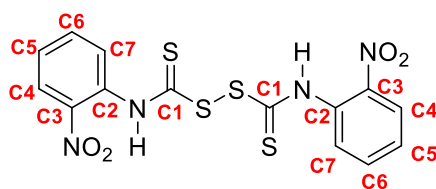
Nota: la numeración asignada a los compuestos corresponde con la nomenclatura para la descripción de la espectroscopia de RMN ^{13}C :



N,N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2a): sólido amarillo, P.f: 163 °C, P.M.: 264 g/mol. Rendimiento: 72 %.

Datos del espectro 1 de RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ (ppm)): 7.26 (t, 4H), 7.30 (tt, 4H), 7.43 (d, 2H), 8.10 (s, 2H, NH).

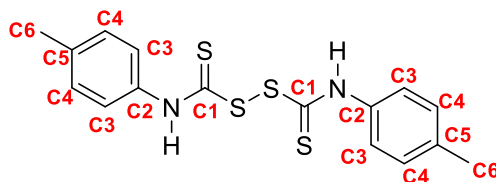
Datos del espectro 2 de RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, δ (ppm)): 125.2 (C5), 126.9 (C3), 129.5 (C4), 137.1 (C2), 179.8 (C1).



N,N'-di(orto-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2b): sólido naranja, P.f.: 197 °C, P.M.: 426 g/mol. Rendimiento: 35%.

Datos del espectro 3 de RMN ¹H (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 7.08 (td, 2H), 7.20 (td, 2H), 7.50 (dd, 2H), 7.97 (dd, 2H), 12.50 (s, 2H, NH).

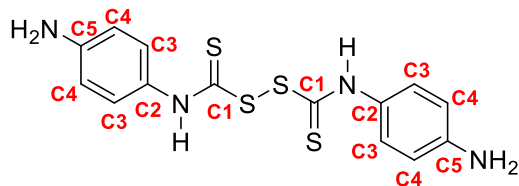
Datos del espectro 4 de RMN ¹³C (DMSO, 100 MHz, δ (ppm)): 113.1 (C4), 123.2 (C5), 124.8 (C7), 132.0 (C6), 149.4 (C2), 152.6 (C3), 154.7 (C1).



N,N'-di(para-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c): solido ligeramente café, P.f: 54%, P.M.: 364 g/mol. Rendimiento: 54 %.

Datos del espectro 5 de RMN ^1H (DMSO, 300 MHz, δ (ppm)): 2.35 (s, 6H, CH_3), 7.18 (d, 4H), 7.24 (d, 4H), 7.75 (s, 2H, NH).

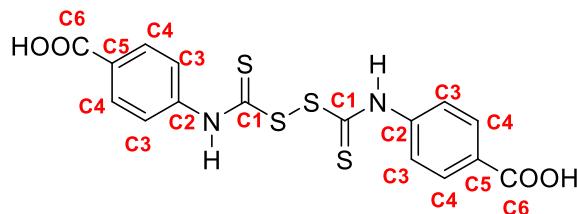
Datos del espectro 6 de RMN ^{13}C (DMSO, 100 MHz, δ (ppm)): 24.1 (C6), 124.4 (C3), 129.3 (C4), 134.1 (C5), 137.3 (C2), 180.1 (C1).



N,N'-di(*para*-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d): sólido amarillo tenue, P.f.: 265 °C, P.M.: 366 g/mol. Rendimiento: 90%.

Datos del espectro 7 de RMN ^1H (DMSO, 400 MHz, δ (ppm)): 3.4 (s, 4H, $-\text{NH}_2$), 7.10 (d, 4H), 7.30 (d, 4H), 12.60 (s, 2H, NH).

Datos del espectro 8 de RMN ^{13}C (DMSO, 100 MHz, δ (ppm)): 130.8 (C5), 110.0 (C4), 122.6 (C3), 132.7 (C2), 168.8 (C1).



N,N'-di(*para*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e): sólido blanco ligeramente amarillo, P.f.: 280 °C, P.M.: 424 g/mol. Rendimiento: 43%.

Datos del espectro 9 de RMN ^1H (DMSO, 60 MHz, δ (ppm)): 7.60 (d, 4H), 7.90 (d, 4H), 10.30 (s, 2H, NH), 12.70 (s, 2H, $-\text{COOH}$).

Datos del espectro 10 de RMN ^{13}C (DMSO, 100 MHz, δ (ppm)): 112.9 (C3), 117.7 (C5), 131.7 (C4), 153.7 (C2), 168.3 (C6), 180.6 (C1).

Síntesis de compuestos tiocarbamatos vía reacción de disulfuros de bis (tiocarbonilo) con un azo compuesto

En un matraz de fondo redondo de 50 mL de dos bocas se colocaron 1 g del correspondiente disulfuro de bis (tiocarbonilo) (**2a-2e**) en 20 mL de tolueno seco, se eliminó el oxígeno por medio de una corriente de argón sobre la disolución del tolueno con el disulfuro durante 30 minutos, calentando a 70-75 °C. Una vez que se eliminó el oxígeno, el sistema se calentó a 70 °C, figura 33. Después de ese tiempo se agregaron 1.5 equivalentes del AIBN, todo bajo atmosfera de argón, se dejó 24 horas con agitación y manteniendo la temperatura de 70 °C. Al término del tiempo de reacción se eliminó el disolvente mediante destilación a presión reducida.

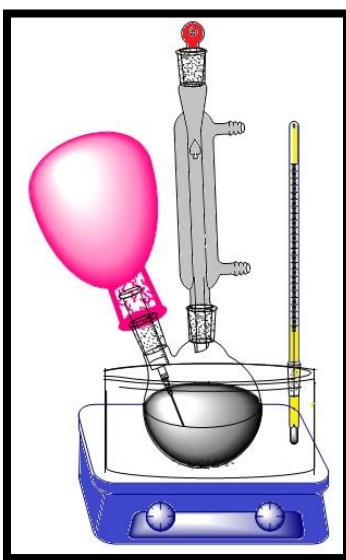
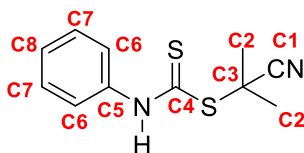


Figura 33. Equipo bajo el cual se eliminó el oxígeno.

En el caso de los productos agentes de transferencia RAFT: **3a**, **3b**, **3c**, **3d** y **3e** fue necesario purificar mediante cromatografía en columna con una fase estacionaria de alúmina neutra (malla 150) utilizando hexano como fase móvil o bien gradientes de elución hexano-acetato de etilo.

Los tiocarbamatos (agentes RAFT: **3a**, **3b**, **3c**, **3d** y **3e**) fueron caracterizados mediante espectroscopia de IR y RMN de ^1H y ^{13}C .

Nota: la numeración asignada a los compuestos corresponde con la nomenclatura para la descripción de la espectroscopia de RMN de ^{13}C .

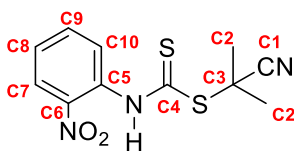


N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a): sólido rojo oscuro, P.F: 120°C, P.M.: 236.1 g/mol. Rendimiento: 72%.

Datos del espectro 11 RMN ^1H : (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 1.50 (s, 6H), 6.80 (t, 2H), 7.07 (dd, 1H), 7.15 (dd, 2H), 8.38 (s, NH).

Datos del espectro 12 RMN ^{13}C : (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 22.1 (C3), 41.5 (C2), 119.8 (C1), 121.2 (C8), 124.5 (C7), 129.0 (C6), 145.5 (C5), 179.7 (C4).

Datos del espectro 13 de IR (reflectancia atenuada ATR) ν (cm^{-1}): 3360, 3256 (N-H); 3126, 3060, 3021 (=C-H, Ar-H); 2230 (-C \equiv N); 1639 (C=C); 1252 (C=S).



N-(orto-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3b): sólido amarillo, P.F: 147°C, P.M.: 281.1 g/mol. Rendimiento: 52%.

Datos del espectro 14 de RMN ^1H : (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 1.82 (s, 6H), 6.59 (ddd, 1H), 7.24 (ddd, 1H), 7.52 (dd, 1H), 7.96 (dd, 1H), 12.0 (s, 1H).

Datos del espectro 15 de RMN ^{13}C : (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 29.0 (C3), 31.9 (C2), 113.2 (C7), 118.2 (C1), 123.1 (C8), 124.8 (C10), 131.5 (C9), 152.4 (C6), 149.3 (C5), 154.4 (C4).

Datos del espectro 16 de IR (reflectancia atenuada ATR) ν (cm^{-1}): 3395 (N-H); 3114, 3072, 3060 (=C-H, Ar-H); 2980 (CH_3); 2225 ($-\text{C}\equiv\text{N}$); 1680 (C=C); 1273 (C=S); 1607 (NO_2); 1483 (O=N-O); 1362 (O=N-O).

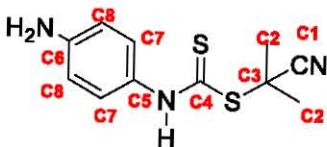


N-(*para*-toluyl)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c): sólido café, P.F: 167°C, P.M.: 238.1 g/mol. Rendimiento: 69%.

Datos del espectro 17 de RMN ^1H : (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 2.29 (s, 3H), 2.51 (s, 6H), 7.14 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 9.59 (s, NH).

Datos del espectro 18 de RMN ^{13}C : (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 21.0 (C3), 24.1 (C9), 36.5 (C2), 119.9 (C1), 124.4 (C6), 129.3 (C7), 134.1 (C8), 137.3 (C5), 180.1 (C4).

Datos del espectro 19 de IR (reflectancia atenuada ATR) ν (cm^{-1}): 3314,3256 (N-H); 3185, 3060, 3021 (=C-H, Ar-H); 2961 (CH_3); 2235 ($-\text{C}\equiv\text{N}$); 1644 (C=C); 1257 (C=S).

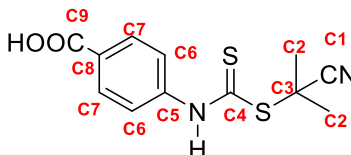


N-(*para*-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d): sólido ligeramente amarillo, P.F: 220°C, P.M.: 251.1 g/mol. Rendimiento: 68%.

Datos del espectro 20 de RMN ^1H : (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 2.06 (s, 6H), 3.36 (s, 2H, NH), 7.11 (d, 2H), 7.27 (d, 2H), 12.49 (s, NH).

Datos del espectro 21 de RMN ^{13}C : (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 21.5 (C3), 36.8 (C2), 109.9 (C8), 120.0 (C1), 122.7 (C7), 144.5 (C6), 132.7 (C5), 168.5 (C4).

Datos del espectro 22 de IR (reflectancia atenuada ATR) ν (cm^{-1}): 3256, 3150 (N-H); 3073, 2960 (=C-H, Ar-H); 2445 (-C \equiv N); 1703 (C=C); 1266 (C=S).



N-(*para*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e): sólido blanco, P.F: 190°C, P.M.: 280.1 g/mol. Rendimiento: 49%.

Datos del espectro 23 de RMN ^1H : (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 1.65 (s, 6H), 7.31 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 10.33 (s, NH), 12.74 (s, COOH).

Datos del espectro 24 de RMN ^{13}C : (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 22.2 (C3), 42.8 (C2), 120.6 (C1), 129.0 (C7), 129.1 (C6), 129.8 (C8), 137.1 (C5), 168.8 (C9), 180.6 (C4).

Datos del espectro 25 de IR (reflectancia atenuada ATR) ν (cm^{-1}): 3349 (N-H); 3066 (-COOH); 2670, 2551 (=C-H, Ar-H); 2840 (CH $_3$); 2102 (-C \equiv N); 1677 (C=O); 1592 (C=C); 1258 (C=S).

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, se puede concluir:

- Se corroboró la hipótesis planteada, ya que mediante derivados de anilina, disulfuro de carbono y yodo como agente oxidante se pueden obtener disulfuros de bis(tiocarbonilos) que son útiles como precursores para la síntesis de diferentes agentes RAFT.
- Se estableció que para la formación de los agentes RAFT o compuestos tiocarbamato la reacción debe llevarse a cabo con 1.5 equivalentes de AIBN y 24 horas de reacción, además de que el tolueno debe estar seco y bajo atmósfera inerte, ya que la presencia de humedad y de oxígeno, disminuye el rendimiento de la reacción o en algunos casos ésta no se lleva a cabo.
- Se lograron establecer las condiciones de reacción óptimas para sintetizar los disulfuros de bis(tiocarbonilos), caracterizándolos mediante las técnicas espectroscópicas ya mencionadas.
- Se comprobó que la presencia de grupos electrodonadores unidos a la amina aromática mejora el rendimiento en la reacción de la síntesis de agentes RAFT, mientras que grupos electroattractores disminuyen el rendimiento.
- Los compuestos tiocarbamatos podrán ser probados para realizar polimerizaciones en disolución acuosa, medios ácidos ó medios básicos. No se realizaron las reacciones de polimerización vía RAFT utilizando los compuestos que se sintetizaron, los cuales parecen ser viables para obtener polímeros en medios acuosos.
- De acuerdo a los cálculos realizados la longitud de enlace C-S es mayor para el compuesto tiocarbamato **3b**, por lo tanto se espera que este grupo sea el más eficaz al realizar la polimerización RAFT.

Bibliografía

- [1]. Areizaga J.; Milagros Cortázar M.; Elorza M. J.; Iruin J. J.; Polímeros. Editorial Síntesis, **1995**.
- [2]. Billmeyer F. W.; Ciencia de los polímeros. Editorial Reverte, S.A., **1975**.
- [3]. Odian G.; Principles of polymerization; Cuarta edición. Editorial Wiley Interscience, **2004**.
- [4]. Alexadrova L.; Materiales Avanzados, Polímeros, un mundo aparte; Instituto de Investigaciones en Materiales; año 01, Agosto **2003**.
- [5]. Sansaloni C. J.; Montañés M. T.; Zaragoza C. J.; Polímeros sintéticos plásticos, fibras y elastómeros; Editorial Universidad Politécnica de Valencia; Departamento de ingeniería química y nuclear, **1996**.
- [6]. Jaramillo S. G.; Modelamiento de cinética y evolución de pesos moleculares en producción de poliuretanos no-lineales; Tesis de licenciatura **2001**; Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.
- [7]. Vela V.; Álvarez B. S.; Zaragoza C. J. L.; Ciencia y tecnología de polímeros. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de ingeniería química y nuclear, **2006**.
- [8]. Walter E.; Química y tecnología de los plásticos. Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., México, **2003**.
- [9]. Carraher, C. E.; Seymour, R. B. Introducción a la Química de los polímeros. Editorial Reverté S.A., Barcelona, España, **1995**, 160, 163, 321.
- [10]. Fossey, J.; Lefort D.; Sorba J. Free Radicals in Organic Chemistry. Editorial John Wiley & Sons, **1995**.
- [11]. Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. H. Toward living radical polymerization. *Accounts of Chemical Research*, **2008**, 41(9), 1133–1142.
- [12]. Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. H. Living radical polymerization by the raft process-a first update. *Journal of Chemistry*, **2006** 59,669-692.

- [13]. Moad G.; The emergence of raft polymerization. *Journal of Chemistry*, **2006**, 59, 661-662.
- [14]. Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. H.; Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer*, **2008**, 49, 1079-1131.
- [15]. Vana P.; Quinn J.; Davis T. P.; Barner-Kowollik C.; Recent advances in the kinetics of reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization. *Journal of Chemistry*, **2002**, 55, 425-431.
- [16]. Grande C. D.; Zuluaga F. Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT: una revisión del mecanismo y el alcance de la técnica, *Revista iberoamericana de polímeros*, **2010**, 11, 339-359.
- [17]. Lott J. Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) polymerization in Grafting Polymer Chains from TiO₂ Nanoparticles; *Polymer*, **2005**, 46, 3515-3521.
- [18]. Gheorghe A.; Quiclet-Sire B.; Vila X.; Zard S. Synthesis of 3-Arylpiperidines by a Radical 1,4-Aryl Migration. *Org. Lett.*, **2005**, 7 (8), 1653–1656.
- [19]. Thang S. H.; Chiefari J.; Mayadunne R. T. A.; Rizzardo E.; “Living” free radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer (the RAFT process). *Polymer International*, **2001**, 49, 993-1001.
- [20]. Luo Y.; Liu X.; Reversible addition-fragmentation transfer (RAFT) copolymerization of methyl methacrylate and styrene in mini emulsion. *Polymer*, **2004**, 46, 3515-3521.
- [21]. Alberti A.; Benaglia M.; Laus M.; Sparnacci K.; A New Facile Synthesis of Tertiary Dithioesters. *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67, 7911-7914.
- [22]. Azizi N.; Gholibeglo E.; A highly efficient synthesis of dithiocarbamates in green reaction media. *The Royal Society of Chemistry*, **2012**, 2, 7413–7416.

- [23]. Bardajee G.; Samareh H. A.; Sadraei S.; Taimoory S.; OH-/Silica-Mediated One-Pot Synthesis of Dithiocarbamates Under Solvent-Free Conditions. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2012**, 187:7, 871-878.
- [24]. Guerrero-Sanchez, C.; Keddie D. J.; Moad G.; Rizzardo E.; Thang H. S. Switchable Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization in Aqueous Solution, N,N-Dimethylacrylamide *Macromolecules*, **2011**, 44, 6738-6745.
- [25]. Benaglia M.; Chiefari J.; Chong Y. K.; Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. H.; Universal (Switchable) RAFT Agents. *Journal of American Chemical Society*, **2009**, 131, 6914–6915.
- [26]. Chang C.; Yang K.; Guo J.; Huang L.; Wang L.; Lee G.; Peng S.; Insertion Reactions of Carbon Disulfide into Mg-C and Mg-N Bonds: Syntheses and Structural Determinations of $Mg(S_2CY)_2(THF)_n$ ($Y=NEt_2, NiPr_2, iPr, Ph$) and $BrMg(S_2CZ)(THF)_3$ ($Z=Ph, iPr$). *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2003**, 50, 965-971.
- [27]. Chen M.; Moad G.; Rizzardo E. Thiocarbonylthio End Group Removal from RAFT-Synthesized Polymers by a Radical-Induced Process. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2009**, 47, 6704–6714.
- [28]. Moad G.; Chong Y. K.; Postma A.; Rizzardo E.; Thang S. H.; Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups. *Polymer*, **2005**, 46, 8458–8468.
- [29]. Chiefari J.; Chong y. K.; Ercole F.; Krstina J.; Jeffery J.; Le T. P.; Mayadunne R. Meijs G. F.; Moad C. L.; Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. T.; Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules*, **1998**, 31, 5559-5562.
- [30]. Hawthorne D.; Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. H.; Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT):

Direct ESR Observation of Intermediate Radicals. *Macromolecules*, **1999**, 32, 5457-5459.

[31]. Chong Y. K.; Kristina J.; Tam P. T.; Moad G.; Postma A.; Rizzardo E.; Thang S.; Thiocarbonylthio Compounds [S=C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R) *Macromolecules*, **2003**, 36, 2256-2272.

[32]. Dedeoglu B.; Ugur I.; Degirmenci I.; Aviyente V.; Barçın B.; Çaylı G.; Acar H.; First RAFT polymerization of captodative 2-acetamidoacrylic acid (AAA) monomer: An experimental and theoretical study. *Polymer*, **2013**, 54, 5122-5132.

[33]. Jana S.; Parthiban A.; Chai C. Narrow Disperse Polymers Using Amine Functionalized Dithiobenzoate RAFT Agent and Easy Removal of Thiocarbonyl End Group from the Resultant Polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 1494–1502.

[34]. Keddie D.; Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. H.; RAFT Agent Design and Synthesis. *Macromolecules*, **2012**, 45, 5321–5342.

[35]. Moad G.; Rizzardo E.; Chiefari J. Roshan T. A.; Mayadunne; Moad C. ; Almar P.; Skidmore M.; Thang S.; Thiocarbonylthio Compounds (S=C(Z)S-R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z. *Macromolecules*, **2003**, 36, 2273-2283.

[36]. Li Y.; Zhoua W.; Yang H.; Wang X. Grafting of molecularly imprinted polymers from the surface of silica gel particles via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: A selective sorbent for theophylline. *Talanta*, **2009**, 79, 141–145.

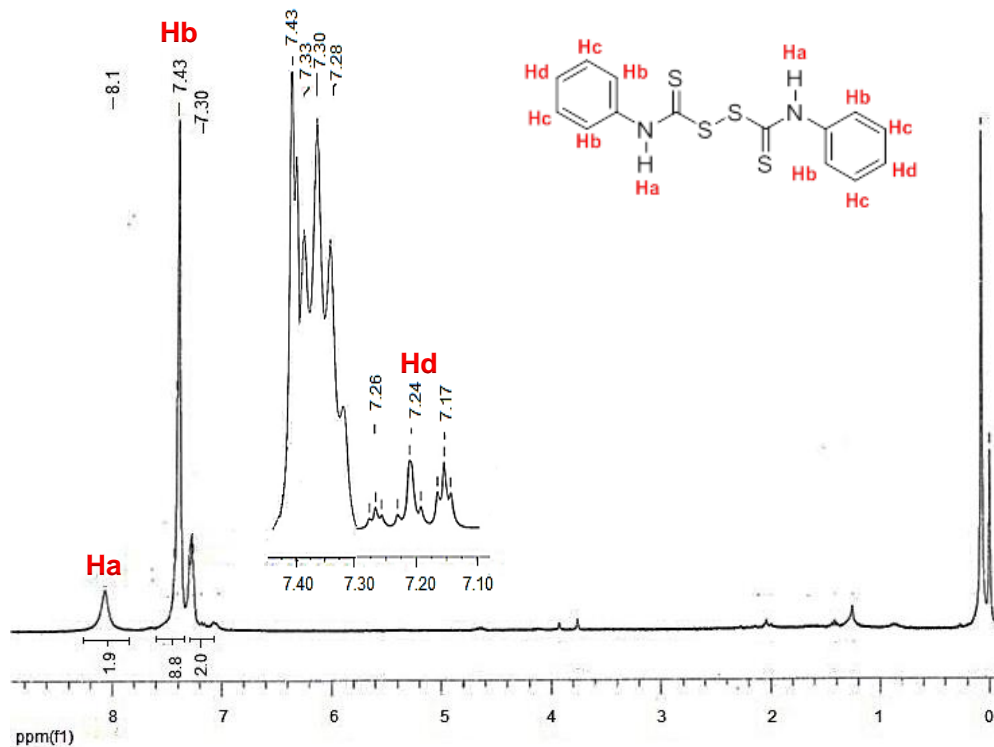
[37]. Liao W.; Bonduelle C.; Brochet M.; Lecommandoux S.; Kasko M. A.; Synthesis, Characterization, and Biological Interaction of Glyconanoparticles with Controlled Branching. *Biomacromolecules*, **2015**, 16, 284–294.

- [38]. Lowea A. B.; McCormick C. L.; Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media, *Progress in Polymer Science*, **2007**, 32, 283–351.
- [39]. Matyjaszewski, K.; Davis, T. P.; Handbook of Radical Polymerization, Wiley-Interscience, **2012**.
- [40]. Milovanović M. B.; Avramović M.; Katsikas L.; Popović I. G.; Simplification of the synthesis of the reversible addition–fragmentation chain transfer agent 2-(2-cyanopropyl)-dithiobenzoate. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **2010**, 75 (12), 1711–1719.
- [41]. Moad G.; Chiefari J.; Chong Y. K.; Mayadunne R.; Postma A.; Rizzardo E.; Thang S.; Living free radical polymerization with reversible addition – fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polymer International*, **2000**, 49, 993-1001.
- [42]. Moad G.; Rizzardo E.; Thang S. H.; Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer*, **2008**, 49, 1079-1131.
- [43]. Rodriguez-Emmenegger C.; Bernhard V. K. J.; Schmidt Z. S.; Vladimir S.; Alles A.; Brynda E.; Barner-Kowollik C. Low Temperature Aqueous Living/Controlled (RAFT) Polymerization of Carboxybetaine Methacrylamide up to High Molecular Weights. *Macromolecules*, **2011**, 32, 958–965.
- [44]. Roth O. J.; Wiss K.; Zentel R.; Theato P. Synthesis of Reactive Telechelic Polymers Based on Pentafluorophenyl Esters. *Macromolecules*, **2008**, 41, 8513-8519.
- [45]. Song J.; Winnik M. A. Monodisperse, Micron-Sized Reactive Low Molar Mass Polymer Microspheres by Two-Stage Living Radical Dispersion Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, **2006**, 39, 8318-8325.

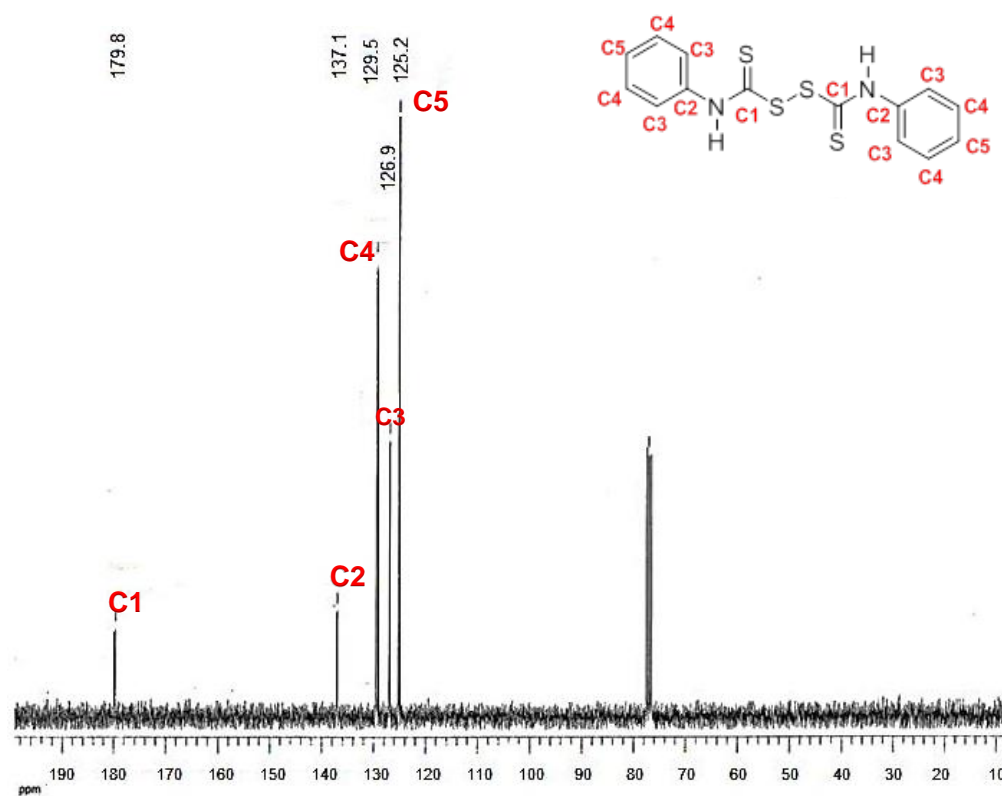
- [46]. Puttick S.; Davis A. L.; Butler K.; Irvine D.; Licence P.; Thurecht K. The influence of domain segregation in ionic liquids upon controlled polymerisation mechanisms: RAFT polymerization. *Polymer Chemistry*, **2013**, 4, 1337–1344.
- [47]. Kumar N.; Srinivas K.; A novel approach to the synthesis of aryldithiocarbamic acid esters with arylamines and CS₂ in aqueous media. *Advances in Applied Science Research*, **2014**, 5(3):349-355.
- [48]. Wang, A. R.; Zhu, S.; Modeling the reversible addition-fragmentation transfer polymerization process. *Journal of Polymer Science*, **2003**, 41, 1553-1566.
- [49]. Weber W. G.; McLeary J.B.; Sanderson D. R.; Facile preparation of bis(thiocarbonyl)disulfides via elimination, *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47, 4771–4774.
- [50]. Thang S. H.; Chong Y. K.; Mayadune R. T. A.; Moad G.; Rizzardo E.; A novel Synthesis of Functional Dithioesters, dithiocarbamates, xanthates and trithiocarbonates. *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, 2435-2438.
- [51]. Onwudiwe D. C.; Arfin T.; Strydom C. A.; Kiek R. J.; Synthesis, spectroscopic characterization and behavior of AC impedance spectroscopy of Cd(II) bis(N-para-methylphenyl dithiocarbamate). *Electrochimica Acta*, **2013**, 19– 25.
- [52]. Sudalai A.; Kanagasabapathy S.; Benicewicz B. Phosphorus Pentasulfide: A Mild and Versatile Catalyst/Reagent for the Preparation of Dithiocarboxylic Esters. *Org. Lett.* **2000**, 2 (20), 3213- 3216.
- [53]. Wood M.; Duncalf D.; Rannard S.; Perrier S.; Selective One-Pot Synthesis of Trithiocarbonates, Xanthates, and Dithiocarbamates for Use in RAFT/MADIX Living Radical Polymerizations. *Org. Lett.*, **2006**, 8, 553–556.
- [54]. McCormick C.; Lowe A.; Aqueous RAFT polymerization: recent developments in synthesis of functional water-soluble (co)polymers with controlled structures. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 37(5), 312-325.

Apéndice

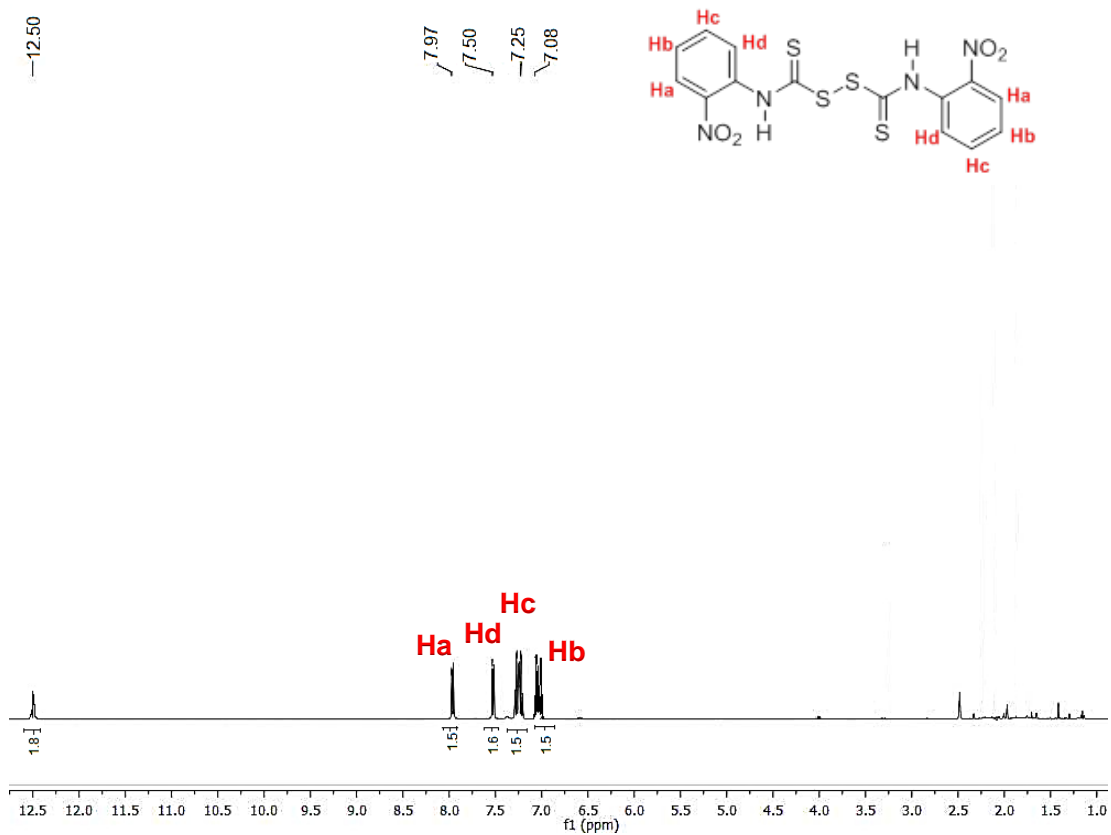
Espectro 1. RMN de ^1H para N,N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2a**).



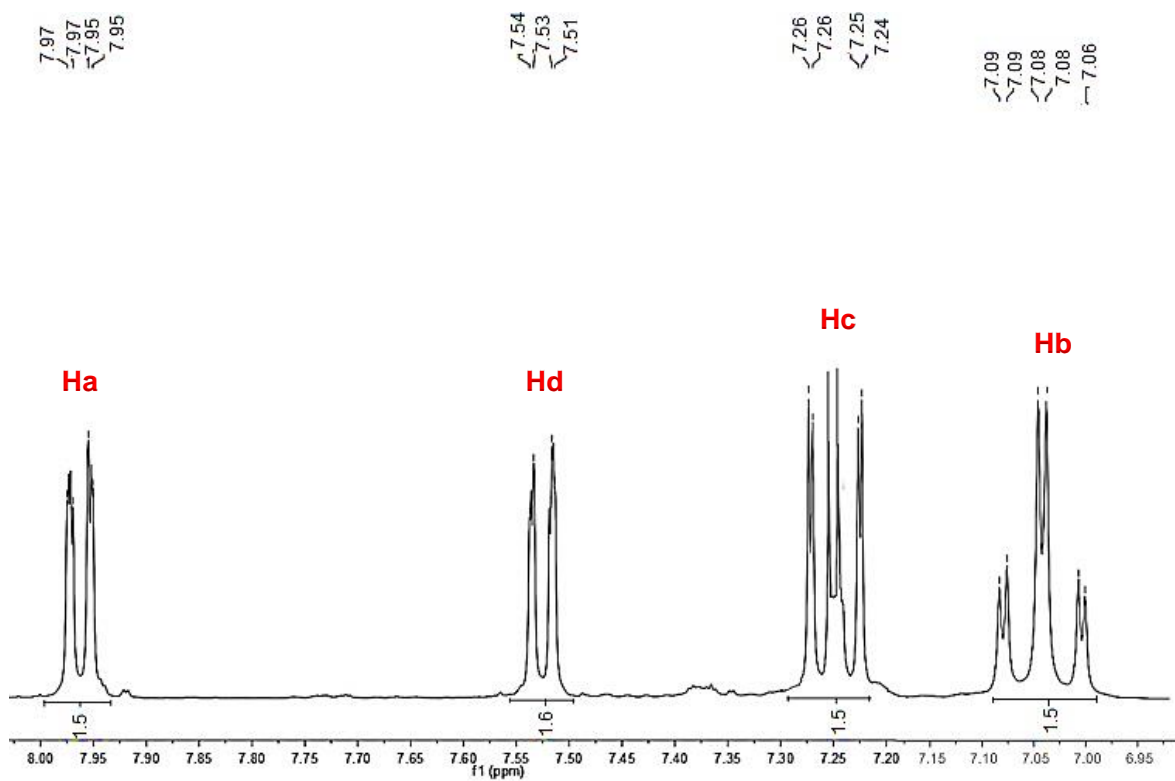
Espectro 2. RMN de ^{13}C para N,N'-difenil-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2a**).



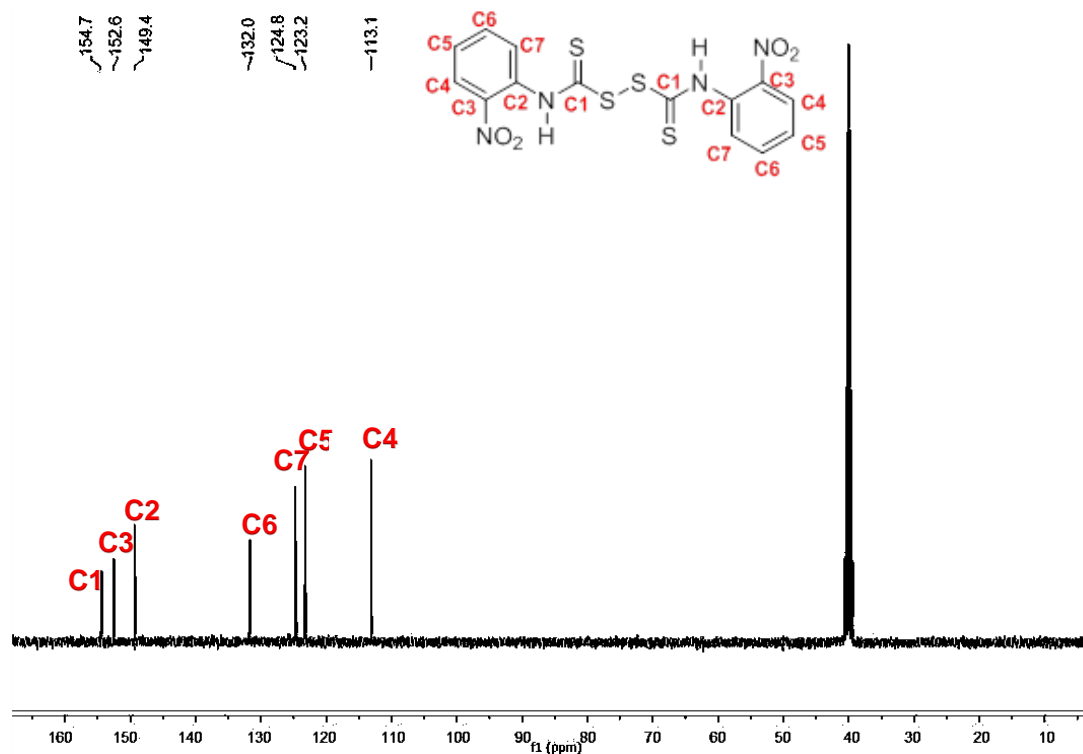
Espectro 3. RMN de ^1H para N,N'-di(o-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2b**).



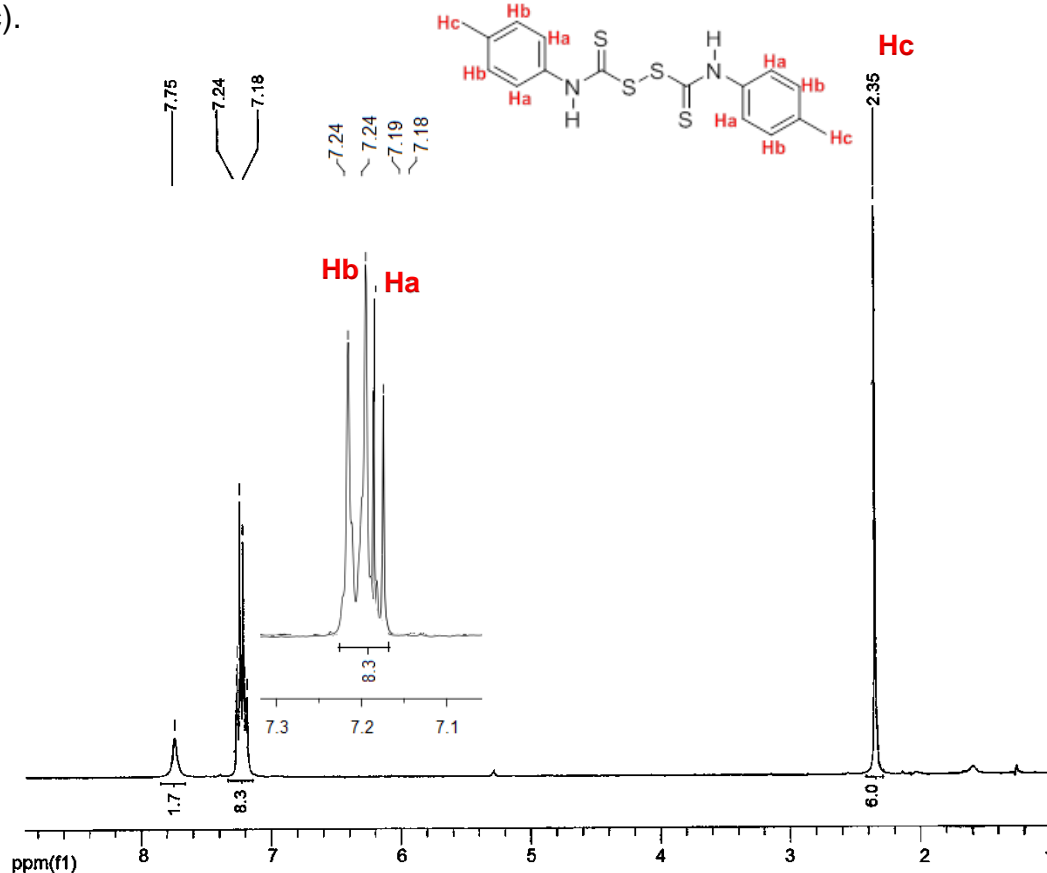
Ampliación espectro 3, zona de protones aromáticos:



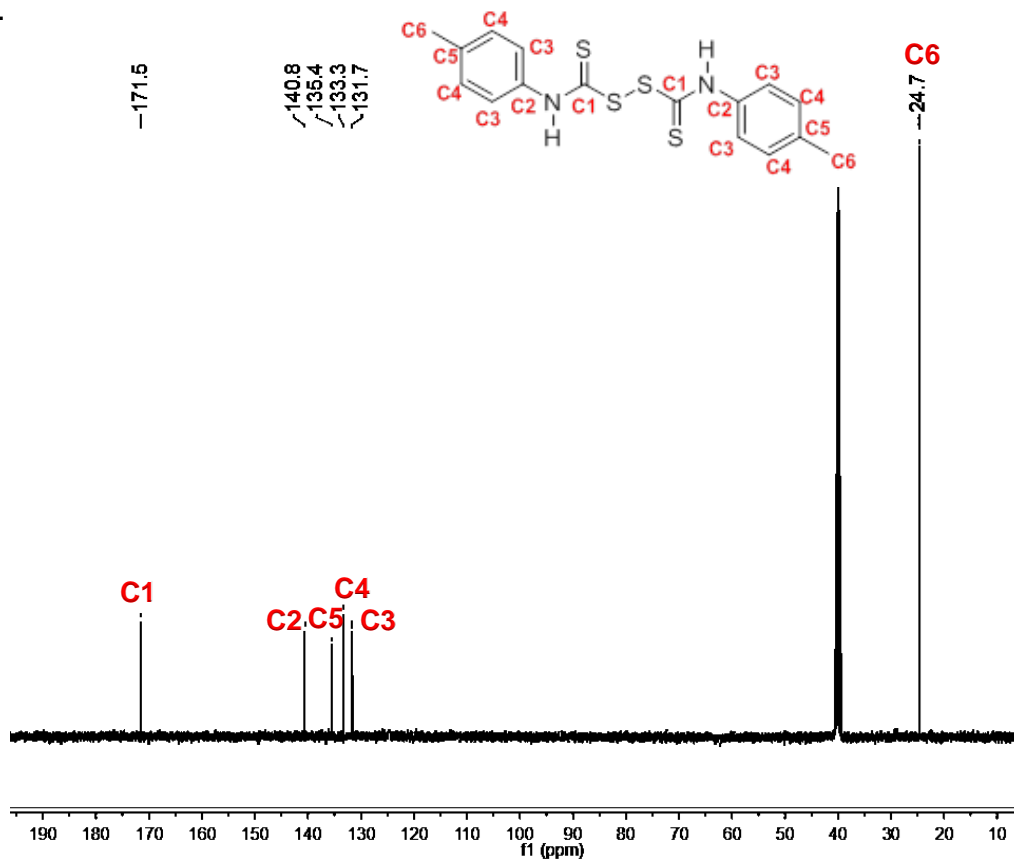
Espectro 4. RMN de ^{13}C para N,N'-di(o-nitrofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2b**).



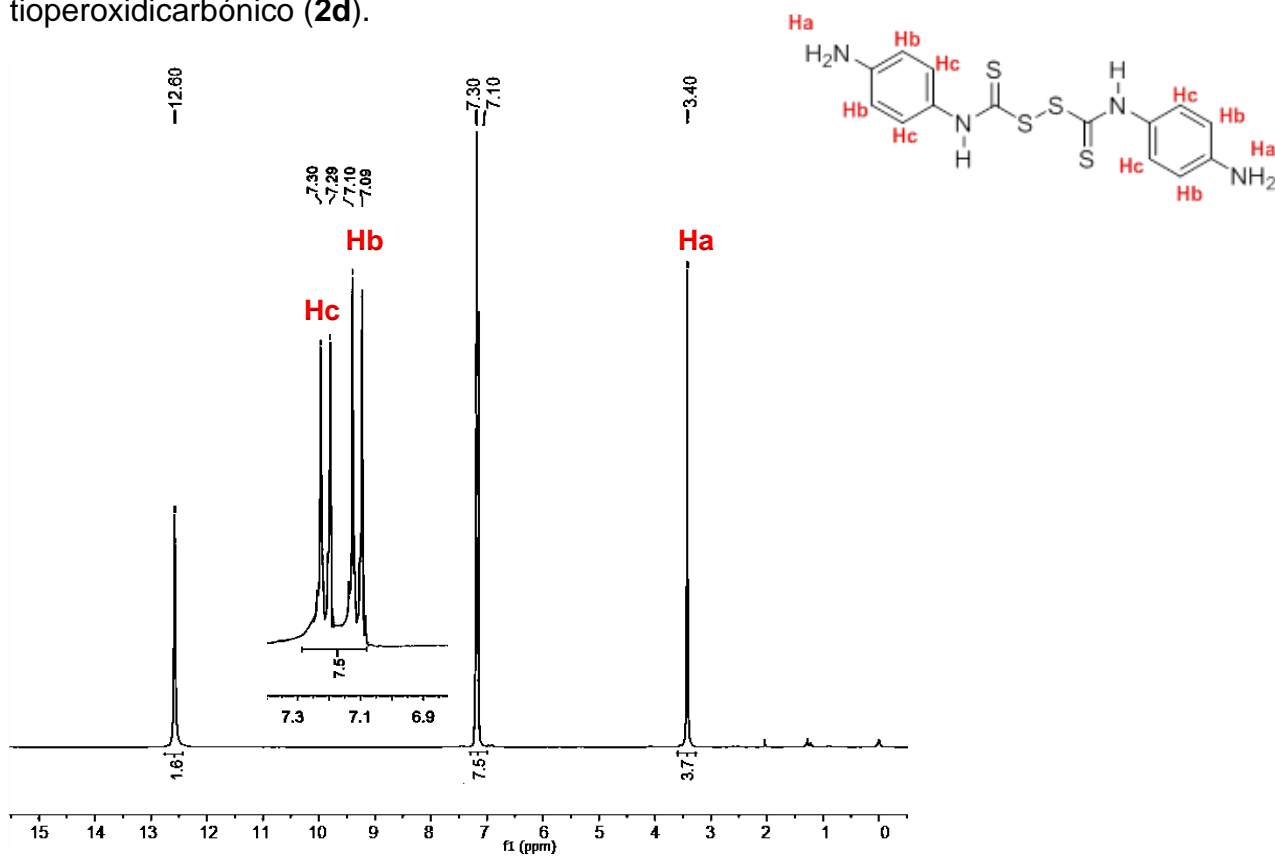
Espectro 5. RMN de ^1H para N,N'-di(p-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (**2c**).



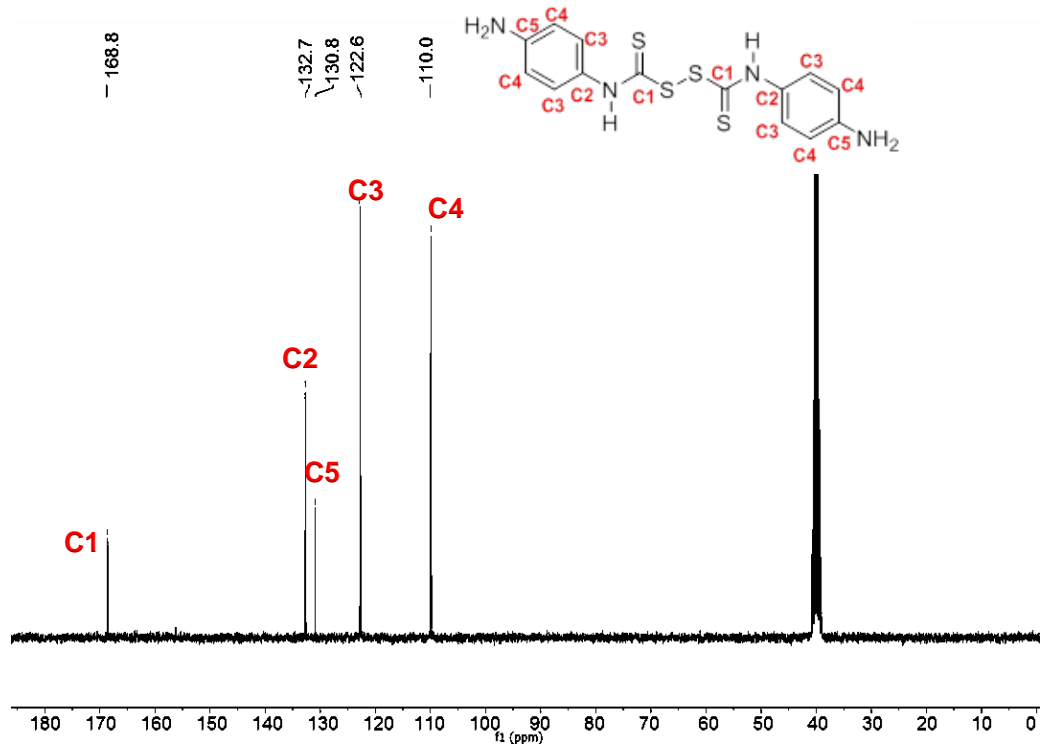
Espectro 6. RMN de ^{13}C para N,N'-di(*p*-toluil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2c).



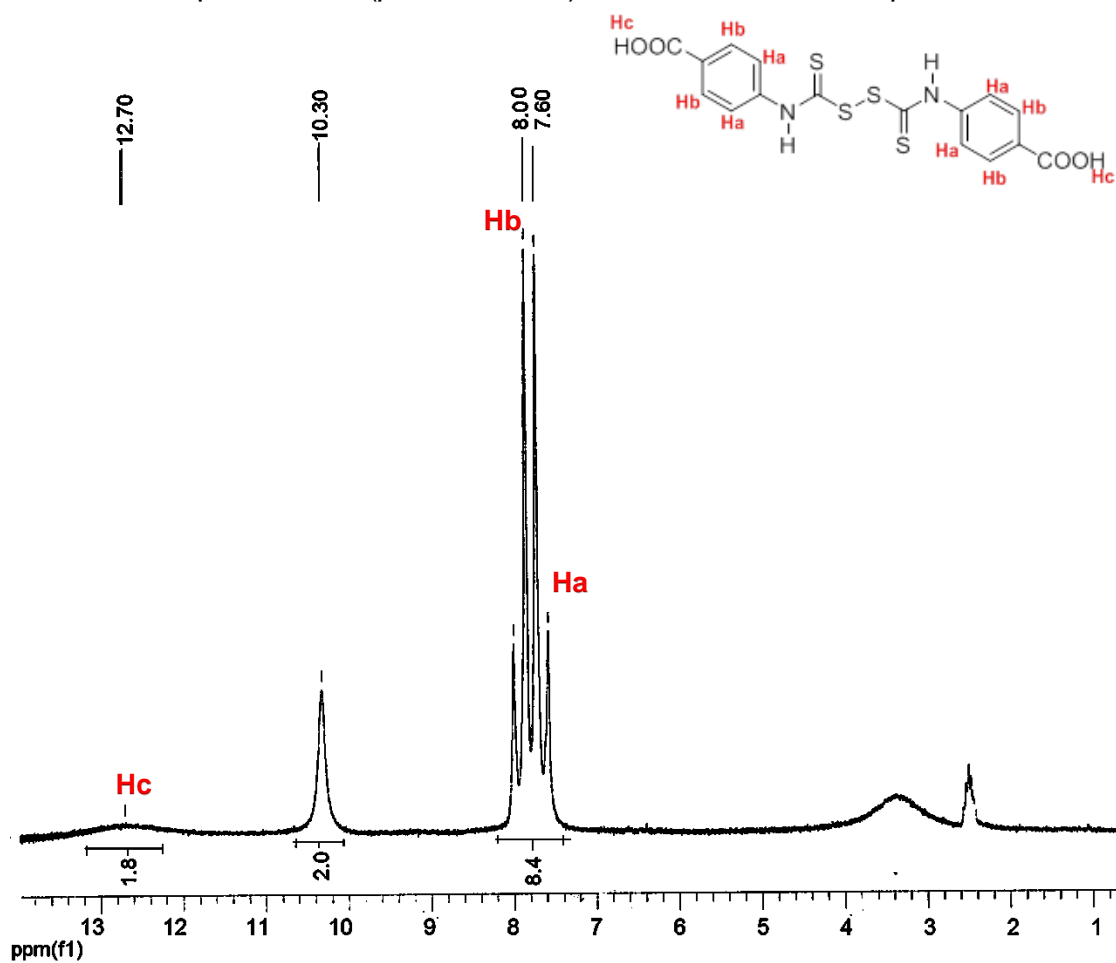
Espectro 7. RMN de ^1H para N,N'-di(*p*-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d).



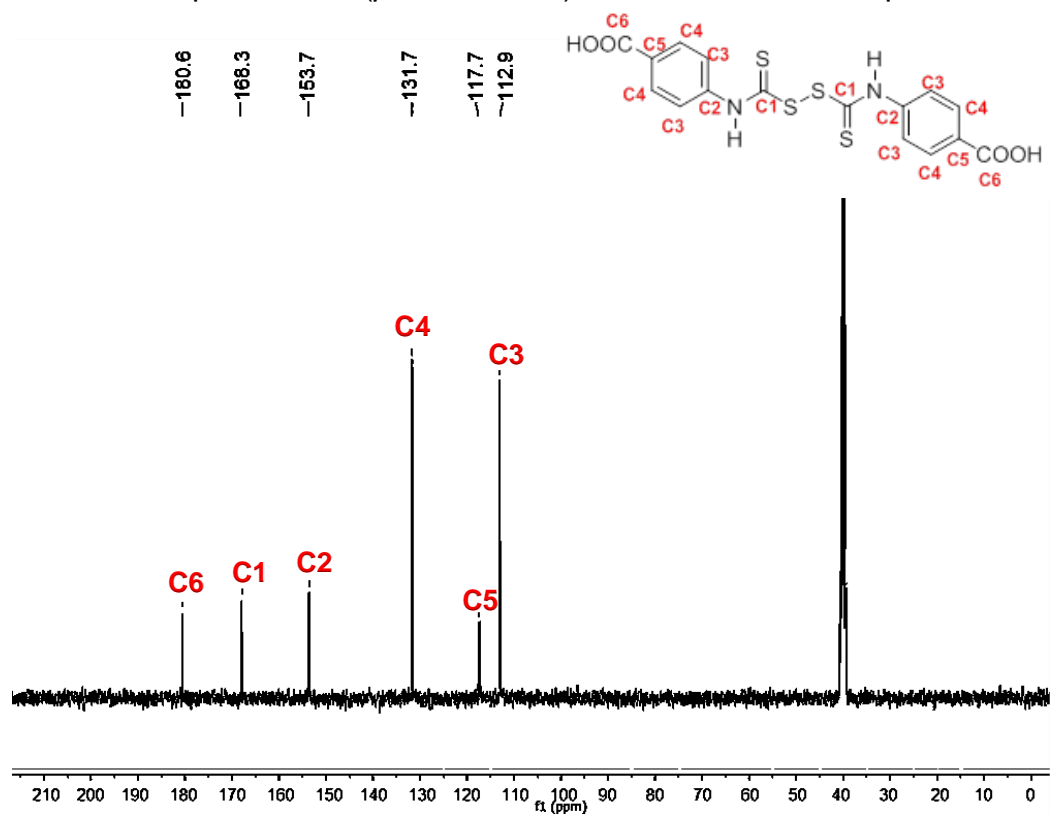
Espectro 8. RMN de ^{13}C para N,N'-di(*p*-aminofenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2d).



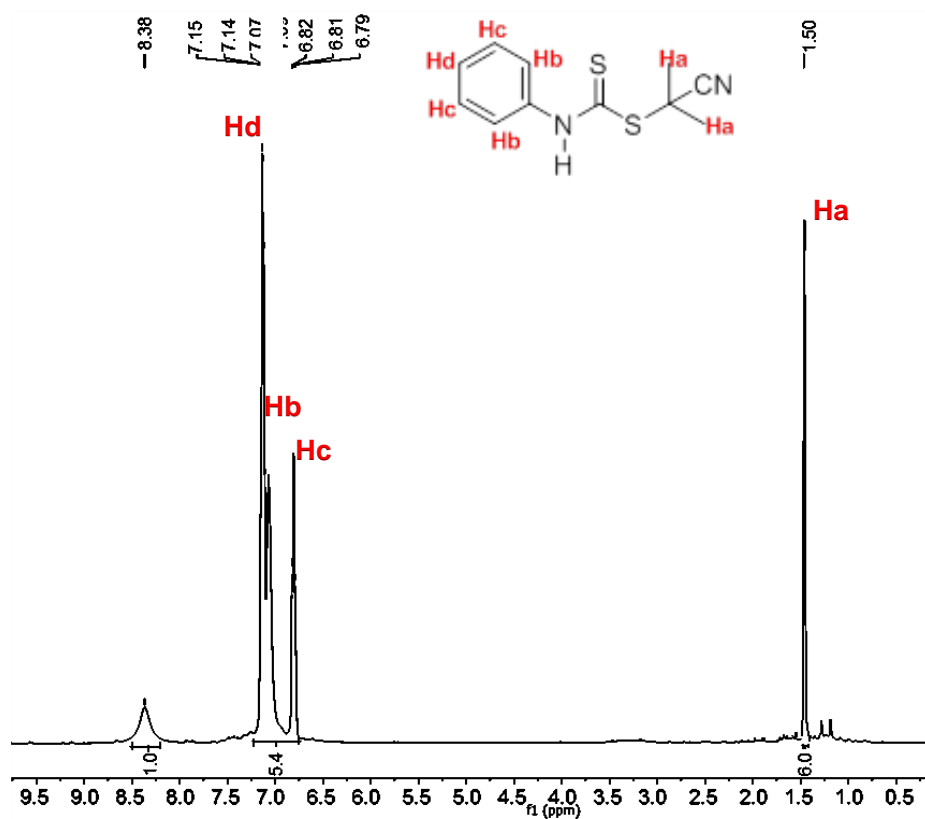
Espectro 9. RMN de ^1H para N,N'-di(*p*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e).



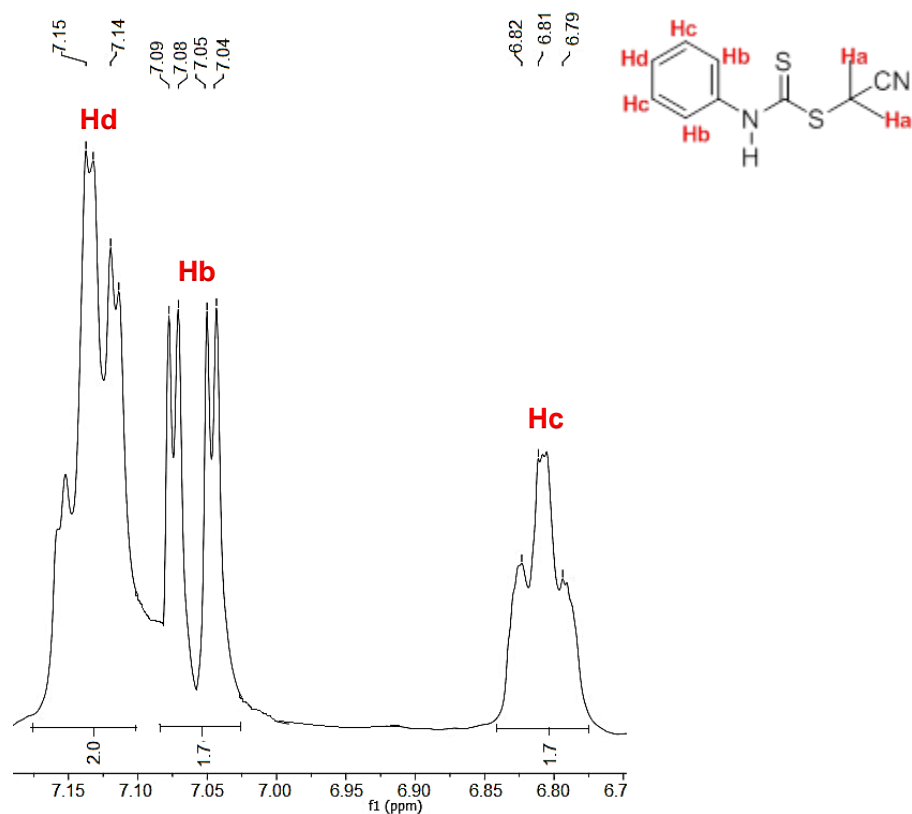
Espectro 10. RMN de ^{13}C para N,N'-di(*p*-carboxifenil)-tioamida del ácido tioperoxidicarbónico (2e).



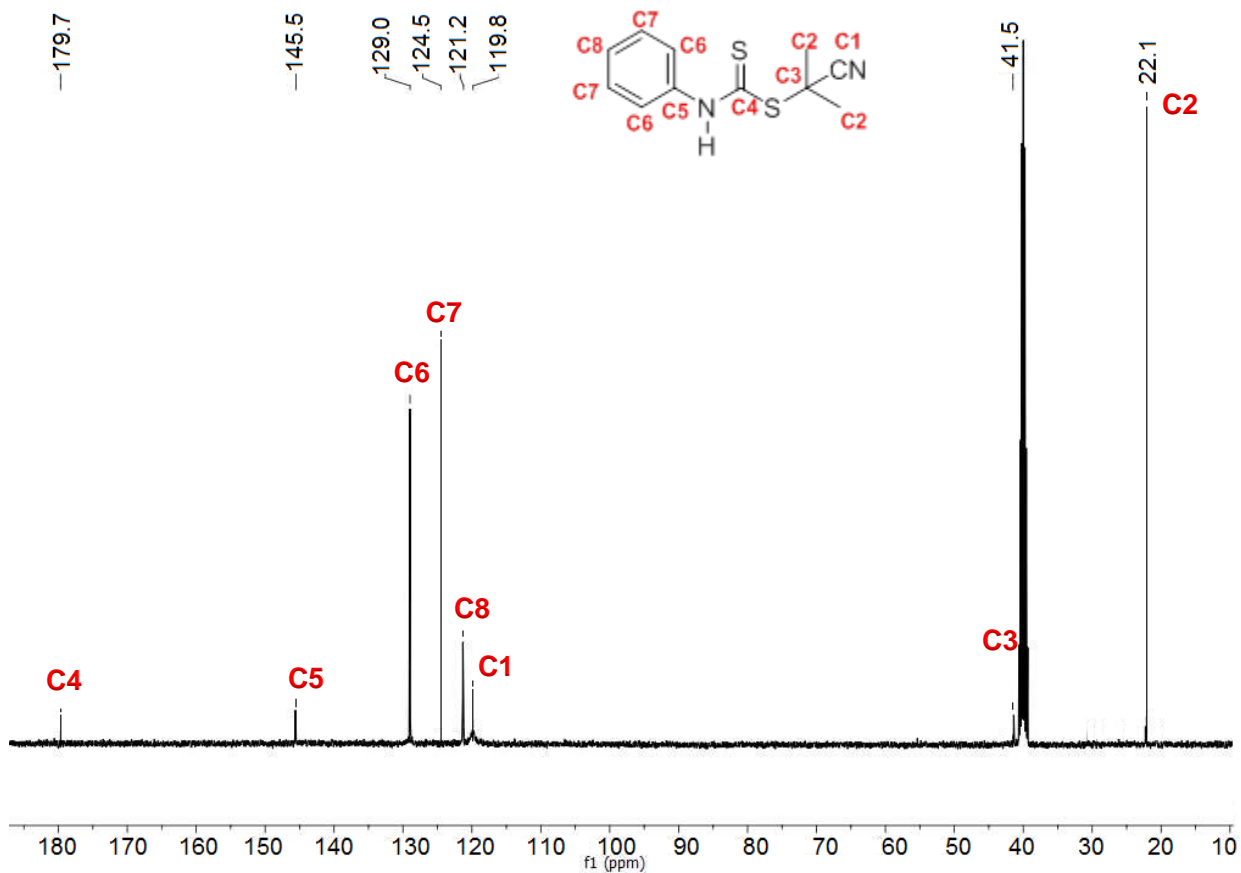
Espectro 11. RMN de ^1H para N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a).



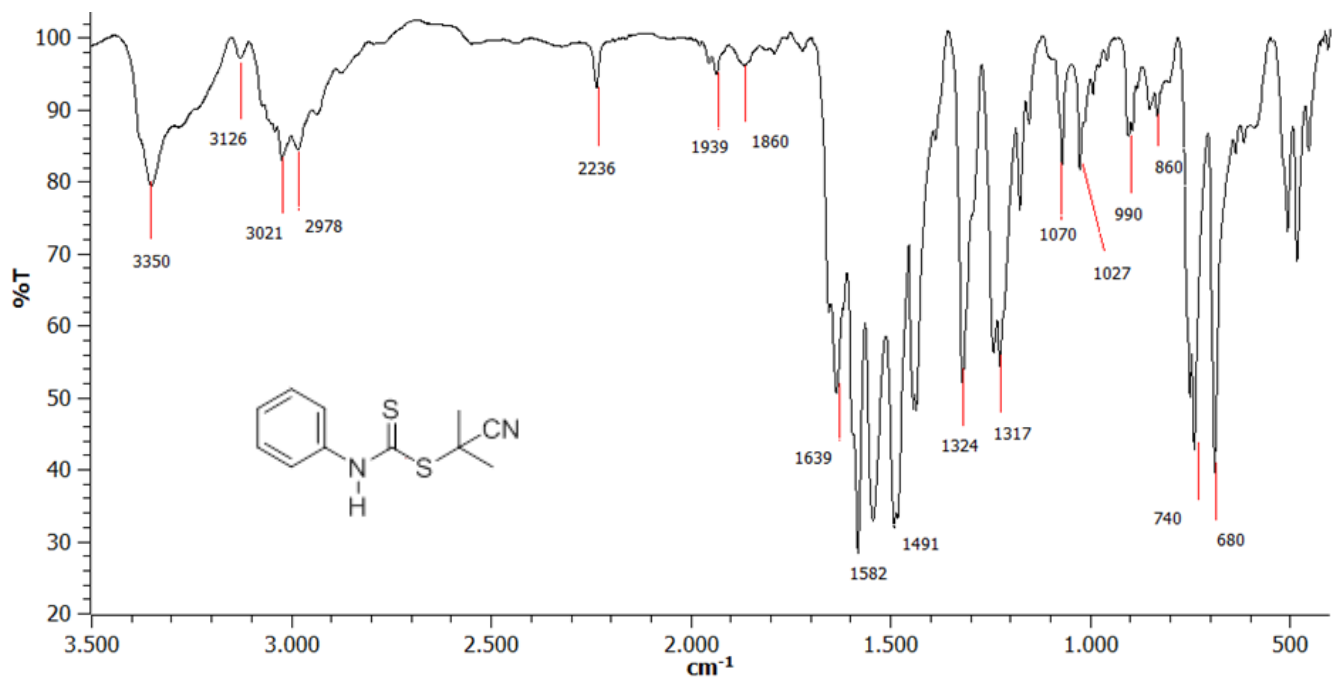
Ampliación espectro 11, zona de protones aromáticos:



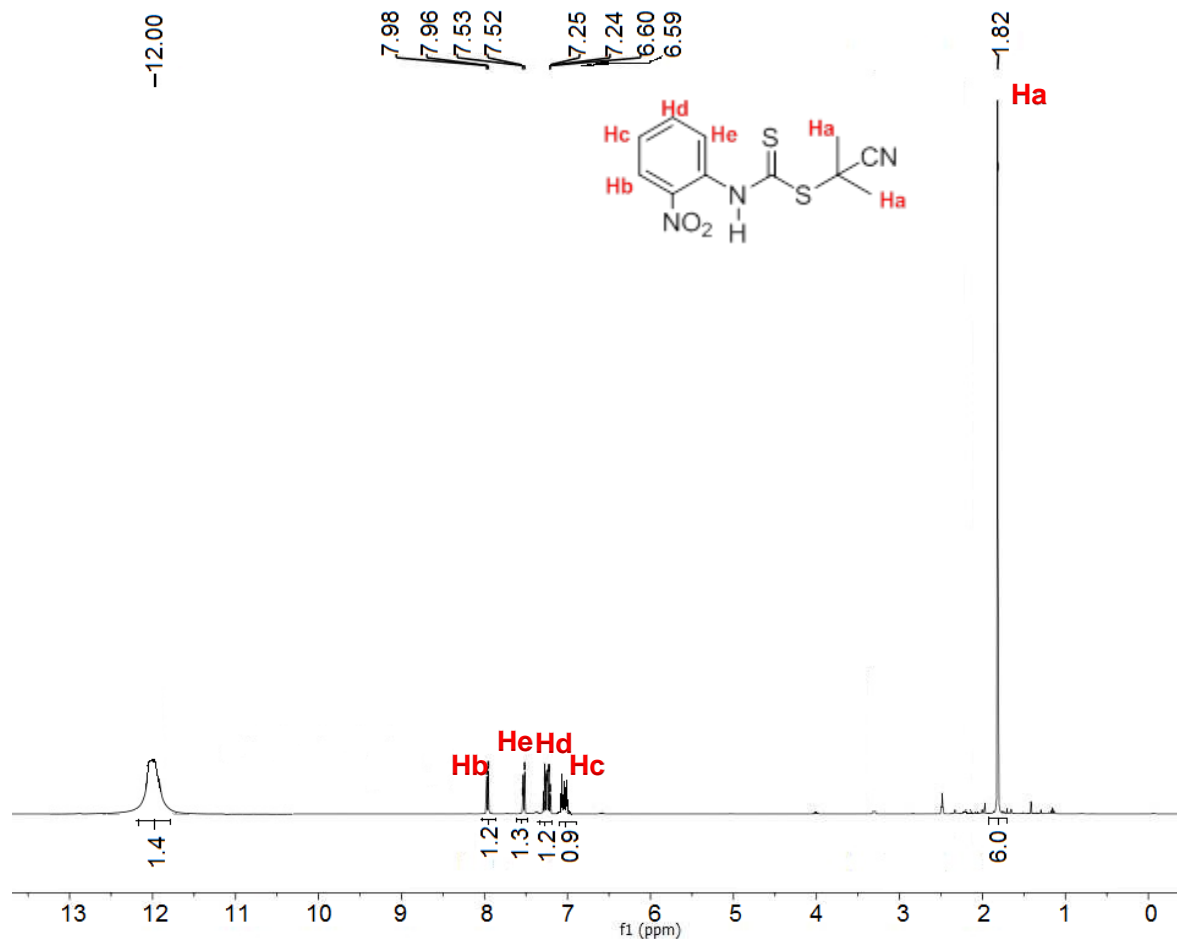
Espectro 12. RMN de ^{13}C para N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3a).



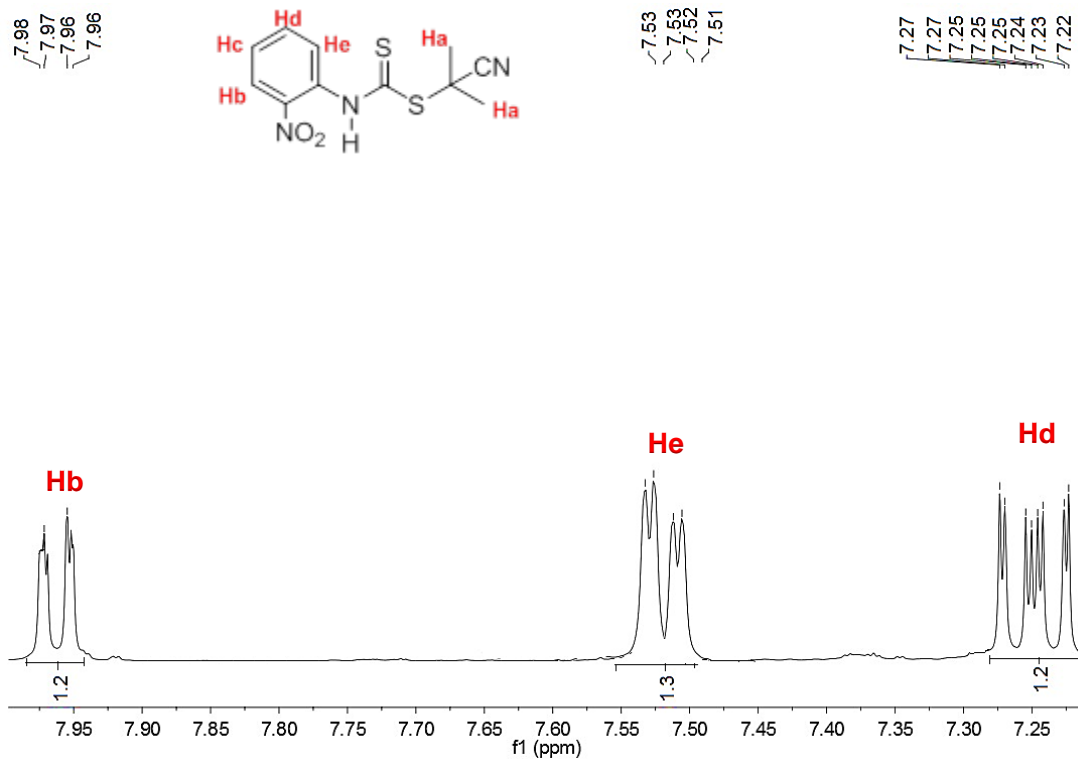
Espectro 13. Espectro de IR para N-fenilditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3a**).



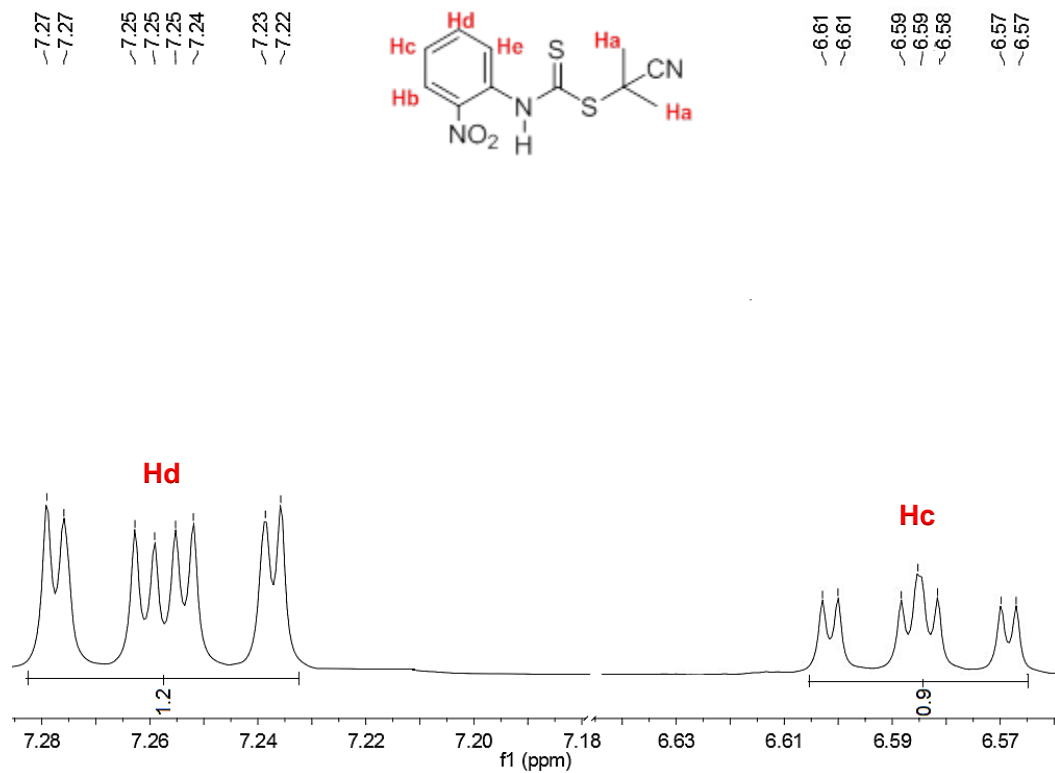
Espectro 14. RMN de ¹H para N-(o-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3b**).



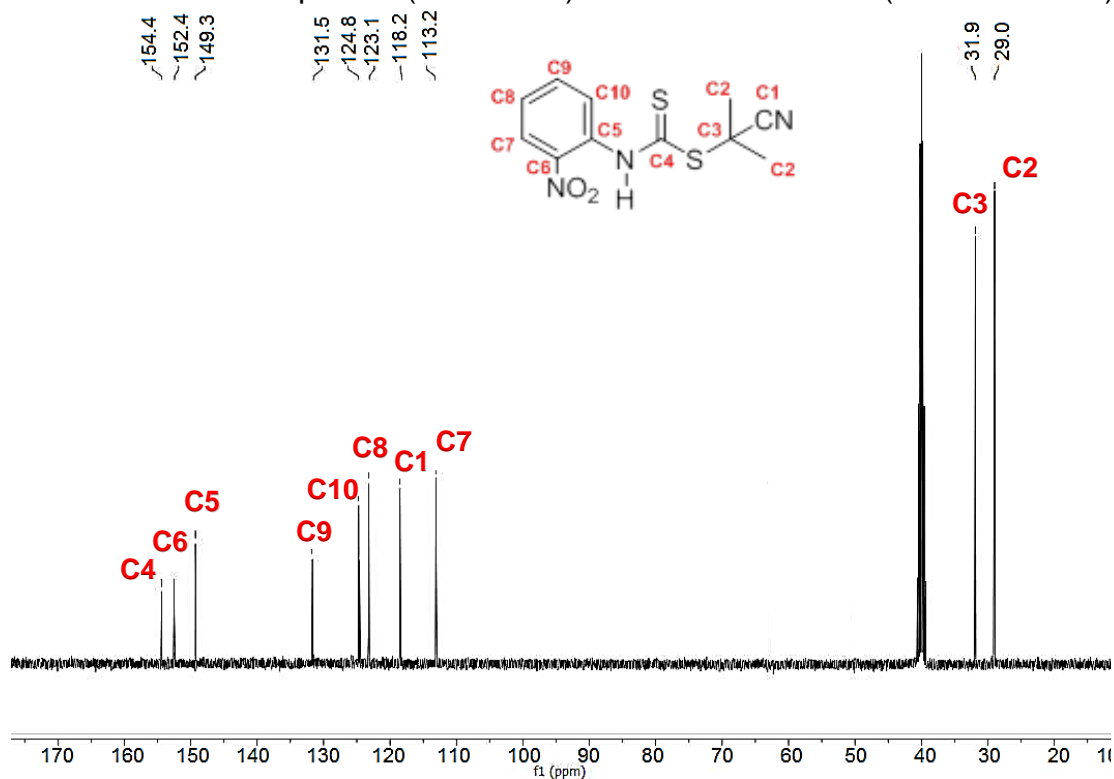
Ampliación espectro 14, zona de protones aromáticos:



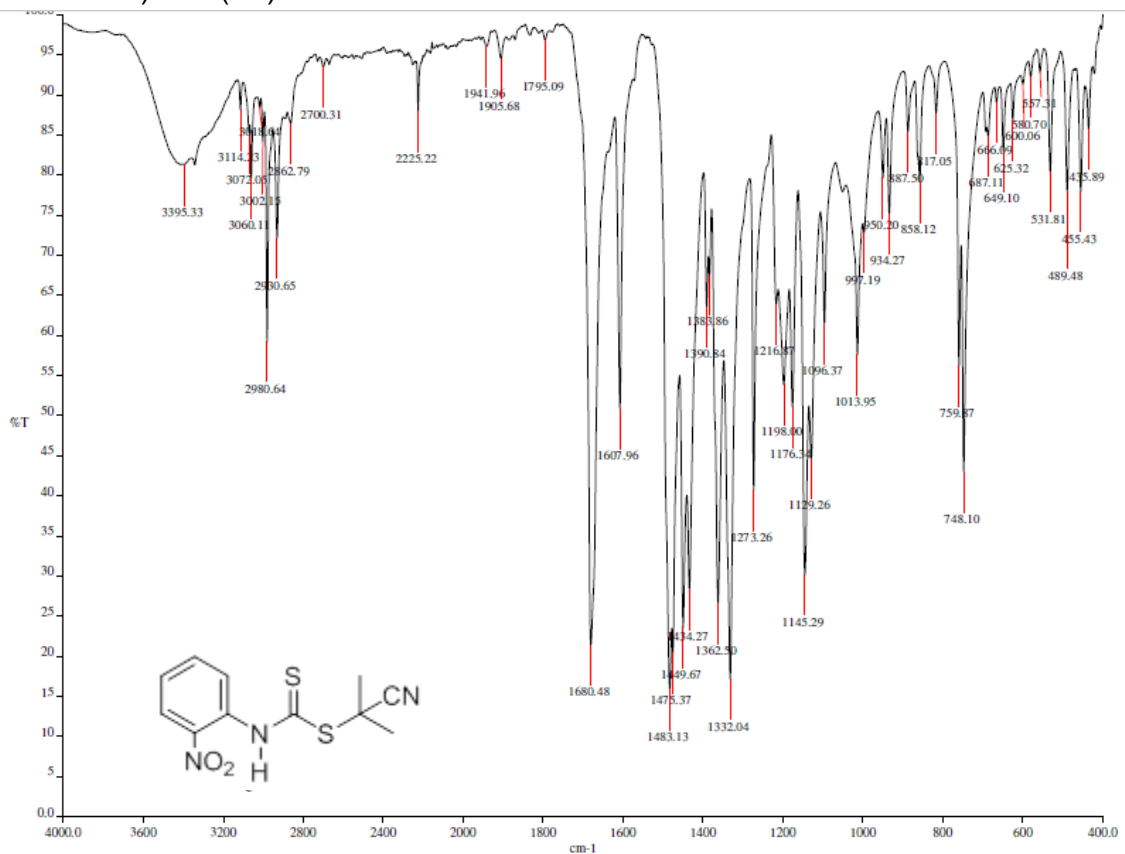
Ampliación espectro 14, zona de protones aromáticos:



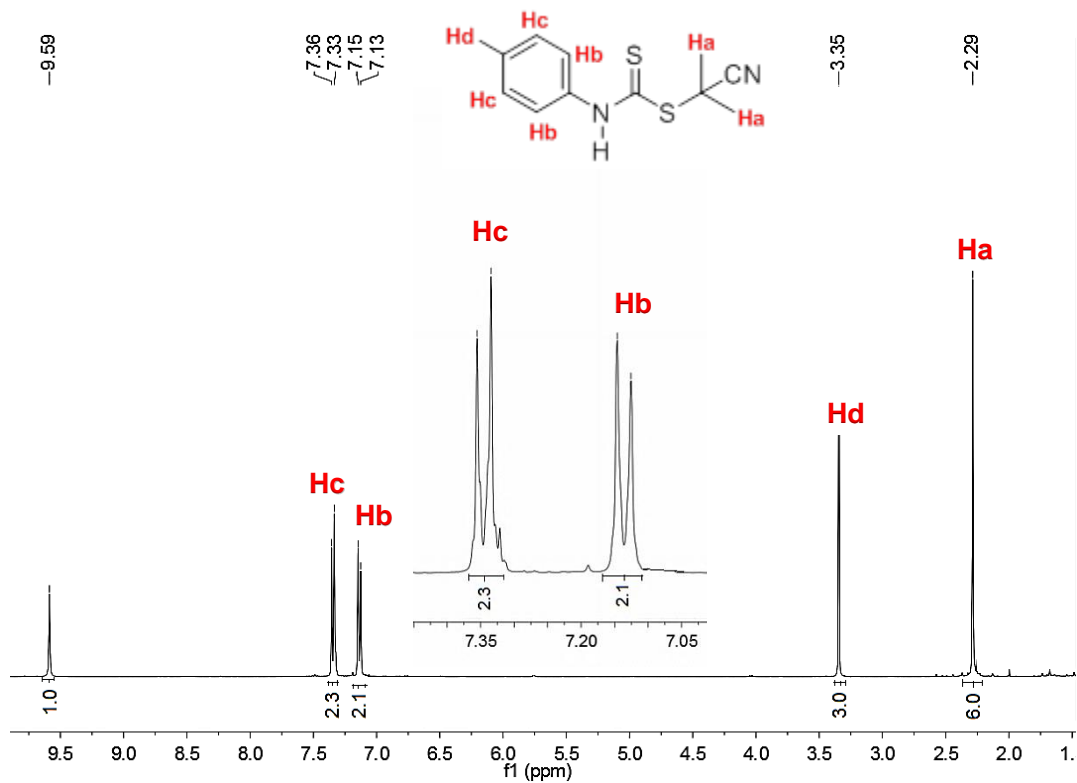
Espectro 15. RMN de ^{13}C para N-(o-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3b**).



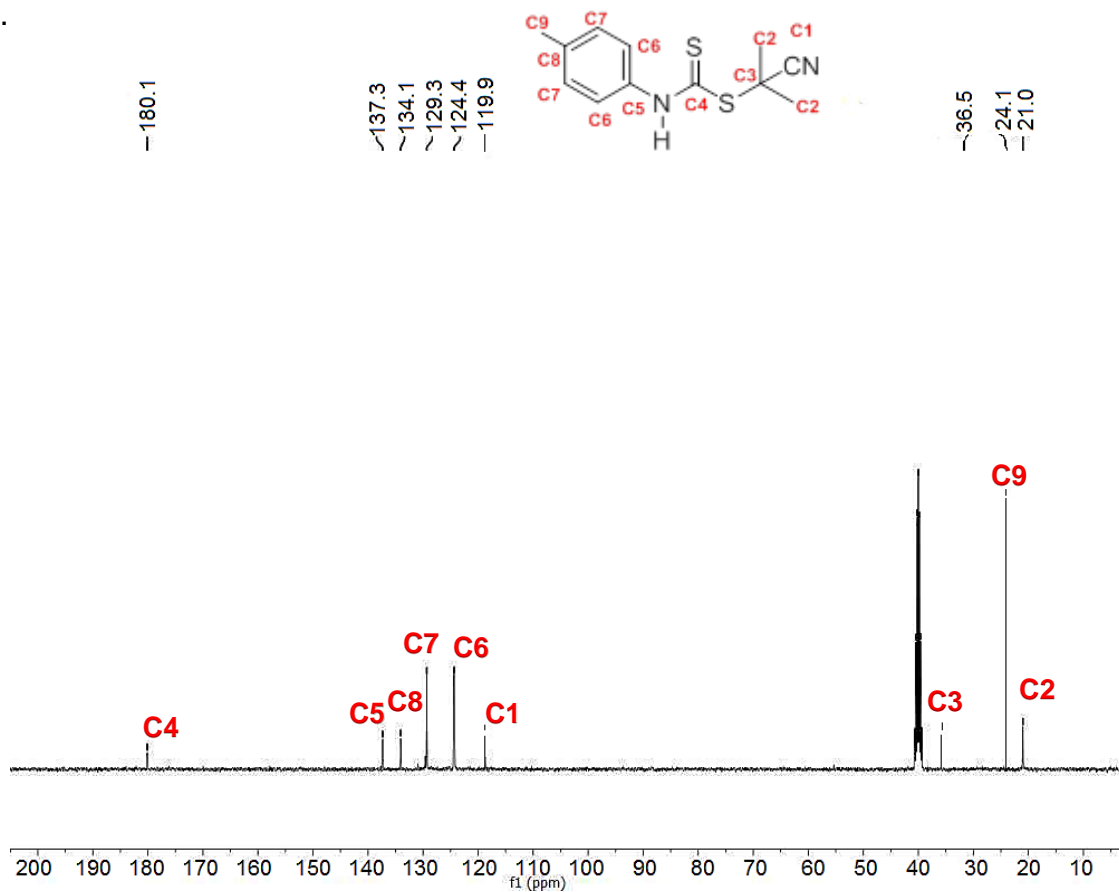
Espectro 16. Espectro de IR para N-(o-nitrofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3b**).



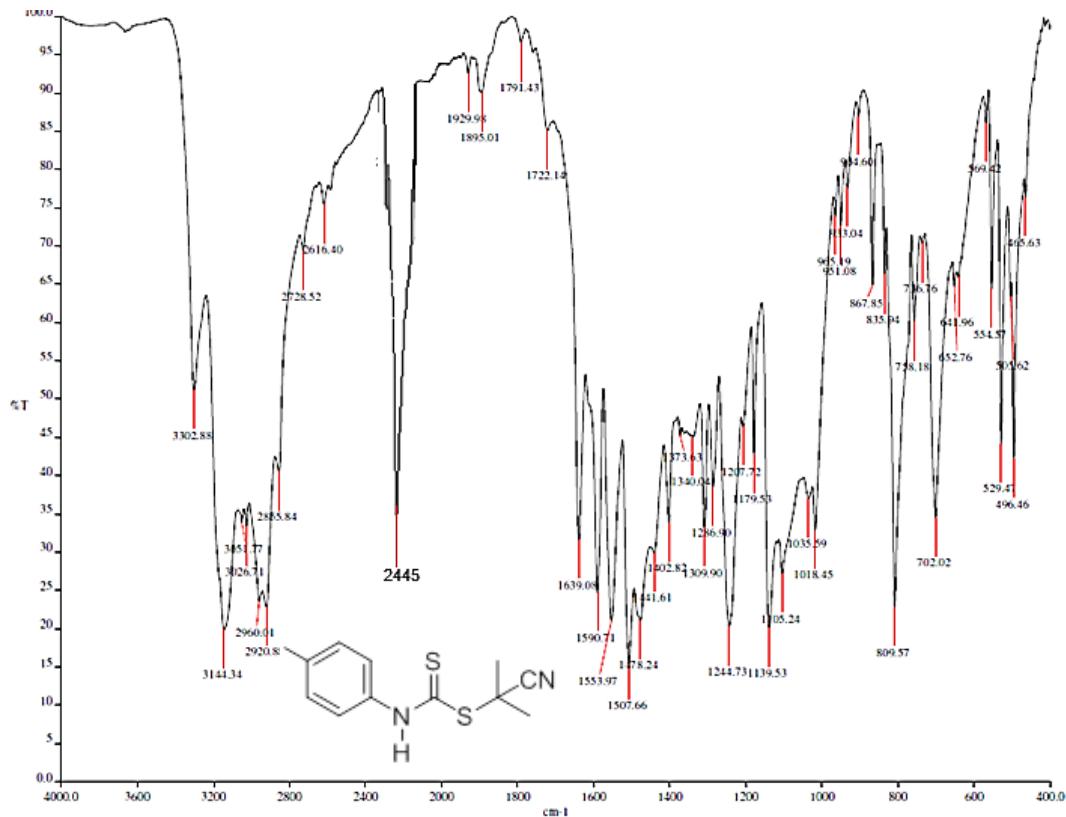
Espectro 17. RMN de ^1H para N-(*p*-toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c).



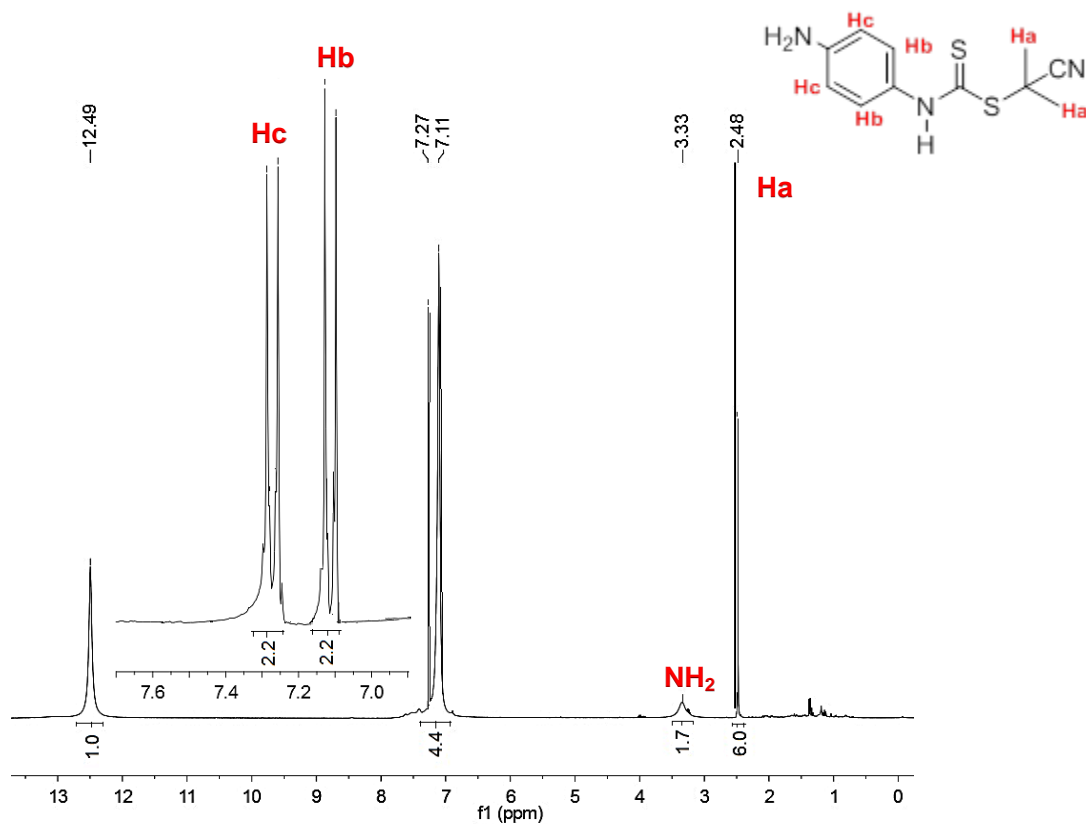
Espectro 18. RMN de ^{13}C para N-(*p*-toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c).



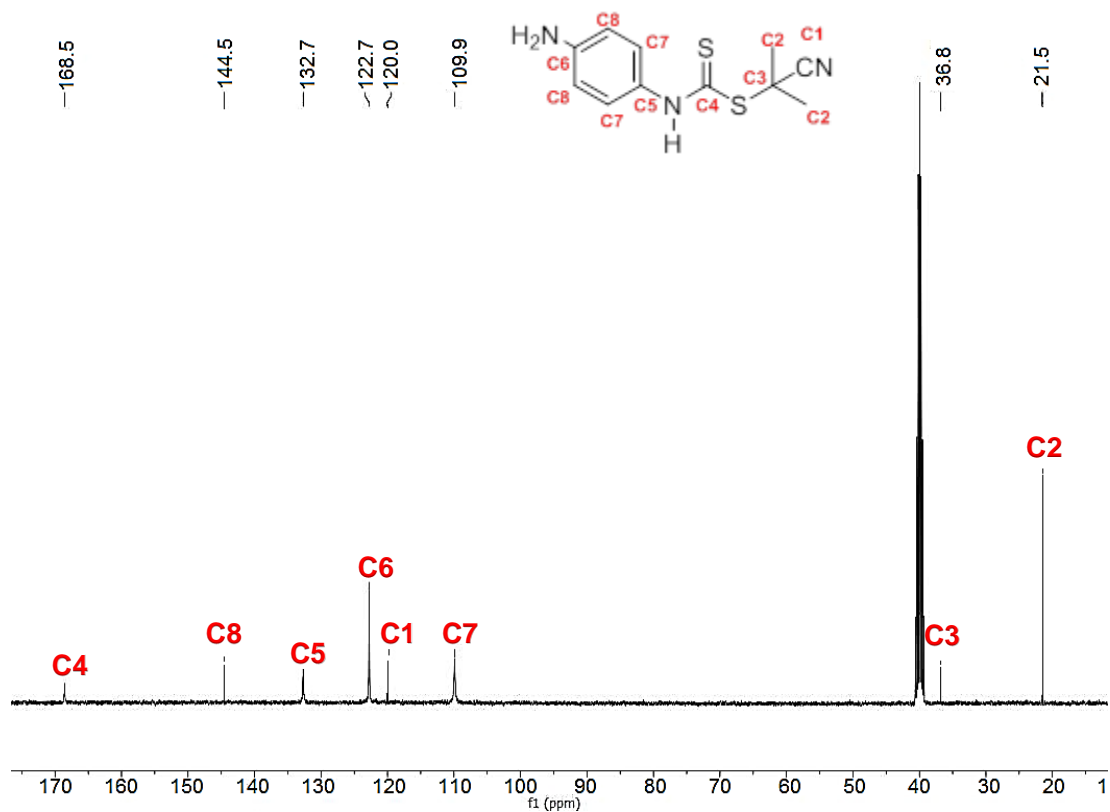
Espectro 19. RMN de IR para N-(*p*-toluil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3c).



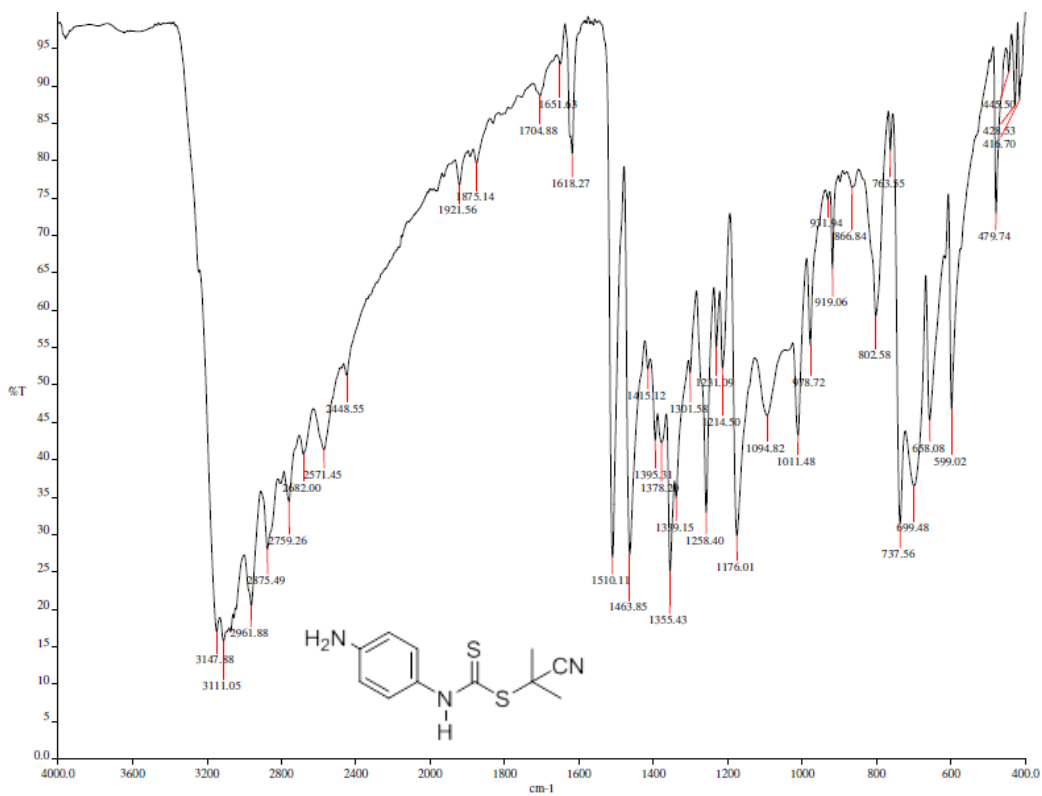
Espectro 20. RMN de ¹H para N-(*p*-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d).



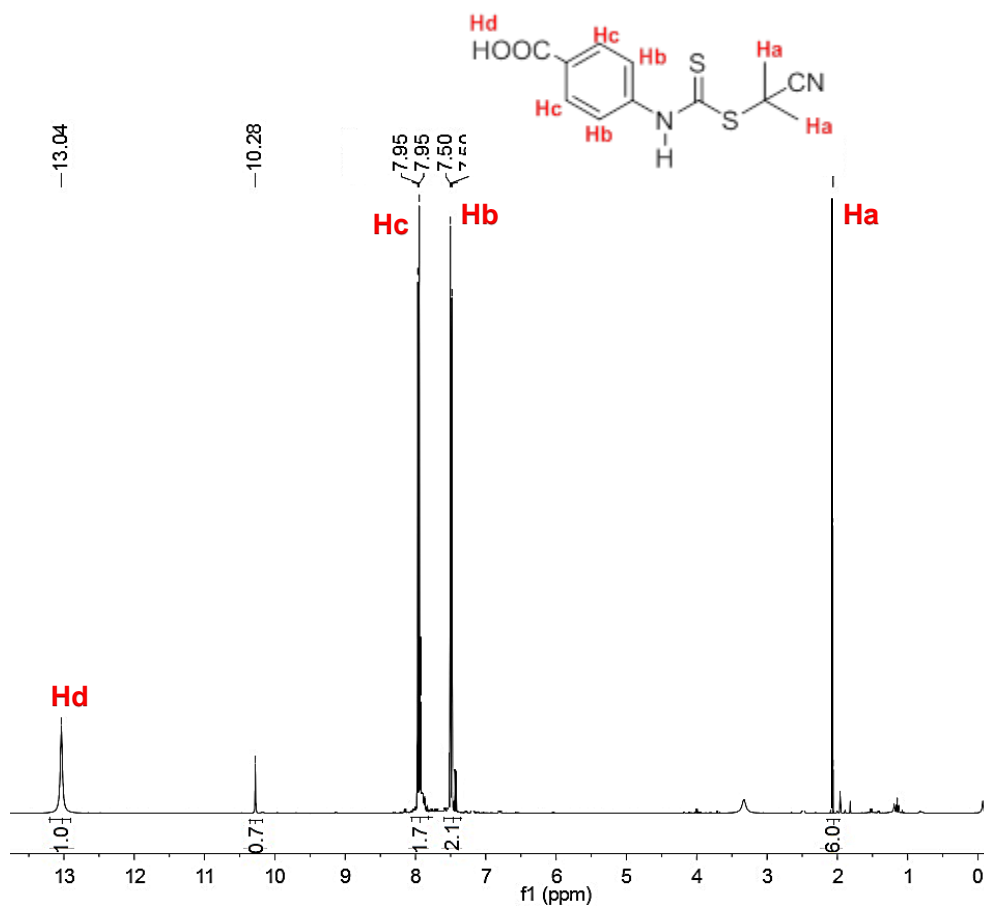
Espectro 21. RMN de ^{13}C para N-(*p*-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d).



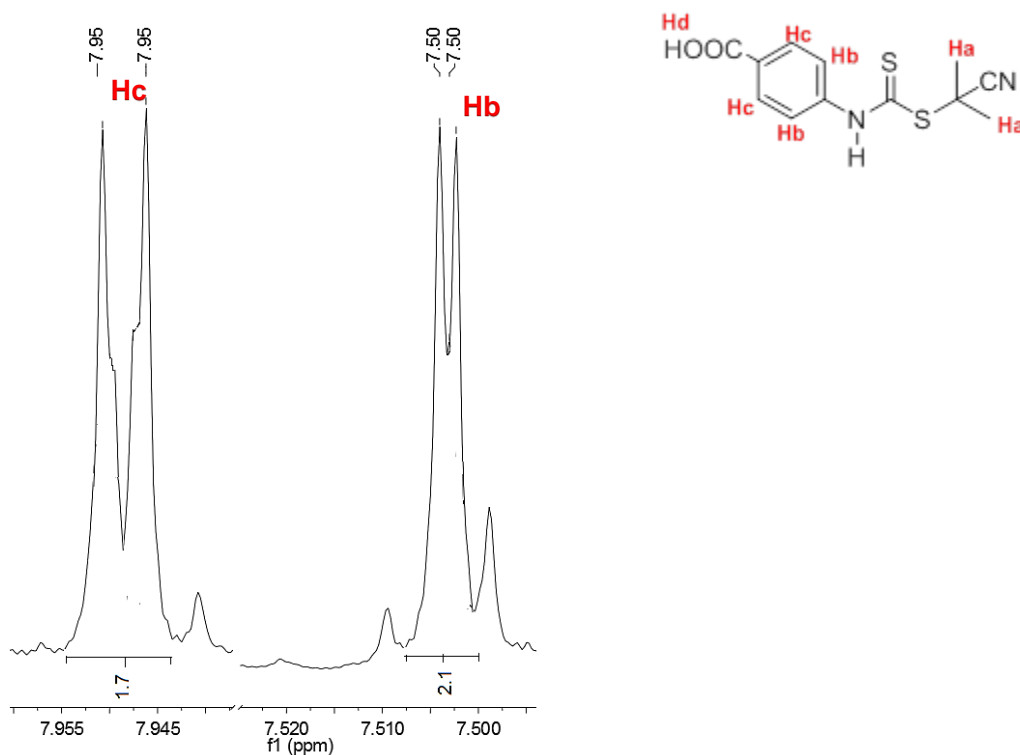
Espectro 22. RMN de IR para N-(*p*-aminofenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3d).



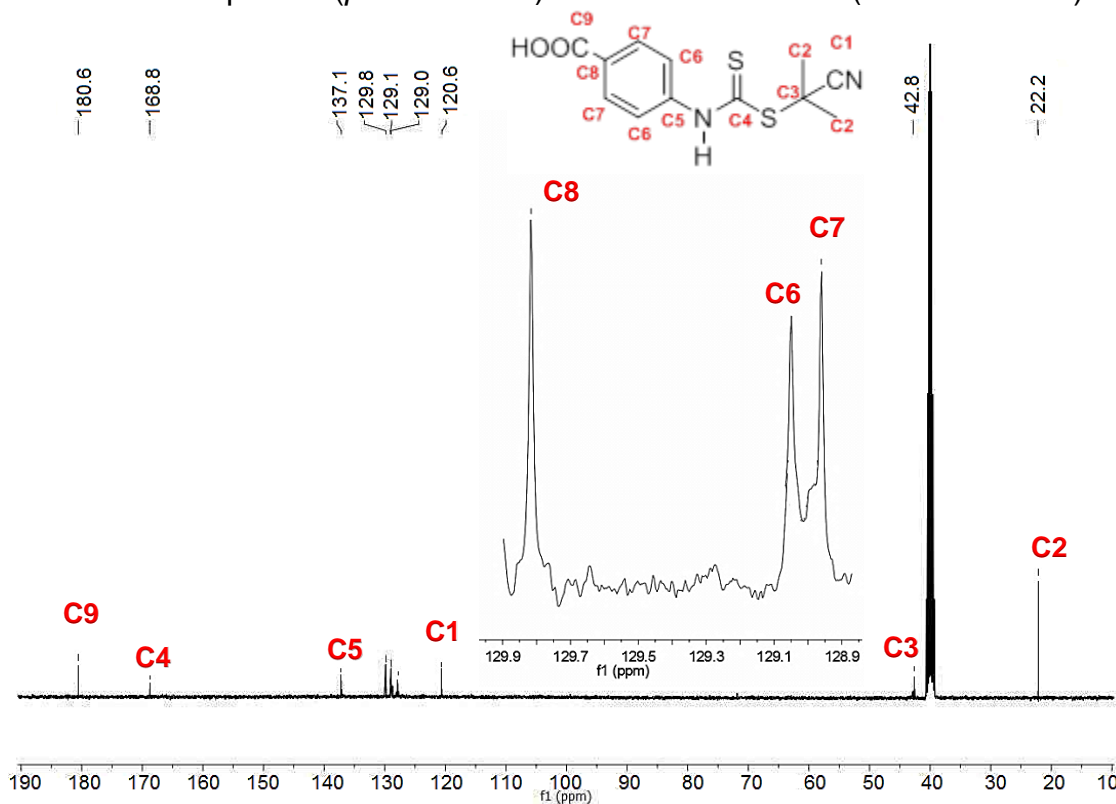
Espectro 23. RMN de ^1H para N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (**3e**).



Ampliación espectro 23, zona de protones aromáticos:



Espectro 24. RMN de ^{13}C para N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e).



Espectro 25. RMN de IR para N-(*p*-carboxifenil)-ditiocarbamato de S-(1-ciano-1-metil)etilo (3e).

