

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

SÍNTESIS Y POLIMERIZACIÓN DE ALGUNOS DERIVADOS ALQUÍLICOS DEL ESTIRENO

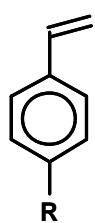
Giuseppe Giammanco¹, Johanna Dávila¹, Angélica Díaz¹, Ali Bahsas², Francisco López Carrasquero^{1*}

1) Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A, Venezuela. flopezc@ula.ve

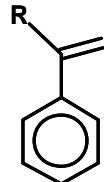
2) Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A, Venezuela.

1. INTRODUCCIÓN

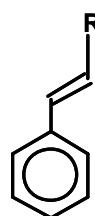
Las primeras síntesis de *p-n*-alquilestirenos fueron reportadas por *Sulzsbacher* en 1948 y se realizaron con la finalidad de obtener poliestirenos solubles en aceites minerales [1]. Estos derivados alquílicos del estireno tenían como máximo siete átomos de carbonos en la cadena alifática. Posteriormente *Overberger* publicó un trabajo donde describe la síntesis y polimerización de los derivados *n*-alquilicos del estireno con cadenas hasta de 18 átomos de carbono [2]. A partir de entonces no fueron muchos los trabajos reportados en esta área, posiblemente debido a que el proceso de síntesis de los monómeros es largo y laborioso [2-5]. La síntesis de los *a-n*-alquilestirenos también fue reportada hace varios años [6]. Estos monómeros, de los cuales no se han encontrado reportes de miembros de cadenas largas, solo son capaces de oligomerizar bajo ciertas condiciones. En la literatura tampoco se ha encontrado información sobre la síntesis de *β-n*-alquilestirenos de cadena larga, sin embargo, este tipo de estructuras aparecen como intermediarios en las síntesis de los *p-n*-alquilestirenos [4, 5, 7]. Las estructuras moleculares de estos tres tipos de monómeros se muestran en la Figura 1.



p-n-alquilestireno



a-n-alquilestireno



β-n-alquilestireno

Figura 1. Estructuras moleculares de diferentes monómeros *n*-alquil estirénicos. La letra R representa al sustituyente *n*-(CH₂)_nCH₃, siendo 10 ≤ n ≤ 21.

Posteriormente a los trabajos sobre polimerización de los *p-n*-alquilestirenos reportados por *Overberger* [2], los estudios más relevantes sobre este tema se han enfocado en la síntesis estereoespecífica de poliestirenos *p*-sustituidos mediante el empleo de sistemas metalocénicos [3,8].

En el presente trabajo se describe la síntesis de una serie de α , β y *p-n*-alquilestirenos con cadenas lineales de entre 10 y 22 átomos, así como un estudio preliminar de la polimerización radical de algunos de ellos. En vista de la imposibilidad de polimerizar los α y β -*n*-alquilestirenos por esta vía, también se estudió la reacción del *a-n*-undecilestireno y *a-n*-henicosilestireno con SnCl_4 .

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de monómeros. La síntesis de los *p-n*-alquilestirenos se llevó a cabo de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 2 y que consiste en una modificación de los métodos reportados previamente por *Overberger* [2] y *Quirk* [3]. Se obtuvieron estirenos con grupos *n*-dodecilo, *n*-tetradecilo, *n*-hexadecilo, *n*-octadecilo y *n*-dococilo como sustituyentes alquílicos sobre la posición 4 del anillo. La pureza de los compuestos se confirmó por cromatografía de capa fina y al igual que para las otras dos series de productos, las señales de los protones que aparecen en los espectros de RMN-¹H son iguales, con excepción de la de la intensidad de la señal que aparece a aproximadamente a 1,28 ppm y que es debida a los metilenos interiores de la cadena alquílica. Un espectro de RMN-¹H típico realizado en CDCl_3 exhibe las siguientes señales: 7,28 ppm (d,2H, Ar-H (orto)), 7,17 ppm (d, 2H, Ar-H (meta)), 6,71, (dd, 1H, -CH=CH₂), 5,73 ppm (d, 1H, CH=CH₂), 5,20 ppm (d, 1H, CH = CH₂), 2,61 ppm (t, 2H, Ar-CH₂), 1,58 ppm (q, 2H, Ar-CH₂-CH₂), 1,28 ppm (banda ancha , 2nH, Ar-CH₂-CH₂-(CH₂)_n), 0,88 ppm (t, 3H, (CH₂)_n- CH₃).

Para la preparación de los *a-n*-alquilestirenos se empleó el método propuesto por *Gisser* [6] y se sintetizaron estirenos con grupos alquílicos, *n*-undecilo, *n*-tridecilo, *n*-pentadecilo, *n*-heptadecilo y *n*-uncocilo, ubicados en la posición alfa del doble enlace estirénico. Un espectro de RMN-¹H típico realizado en CDCl_3 exhibe las siguientes señales: 7,41 ppm (d,2H, Ar-H (orto)), 7,33 ppm (t, 2H, Ar-H (meta)), 7,27 ppm (t, 1H, Ar-H (para)), 6,26 ppm, (dd, 1H, -CH₂=C), 6,05 ppm, (dt, 1H, -CH₂=C), 2,49 ppm (t, 2H, =C-CH₂), 1,43 ppm (q, 2H, =C-CH₂-CH₂), 1,26 ppm (banda ancha , 2nH, =C-CH₂-CH₂-(CH₂)_n), 0,88 ppm (t, 3H, (CH₂)_n- CH₃).

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Mientras que los β -*n*-alquilestirenos fueron sintetizados mediante una modificación de la ruta sintética reportada por Overberger [2] para la síntesis de *p*-*n*-alquilestirenos [4,5,8]. Allí se obtuvieron estirenos con grupos *n*-decilo, *n*-dodecilo, *n*-tetradecilo, *n*-hexadecilo, *n*-octadecilo y *n*-dococilo. Un espectro de RMN-¹H típico realizado en CDCl₃ exhibe las siguientes señales: 7,36 ppm (d,2H, Ar-H (orto)), 7,26 ppm (t, 2H, Ar-H (meta)), 7,18 ppm (t, 1H, Ar-H (para)), 6,36 ppm, (d, 1H, Ar-CH=CH), 6,24 ppm, (dt, 1H, Ar-CH=CH), 2,23 ppm (c, 2H, CH=CH-CH₂), 1,47 ppm (q, 2H, CH=CH-CH₂-CH₂), 1,27 ppm (banda ancha, 2nH, CH=CH-CH₂-CH₂-(CH₂)_n), 0,89 ppm (t, 3H, (CH₂)_n-CH₃).

2.2. Polimerización. Las polimerizaciones radicalarias fueron llevadas a cabo en masa, bajo atmósfera de N₂ seco, empleando AIBN al 1% molar como iniciador a una temperatura de 60°C durante 48 horas. Los productos se purificaron disolviéndolos en cloroformo y precipitándolos con metanol repetidas veces. Las reacciones de los a-*n*-alquilestirenos con SnCl₄ se llevaron a cabo en diclorometano seco bajo atmósfera de N₂, dejando que la mezcla reaccionara con agitación en un baño de éter etílico hielo seco por 3 horas. Los productos se aislaron precipitándolos con metanol.

2.3. Caracterización. La caracterización estructural de todos los productos se llevó a cabo empleando las técnicas de espectroscopía infrarroja (FTIR) y de espectroscopía de resonancia magnética tanto de protón como carbono. En el caso de los polímeros, también se empleó la cromatografía de exclusión molecular (SEC), para la determinación de los pesos moleculares, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) a fin de determinar su estabilidad y comportamiento térmico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en el esquema mostrado en la Figura 2, la síntesis de todos los monómeros se llevó a cabo a partir de benceno y el cloruro del ácido correspondiente.

El rendimiento global de estas reacciones fue variable y las estructuras de todos los productos se caracterizaron por cromatografía de capa fina, punto de fusión, espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear, siendo las estructuras esperadas consistentes con los espectros obtenidos. En la parte experimental se indican los desplazamientos químicos de los protones de estos compuestos medidos por RMN-¹H y en la Tabla 1 se resumen las constantes físicas de todos los productos obtenidos en las tres series. Es importante resaltar aquí que los β -*n*-alquilestirenos se obtienen en configuración exclusivamente *trans*, hecho que

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

se comprueba por el valor de la constante de acoplamiento de los protones del doble enlace [4].

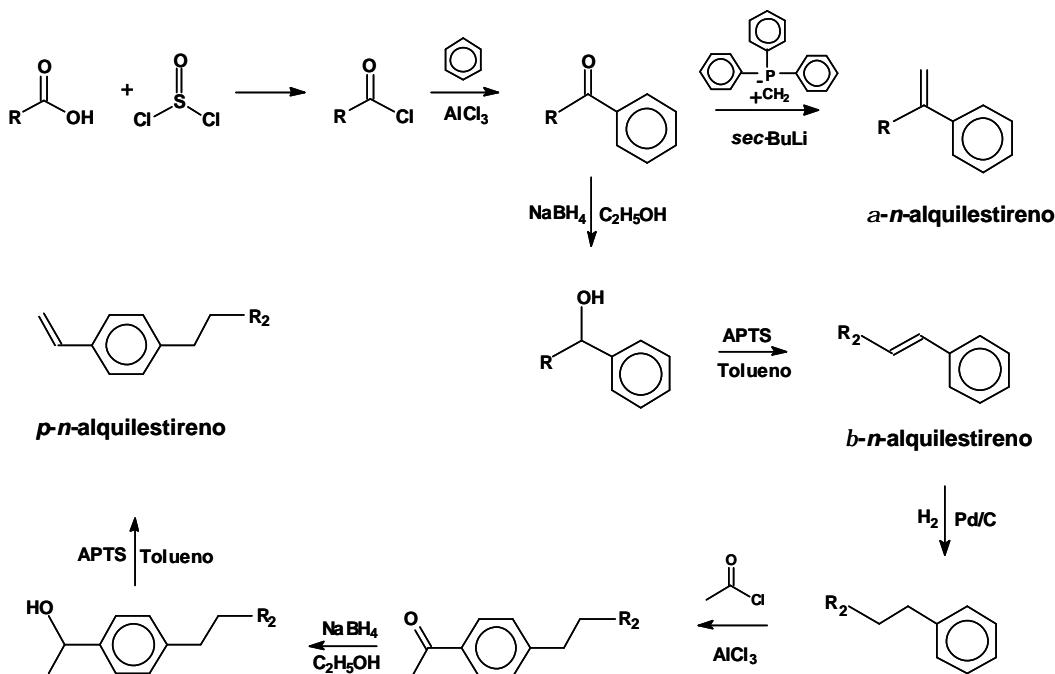


Figura 2. Esquema general empleado en la síntesis de los *n*-alquil estirenos.

Tabla 1. Resumen de las constantes físicas de los productos obtenidos en este trabajo.

Producto	T _f /C ^a	RF ^b	Producto	T _f /C ^a	RF ^b	Producto	T _f /C ^a	RF ^b
<i>p-n</i> -dodecil estireno	250 ^a	0,88	<i>a-n</i> -undecil estireno	-	0,62	β - <i>n</i> -decil estireno	200 ^(a)	0,87
<i>p-n</i> -tetradecilestireno	275 ^a	0,88	<i>a-n</i> -tridecil estireno	-	0,63	β - <i>n</i> -dodecil estireno	215 ^(a)	0,85
<i>p-n</i> -hexadecilestireno	23-24	0,88	<i>a-n</i> -pentadecil estireno	21-23	0,63	β - <i>n</i> -tetradecilestireno	225 ^(a)	0,83
<i>p-n</i> -octadecil estireno	32-34	0,89	<i>a-n</i> -heptadecil estireno	24-26	0,65	β - <i>n</i> -hexadecilestireno	39-41	0,84
<i>p-n</i> -dococil estireno	39-41	0,83	<i>a-n</i> -heicosil estireno	42-44	0,75	β - <i>n</i> -eicosil estireno	48-50	0,92

a) Compuesto líquido, el valor corresponde al punto de ebullición. b) Eluidos en placas de gel de sílice con una mezcla diclorometano/hexano 1:1.

En un estudio preliminar de la polimerización de estos compuestos se intentó la polimerización del *p-n*-octadecil estireno, *a-n*-heptadecil estireno y β -*n*-hexadecil estireno iniciada con AIBN. En la polimerización del *p-n*-octadecil estireno se obtuvo el polímero correspondiente con un rendimiento del orden del 60% y un peso molecular del orden de 10⁵. Las curvas de distribución de pesos moleculares son cercanas a 2, lo que indica que la terminación ocurre mediante un proceso de desproporción, lo cual resulta lógico dado el

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

tamaño del grupo sustituyente. El α -*n*-heptadecil estireno y el β -*n*-hexadecil estireno no polimerizaron por esta vía, lo que se atribuye al fuerte impedimento estérico que produce la presencia de la cadena alquílica sobre el doble enlace del monómero. Cuando la polimerización del *p*-*n*-octadecil estireno se llevó a cabo iniciándola con peróxido de benzoilo (PB) a 90°C se obtuvieron resultados parecidos. En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos en estas polimerizaciones.

Tabla 2. Resultados de la polimerización radical de algunos alquilestirenos^a.

Monómero	Iniciador ^b	T/ ^o C	Rendimiento	M _w .10 ^{-5c}	M _n .10 ^{-5c}	M _w /M _n
<i>p</i> - <i>n</i> -octadecil estireno	AIBN	60	59 %	2,50	1,14	2,19
<i>p</i> - <i>n</i> -octadecil estireno	AIBN	60	61 %	1,90	0,94	2,02
α -heptadecil estireno	AIBN	60	-	-	-	-
β -hexadecil estireno	AIBN	60	-	-	-	-
<i>p</i> - <i>n</i> -octadecil estireno	PB	90	53 %	1,81	0,94	1,93
α -heptadecil estireno	PB	90	-	-	-	-
β -hexadecil estireno	PB	90	-	-	-	-

a) Polimerización en masa. **b)** 1% molar respecto al monómero. **c)** Determinado por SEC.

A parte de los elevados pesos moleculares obtenidos, la polimerización también se evidencia por la ausencia de los dobles enlaces tanto en los espectros FTIR como de RMN de los poli(*p*-*n*-octadecilestirenos). Los estudios de TGA indican que la perdida de masa en los polímeros sintetizados comienza a una temperatura superior que el poliestireno. Por su parte, los DSCs muestran una endoterma cercana a los 40°C que es completamente reversible durante el enfriamiento y que es debida a la fusión y cristalización de las cadenas laterales (véase la Figura 2).

En vista de la imposibilidad de polimerizar los α y β -alquil estirenos por vía radical se intentó la polimerización catiónica del α -*n*-henicosileno empleando SnCl₄ como iniciador. Sin embargo, cuando se llevó a cabo la reacción con este compuesto, se obtuvo un sólido blanco de punto de fusión 35-37°C con un rendimiento del 74% que resultó ser una mezcla de dos pares de enantiómeros de estructura indáñica en cantidades equimolares y cuyas estructuras se muestran en la Figura 3.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

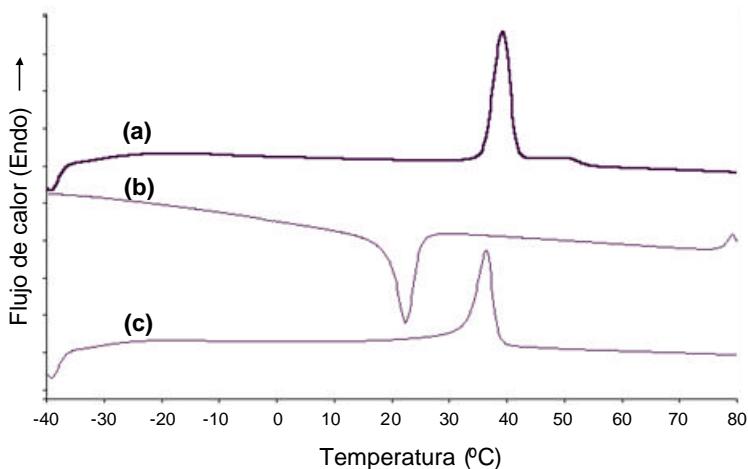


Figura 2. Curvas calorimétricas de DSC del *p*-n-octadecil estireno. (a) Primer calentamiento, (b) enfriamiento, (c) segundo calentamiento.

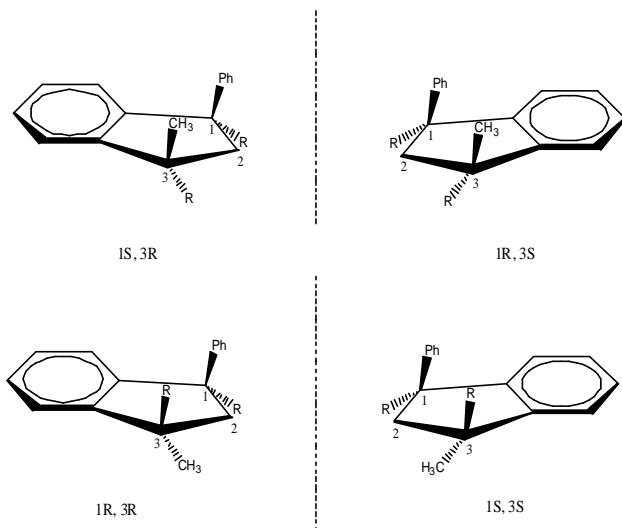


Figura 3. Configuraciones del 1,3-dihenicosil-1-metil-3-fenil-2,3-dihidro-1H-indeno.

Esta mezcla de productos se produce en vista que durante la reacción se forman centros quirales en los carbonos 1 y 3. La mezcla de los 1R,3R; 1S,3S; 1R,3S y 1S,3R-1,3-dihenicosil-1-metil-3-fenil-2,3-dihidro-1H-indeno no fue separada pero pudo ser caracterizada perfectamente debido a que ambos pares de enantiómeros tienen características espectroscópicas diferentes. En la Figura 4 se muestra el espectro de RMN-¹H del producto con sus respectivas asignaciones que confirman la estructura de la muestra.

Es de hacer notar que las integrales de las señales correspondiente a los protones H₂

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

indican que efectivamente se está en presencia de una mezcla equimolar de ambos pares de enantiómeros. Los experimentos realizados con el α -*n*-undecil estireno en las mismas condiciones condujeron a resultados parecidos.

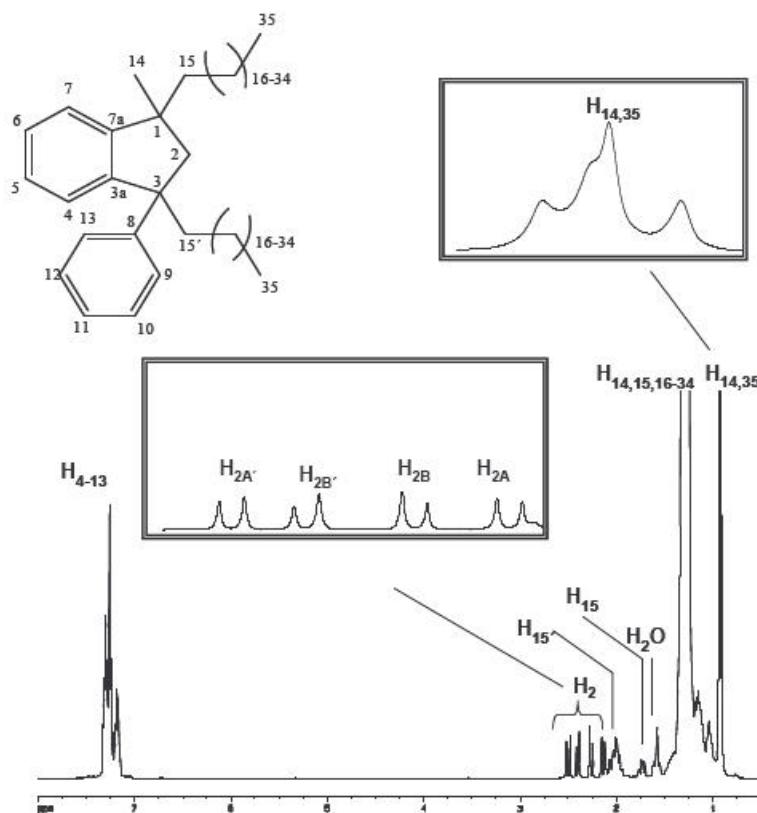


Figura 4. Espectro de RMN- ^1H (en CDCl_3) del 1,3-dihenicosil-1-metil-3-fenil-2,3-dihidro-1H-indeno.

Actualmente se está desarrollando trabajo adicional sobre el estudio de la polimerización de la serie de los *p*-*n*-alquil estirenos a fin de determinar el comportamiento de toda la familia y la cristalización de las cadenas laterales. De igual manera, también se adelantan estudios referentes a la reacción de los *a*-*n*-alquil estirenos con SnCl_4 y se profundiza su caracterización estructural mediante RMN.

4. CONCLUSIONES

Los estudios realizados hasta el momento permiten llegar a las siguientes conclusiones:

Los métodos de síntesis empleados permitieron preparar tres series estirenos sustituidos con cadenas *n*-alquílicas largas.

De las tres derivados *n*-alquílicos del estireno que se intentaron polymerizar por vía

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

radical, solo el *p-n*-octadecil estireno fue capaz de hacerlo.

La calorimetría de barrido diferencial indica que las cadenas laterales del *p-n*-octadecil estireno son capaces de formar fases cristalinas al igual que otros polímeros tipo peine.

Aunque el *a-n*-henicosileno tampoco polimeriza vía catiónica empleando SnCl₄ como iniciador, la reacción conduce a la formación de un derivado del indano, lo que constituye una vía sintética interesante para la preparación de este tipo de compuestos que se sabe que poseen propiedades farmacológicas notables.

Agradecimientos. Este trabajo fue financiado por el Consejo de desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico de la Universidad de los Andes (CDCHT-ULA) a través de los proyectos C-1517-07-08-A y C1522-07-08-F.

BIBLIOGRAFÍA

1. Sulzsbacher M, Bergmann E, *J. Org. Chem.*, **13**, 30 (1948)
2. Overberger CG, Frazier C, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3326 (1953)
3. Quirk RP, Ok M-A, *Macromolecules*, **37**, 3976 (2004)
4. Giammanco G. Trabajo Especial de Grado de Licenciatura en Química, Universidad de los Andes, Mérida, **2006**.
5. Angélica Díaz, Trabajo Especial de Grado de Licenciatura en Química. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida **2007**. Venezuela.
6. Gisser H, Mertwoy H, *Macromolecules*, **2**, 461 (1969)
7. Johanna Dávila. Trabajo Especial de Grado de Licenciatura en Química. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida **2007**. Venezuela.
- 8a) Rabagliati FM, Pérez M, Soto M, Martínez de Ilarduya, A, Muñoz Guerra S, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1001 (2001)
- 8b) Rabagliati FM, Pérez M, Cancino CA, Soto M, Rodríguez FJ, León AG, Ayal J, Quijada R, *Macromol. Symp.*, **168**, 31 (2001)
- 8c) Rabagliati FM, Caro CJ, Pérez M, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **47**, 137 (2002)