

**Reacciones “click” tiol-dimetacrilatos usando aminas primarias como catalizadores para la síntesis de polímeros entrecruzados.**

Silvana V. Asmussen y Claudia I. Vallo

Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) CONICET-  
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Juan B. Justo 4302  
(7600) Mar del Plata, Argentina, civallo@fi.mdp.edu.ar

## Introducción

La denominada química click incorpora una nueva generación de reacciones químicas de gran utilidad que se caracterizan por ser eficientes, versátiles y selectivas. Dentro de este tipo de reacciones se encuentran las adiciones a enlaces múltiples carbono-carbono tales como las reacciones tiol-eno, las cuales consisten simplemente en una reacción de hidrotiolación. Hay varias características asociadas a este tipo de reacciones que las hace atractivas. Primero, las reacciones de hidrotiolación pueden proceder bajo condiciones de reacción muy variadas. Entre las rutas principales están: (i) la adición radical anti-Markovnikov y (ii) la reacción de adición de Michael catalizada por una base o nucleófilo. Segundo, se pueden utilizar una amplia variedad de enos que sirven de sustratos para estas reacciones, las cuales pueden incluir especies activadas o no como así también, enlaces olefínicos multi-sustituídos. Por último, cualquier tiol puede ser utilizado para la reacción tiol-eno, incluyendo especies altamente funcionalizadas<sup>1,2</sup>. En el caso de la reacción de adición de Michael, la reacción procede fácilmente entre especies nucleofílicas y especies insaturadas con un C=C activado en condiciones básicas. Trabajos previos han mostrado que las aminas primarias y secundarias en cantidades catalíticas producen una rápida y eficiente reacción de adición tio-Michael entre tioles alifáticos y metacrilatos deficientes de electrones. En este trabajo se estudiaron las cinéticas de conversión de los productos de las reacciones de adición de Michael basadas en distintos sistemas tiol-metacrilato catalizadas con aminas primarias mediante espectroscopías FTIR y Raman.

## Materiales

Se prepararon mezclas tiol-metacrilato a partir del monómero con funcionalidades tiol pentaeritritoltetraquis (3-mercaptopropionato) (METKMP) y los siguientes monómeros metacrilato: 2,2-bis[4-(2-metacriloxietoxi)fenil]propano, Mn 540 g/mol (BisEMA-540), 2,2-bis[4-(2-metacriloxietoxi)fenil]propano, Mn 1700 g/mol (BisEMA-1700), 1,6-bis (metacrililoxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano (UDMA), y una mezcla de (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)fenil]propano), BisGMA y trietilenglicol

dimetacrilato, TEGDMA, (BisTEG), en una proporción en masa 70:30. Las mezclas en distintas relaciones molares de grupos reactivos tiol y metacrilatos se activaron con 2 % P/P de las aminas primarias propilamina y octilamina.

## Resultados

La reacción entre un grupo tiol del METKMP y un grupo metacrilato se muestra en la Figura 1.

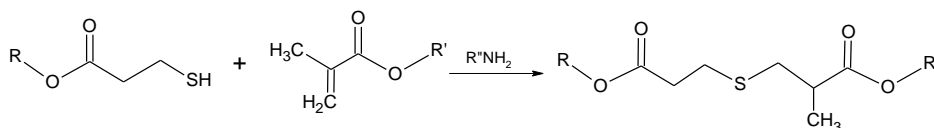


Figura 1. Reacción de adición tio-Michael catalizada por aminas.

Esta reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y la cinética de conversión se siguió mediante espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier, FTIR, en el rango cercano siguiendo la evolución de la señal asociada al primer sobretono del enlace =C-H (a  $6165\text{ cm}^{-1}$ ) en función del tiempo de reacción. El pico correspondiente al estiramiento S-H del tiol está localizado en  $2568\text{ cm}^{-1}$  en la región media del MIR (Figura 2), sin embargo la absorbancia del grupo tiol fue más baja que los límites detectables para las formulaciones estudiadas. Por este motivo, la conversión de grupos tiol se siguió por espectroscopía Raman a través de la banda a  $2576\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento S-H del METKMP en las muestras finales (Figura 3).

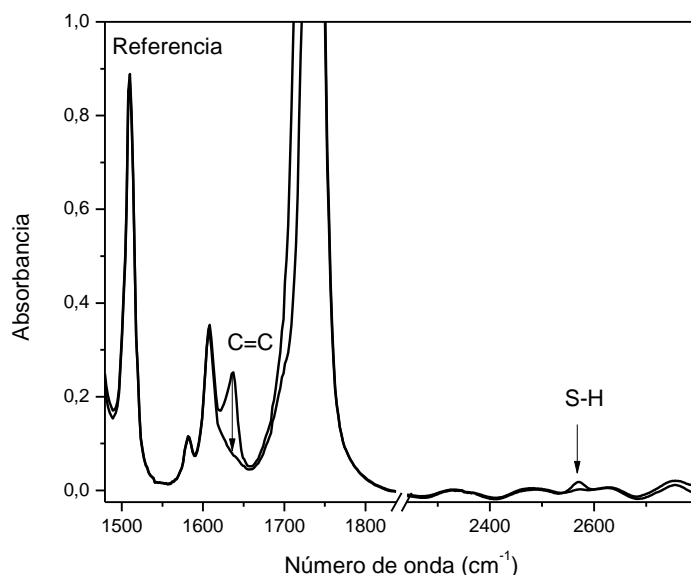


Figura 2. Picos característicos del espectro FTIR de una mezcla tiol/metacrilato (METKMP). La banda a  $1510\text{ cm}^{-1}$  se seleccionó como banda de referencia interna.

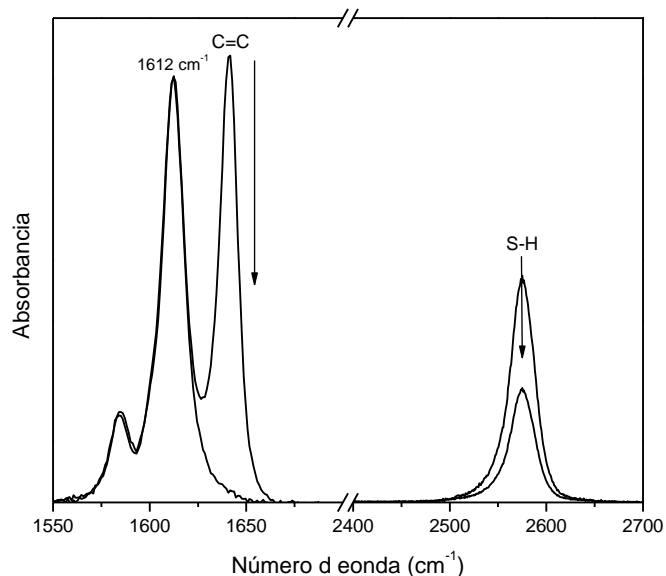


Figura 3. Picos característicos del espectro Raman de una mezcla tiol/metacrilato (METKMP). La banda a  $1612\text{ cm}^{-1}$  se seleccionó como banda de referencia interna

Las aminas primarias son más nucleofílicas que las aminas terciarias, por este motivo se estudió el efecto de la estructura de la amina primaria sobre la reacción. Se realizó el estudio de conversión de dobles enlaces en función del tiempo de reacción para una muestra de BisEMA-540 y tiol en una relación molar de grupos funcionales reactivos tiol/metacrilato estequiométrica, catalizada con 2 % P/P propilamina y octilamina, mediante FTIR. En este tipo de reacciones la formación de un tiolato debe seguirse por una adición nucleofílica sobre el grupo metacrilato. Se observó que la conversión máxima alcanzada disminuye con el aumento del tamaño de la cadena de la amina utilizada, lo que se atribuye a impedimentos estéricos y una menor relación de grupos reactivos. Por esto se seleccionó como catalizador un 2% de propilamina para el resto de las muestras estudiadas.

Los gráficos de conversión de C=C en muestras con una relación molar de grupos funcionales reactivos tiol/metacrilato estequiométrica y propilamina como catalizador mostraron que los monómeros metacrilatos BisTEG, BisEMA-540 y UDMA alcanzan el plateau luego de 500 minutos de reacción, con una conversión máxima de alrededor 0,93 en todos los casos. Esto indica que la reactividad de los grupos metacrilato es independiente de la estructura interna de los monómeros debido a que el tamaño de las moléculas es similar en los tres casos. Por otra parte, los estudios de conversión de grupos tiol por espectroscopía Raman<sup>3</sup> en las muestras finales luego de un día de reacción, mostraron que tanto la banda del C=C como la banda de los grupos tiol desapareció completamente. El estudio del efecto de la longitud de la cadena del monómero, se estudió con BisEMA-540 y BisEMA-1700 siguiendo las mismas concentraciones anteriormente mencionadas (Figura 4). Se puede observar que las muestras con BisEMA-1700 llegan a conversión completa más rápidamente debido a un efecto topológico en la matriz y a que se obtienen cadenas más elásticas.

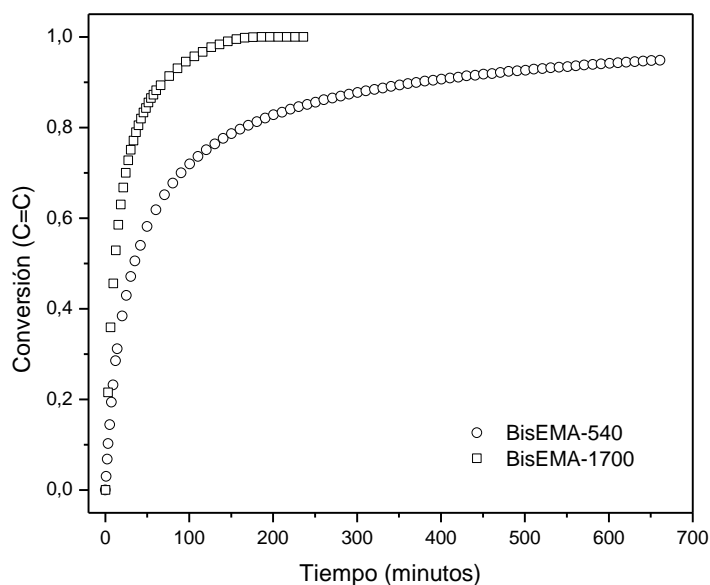


Figura 4. Conversión de grupos metacrilato vs. tiempo de reacción para muestras de BisEMA con distinta longitud en la cadena y 2 % de propilamina.

## Conclusiones

Se realizó la síntesis de muestras tiol-metacrilatos mediante catálisis básica, donde se pudieron confirmar diferentes comportamientos dependiendo de la naturaleza de los monómeros metacrilatos y de la estructura del catalizador utilizado.

## Referencias

- 1.- Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Todd Roper. J Polym Scie: Part A: Pol Chem. 2004, 42, 5301-5338.
- 2.- Lowe, A. B. Polym Chem. 2010, 1, 17-36.
- 3.- Asmussen, S. V.; Vallo, C. I. Eur Polym J. 2016, 79, 163–175.