

## ALGUNOS ASPECTOS FISICO-QUIMICOS DE LOS POLIDIACETILENOS

Mónica Mclo y Liliana Egurem\*

Pontificia Universidad Católica del Perú

### INTRODUCCION

Los polidiacetilenos (PDA) han recibido mucha atención en los últimos años, no sólo desde el punto de vista mecanístico de su formación sino debido a aspectos tecnológicos potencialmente importantes, tales como propiedades ópticas no lineales en el estado sólido y efectos inusuales cromotrópicos y dicróicos en solución. En el presente artículo describimos algunos aspectos mecanísticos y energéticos involucrados en la polimerización térmica de diacetilenos, así como características estructurales y colores de los mismos.

### POLIMERIZACION EN FASE SOLIDA

Típicamente, los diacetilenos disustituídos,  $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ , son sólidos fácilmente manipulables, lo cual es una gran ventaja con respecto a monómeros líquidos o gaseosos [1]. La variedad de los grupos sustituyentes R es grande; sin embargo, no se han reportado procedimientos satisfactorios para la síntesis del polímero sin sustituyentes ( $R=H$ ) [2].

Los diacetilenos polimerizan en el estado sólido tanto por calentamiento como por exposición a radiación de alta energía, como radiación UV, rayos X

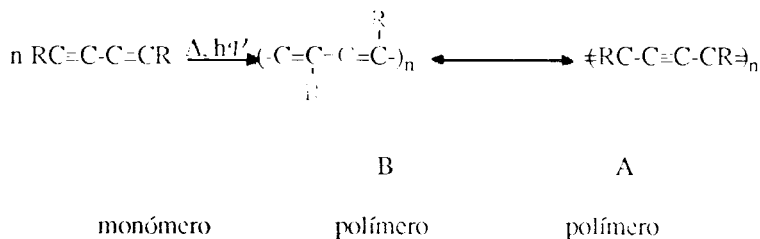
---

\* PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química.

y rayos  $\gamma$  [3]. Durante el proceso de polimerización en el estado sólido, la estructura cristalina generalmente se mantiene [1], es decir, un cristal individual de diacetileno es convertido en otro cristal de polidiacetileno [2]. Esto conduce a cristales individuales de polímero prácticamente sin defectos (anteriormente se ha observado este fenómeno en la preparación de politiazilo,  $(SN)_x$ ) [1,2].

Este es un buen ejemplo de reacciones al estado sólido controladas por el tipo de red cristalina [4].

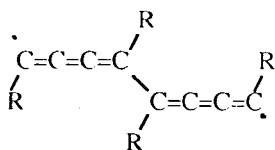
El interés actual en los diacetilenos se debe en gran parte al trabajo de G. Wegner [5], quien identificó el proceso de polimerización como una reacción de adición 1,4-:



Como toda reacción en cadena, la polimerización consta de por lo menos tres reacciones elementales:

- a) formación del centro activo,
- b) crecimiento de la cadena,
- c) rompimiento de la cadena.

La polimerización de diacetilenos es iniciada por el dímero biradical [3,4]:



El polímero tiene un esqueleto planar, totalmente conjugado, con una configuración *trans*. Se ha determinado plenamente la estructura de cinco polidiacetilenos diferentes ( $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_{3,4}\text{OCONHCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_{1,2}\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ) por estudios con rayos X. Tres de ellos tienen una estructura tipo acetileno A y dos presentan estructura tipo butatrieno B; además, estudios espectroscópicos sugieren un equilibrio entre ambas estructuras,  $\text{B} \rightleftharpoons \text{A}$  [4].

## ASPECTOS MECANISTICOS Y ENERGETICOS

Hoy en día es relativamente común el uso de técnicas de calorimetría de barrido diferencial (DSC), tanto isotérmicamente como con temperatura programada, en el análisis de las cinéticas de polimerizaciones convencionales. Asimismo, con esta técnica pueden determinarse diversos parámetros energéticos, tales como calor de polimerización, energía de activación, etc. [4].

El diacetileno más ampliamente investigado es el politoluensulfonato, PTS ( $R=-CH_2SO_3C_6H_4CH_3$ ) debido a que el cristal de polímero es prácticamente unidimensional en sus propiedades ópticas y polimeriza cuantitativamente por calentamiento o por irradiación con alta energía. El proceso de polimerización del PTS es interesante por el efecto "autocatalítico" observado en las curvas de conversión de polímero vs. tiempo, obtenidas empleando técnicas de extracción de monómero. Cuando ocurre un 10% de conversión a polímero, la velocidad de polimerización aumenta drásticamente (aproximadamente 100 veces) y la conversión a polímero se acerca rápidamente al 100%. Este efecto fue descubierto por G. Wegner [5,6] y luego estudiado por varios otros investigadores.

Además, R.R. Chance y colaboradores [7] concluyen que, a pesar de que la velocidad de polimerización sufre un gran incremento cerca al 10% de conversión, la energía de activación para la polimerización térmica ( $E_a = 22,5$  kcal/mol) es aparentemente independiente de la conversión. Esta energía de activación está asociada principalmente a la etapa de iniciación de la cadena, más que a la etapa de propagación, hecho que se comprueba con las pequeñas ( $\sim 2$  kcal/mol) energías de activación para las polimerizaciones por irradiación con luz UV o rayos  $\gamma$  [4].

En base a estudios del mismo Wegner sobre el PTS [5,6] y diez diferentes diacetilenos, y los trabajos de R.R. Chance, se puede aseverar que las energías de activación en la polimerización de diacetilenos se encuentran en el rango de 19-25 kcal/mol.

G.N. Patel y su grupo de trabajo [4] fueron los primeros en determinar el  $\Delta H_p$  para el PTS, basándose en cálculos termoquímicos simples, usando los datos de Dewar [8] para las energías de enlace C-C con diferentes hibridaciones.

Considerando un total de cinco enlaces para el monómero y seis enlaces para el polímero, mediante cálculos se encuentran valores de  $\Delta H_p = -29,4$

kcal/mol para la secuencia de enlace tipo acetileno (esquema A de la Figura 1) y de -35,1 kcal/mol para la secuencia tipo butatrieno (esquema B).

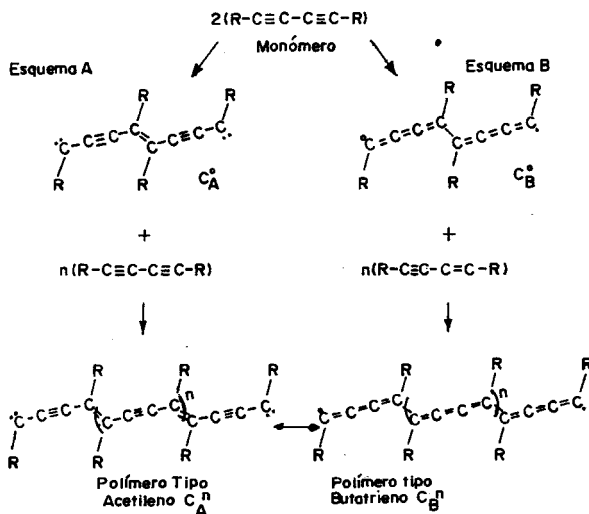


Fig. 1: Esquema vía carbeno y radical para la polimerización térmica de diacetilenos.

Construyendo la relación longitud de enlace / energía de enlace, a partir de los valores de Dewar para energías de enlace y los valores de longitudes de enlace en el polímero por estudios con rayos X, se obtiene el valor de -31,5 kcal/mol para el PTS considerando el enlace tipo acetileno. Además, para los cinco polidiacetilenos cuya estructura está totalmente determinada se obtuvieron los siguientes valores para la relación: -30,6 kcal/mol para las tres estructuras determinadas de acuerdo al patrón tipo acetileno y -31,0 kcal/mol para las dos estructuras tipo butatrieno.

Los valores estimados para  $\Delta H_p$  por otros métodos dan resultados similares. De esta manera, el valor experimental de  $\Delta H_p$  para el PTS concuerda con los resultados esperados a partir de consideraciones termoquímicas. Por lo tanto, se puede asumir que los resultados para el PTS son valores típicos para diacetilenos polimerizables térmicamente. Los valores promedio para ambos parámetros energéticos serán:  $E_a \sim 1,0$  eV y  $\Delta H_p \sim 1,6$  eV.

El primer paso importante en la discusión del mecanismo de polimerización de diacetilenos es analizar si la etapa de iniciación (v.g., la dimerización

en la Figura 1) es un proceso "térmicamente permitido" a partir de consideraciones de orbitales moleculares [4], que pueden visualizarse con el esquema de radicales en la Figura 1, pues los cambios de enlace se restringen al plano del esqueleto y se puede trabajar con la simetría  $C_2$ . Además, se puede incluir también la forma resonante  $(R)C\equiv C-C=C(R)-(R)C\equiv C(R)$  de  $C_B^\circ$  en la Figura 1. Con estas simplificaciones, el problema es análogo a la dimerización del etileno para formar un birradical, el cual es un proceso térmicamente permitido. Es razonable, por tanto, asumir que no existe impedimento en cuanto a simetría de orbitales para la dimerización de dos unidades de diacetileno. Por ello, el valor de  $E_a$  obtenido debe ser una medida aproximada de la diferencia en energía de dos monómeros de diacetileno y el dímero birradical (o bicarbeno). La Figura 2 ilustra el diagrama resultante para la reacción de polimerización del diacetileno.

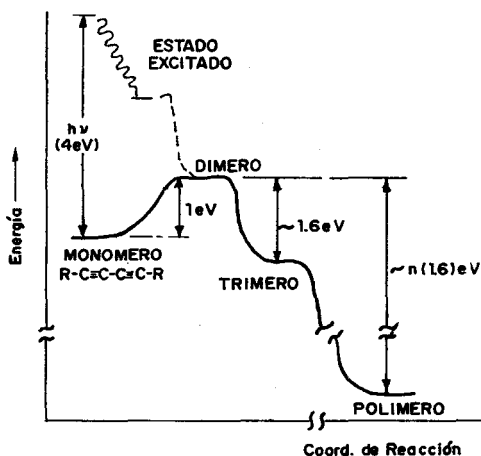
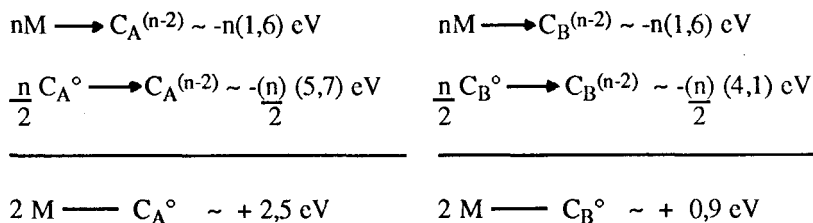


Fig. 2: Diagrama de reacción para la polimerización térmica de diacetilenos

Los requisitos energéticos del proceso de dimerización basados en las medidas de  $\Delta H_p$  obtenidas por G.N. Patel [4], pueden estimarse asumiendo que la reacción de dos unidades  $C_A^\circ$  en la Figura 1 será exotérmica en aproximadamente la energía de un enlace doble  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  (5,7 eV), y que la reacción de dos unidades  $C_B^\circ$  será exotérmica en aproximadamente la energía de un enlace simple  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  (4,1 eV) [4]:



La  $E_a = 2,5 \text{ eV}$  estimada para el esquema vía carboneno es inaceptablemente alta, debido a que la formación de  $C_A^\circ$  requiere la ruptura de dos enlaces  $\pi$  carbono-carbono. Mientras que el esquema vía radicales provee un estimado de la  $E_a = 0,9 \text{ eV}$ , bastante razonable. Es así como a partir de estas simples consideraciones energéticas se llega a la elucidación del mecanismo de polimerización vía dirradicales.

### POLIDIACETILENOS Y SUS COLORES

Los diacetilenos,  $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ , y sus polímeros,  $\text{-(CR-C}\equiv\text{C-CR)}_x$ , exhiben cambios de color fácilmente observables durante la polimerización térmica, degradación, cambios de fase, disolución, gelación, intercambio iónico y cambios conformacionales [1].

Típicamente los monómeros son incoloros, mientras que los diacetilenos parcialmente polimerizados son azules, violetas o rojos [3]. Los polidiacetilenos tienen un esqueleto altamente conjugado. El color de estos compuestos se debe a este esqueleto insaturado, y los grupos laterales tienen un efecto pequeño sobre el color del producto. Tal como se puede apreciar en la Figura 3, los orbitales  $\pi$  de átomos de carbono adyacentes se superponen. Debido a esto, los electrones  $\pi$  se encuentran delocalizados a lo largo del esqueleto.

El color está determinado por la longitud efectiva de conjugación " $l_c$ " sobre la cual los electrones  $\pi$  son delocalizados. La relación entre el color del polímero y la longitud efectiva de conjugación se explica en la Tabla 1 [1].

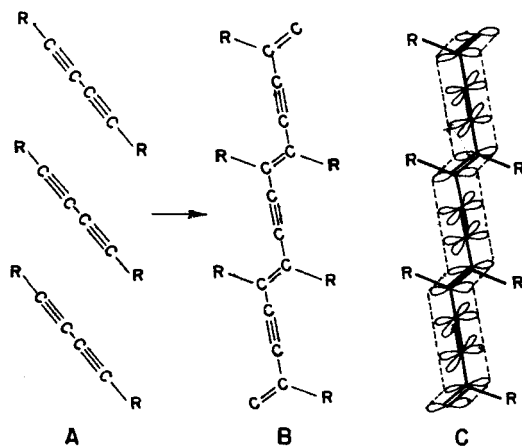


Fig. 3: Estructuras de diacetileno y sus polímeros: A, monómero; B, polímero; C, traslape de orbitales  $\pi$  del esqueleto conjugado.

TABLA 1: Colores y conformaciones de polidiacetileno

- 
- A. Color azul ( $l_c > 30$  u.r.\*)
- 1) Planar y sin tensión.
  - 2) Planar y comprimida.
  - 3) Planaridad periódicamente interrumpida.
- B. Color rojo ( $20$  u.r.  $> l_c > 10$  u.r.)
- 1) Planar y estirada.
  - 2) Periódicamente interrumpida.
  - 3) Ligeramente torcida.
  - 4) Estructura plana tipo butatrieno.
  - 5) Baja concentración de defectos estructurales.
- C. Color amarillo ( $l_c < 6$  u.r.)
- 1) Altamente no planar.
  - 2) Altamente estirada.
  - 3) Altamente torcida.
  - 4) Planaridad periódicamente interrumpida.
  - 5) Isomerización con grupos laterales.
  - 6) Alta concentración de defectos estructurales.
- 

\* u.r. = unidades repetidas.

En general, las moléculas de polímero con electrones delocalizados sobre un sistema conjugado más largo, v.g., con un  $l_c$  más alto, absorben energía a longitudes de onda mayores y aparecen de color azul; si los electrones se delocalizan sobre un sistema conjugado más corto, v.g., para un  $l_c$  más bajo, las moléculas de polímero absorben energía a menores longitudes de onda y aparecen de color amarillo. Moléculas poliméricas con un valor intermedio de  $l_c$  aparecen de color rojo.

Los polidiacetilenos sustituidos con uretano son únicos porque la funcionalidad de sus grupos laterales les permite formar enlaces de hidrógeno. La Figura 4 ilustra la estructura general de los polidiacetilenos con enlaces de hidrógeno.

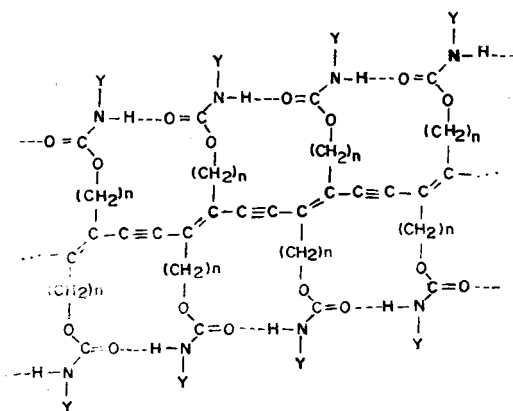


Fig. 4: Conformación planar con enlaces de hidrógeno para un polidiacetileno con sustituyentes uretano.

Hay dos cadenas enlazadas mediante puentes de hidrógeno, una a cada lado del esqueleto. Estas cadenas con puentes de hidrógeno mantienen el esqueleto del polímero en un mismo plano. Algunas de las conformaciones importantes que la cadena del polímero puede asumir se muestran en la Figura 5; el esqueleto, los enlaces de hidrógeno, los grupos laterales y el sustituyente Y de la molécula del polímero se representan en la Figura 5 como la línea central en zig zag, dos líneas verticales punteadas, líneas horizontales continuas y puntos, respectivamente. El arreglo espacial de los enlaces de hidrógeno determina la conformación y por tanto el color del esqueleto.



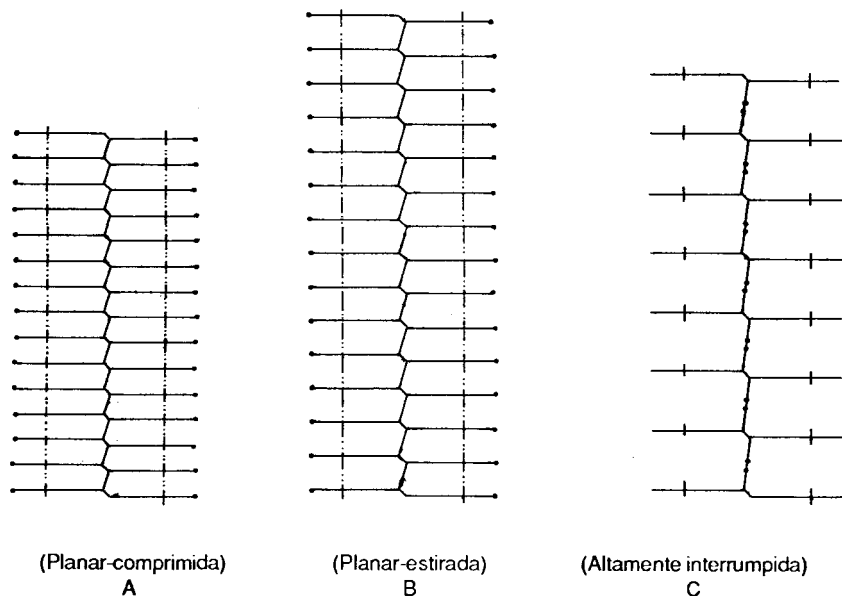


Fig. 5: Algunas conformaciones importantes en polidiacetilenos sustituidos con uretano.

En el caso del 4BCMU ( $R=-(CH_2)_4OCONHCH_2COO(CH_2)_3CH_3$ ), las moléculas del nomómero en el cristal están empaçadas de manera que se unen mediante puentes de hidrógeno. Durante la polimerización estos enlaces de hidrógeno permanecen inalterados. Con el objeto de mantener la solución sólida, el esqueleto está comprimido y es planar en el caso del 4BCMU parcialmente polimerizado (Figura 5A). Una molécula de polidiacetileno planar y comprimida se verá azul (Tabla 1A), porque su  $lc$  es mucho mayor que 30 unidades repetidas. Si la solución sólida se destruye, el esqueleto puede entonces adquirir una conformación tensionada (Figura 3B), la destrucción puede ser producida tanto por fusión como por disolución de las moléculas sin reaccionar. La conformación tensionada, con un  $lc$  disminuido, conduce a un color rojo (Tabla 18). La planaridad del esqueleto se puede destruir si los enlaces de hidrógeno se rompen, el esqueleto puede entonces rotar alrededor de los enlaces simples y asumir una conformación no planar (Figura 3C), la superposición de orbitales  $\pi$  (Figura 1) será interrumpida, como consecuencia  $lc$  disminuye y el esqueleto da lugar a un color amarillo (Tabla 1C).

## CONCLUSIONES

A pesar de que los argumentos empleados en la elucidación del mecanismo de polimerización obviamente simplifican el problema, creemos que la dirección para futuros cálculos teóricos de la energía y el mecanismo de la polimerización de diacetilenos está ya claramente indicada. Queda pendiente el estudio de nuevos sistemas de diacetilenos, así como la verificación de la variación de colores en función de la longitud de conjugación y los análisis estructurales correspondientes.

## REFERENCIAS

1. Patel, G.N. y Yang, N. (1983) *J. Chem. Educ.* **60**, 181.
2. Wudl, F. y Bitler, S.P. (1986) *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4685.
3. Miller, G.G. y Patel, G.N. (1981) *Polymer J.* **13**, 1075.
4. Patel, G.N., Chance, R.R., Turi, E.A. y Khanna, Y.P. (1978) *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6644.
5. Wegner, G. (1970) *Makromol. Chem.* **134**, 219.
6. Wegner, G. (1971) *Makromol. Chem.* **145**, 85.
7. Chance, R.R. y Sowa, J.M. (1977) *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6703.
8. Dewar, M.J.S. (1962) **Hyperconjugation**, Ronald Press, New York, pp. 66.