

# MÁSTER EN QUÍMICA SINTÉTICA E INDUSTRIAL



**Universidad de Valladolid**

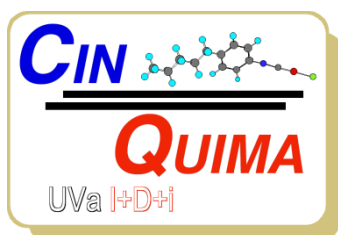
**IU CINQUIMA/Química Inorgánica**

## **FUNCIONALIZACIÓN DE POLINORBORNENOS**

### **VINÍLICOS MEDIANTE REACCIONES DE**

### **ACOPLAMIENTO C-C CATALIZADAS POR**

### **PALADIO**



Eduardo Sánchez Pérez

Tutora: Dra. Ana Carmen Albéniz

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. OBJETIVOS
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
  - 3.1. Síntesis de los polinorbornenos vinílicos
    - 3.1.1 Derivados de la homo y copolimerización de p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NB y norborneno
    - 3.1.2 Copolímero Copol-NBNB(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br
  - 3.2. Síntesis de [(Copol-NB-NBC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PdBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] por Adición Oxidante
  - 3.3. Reacciones de funcionalización de Copol-NB-NBC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>p-Br
    - 3.3.1. Reacciones de Suzuki
    - 3.3.2. Reacciones de Stille
    - 3.3.3. Otras reacciones
  - 3.4. Reacciones de funcionalización de Copol-NBNB(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br. Reacciones de Suzuki
4. PARTE EXPERIMENTAL
  - 4.1. Generalidades
  - 4.2. Síntesis de p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NB
  - 4.3. Copolimerización de p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NB con norborneno
  - 4.4. Homopolimerización de p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NB
  - 4.5. Síntesis de [(Copol-NB-NBC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PdBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
  - 4.6. Reacciones de funcionalización
    - 4.6.1. Funcionalización de Copol-NB-NBC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>p-Br
    - 4.6.2. Funcionalización de Copol-NBNB(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br
5. CONCLUSIONES

## 1. INTRODUCCIÓN

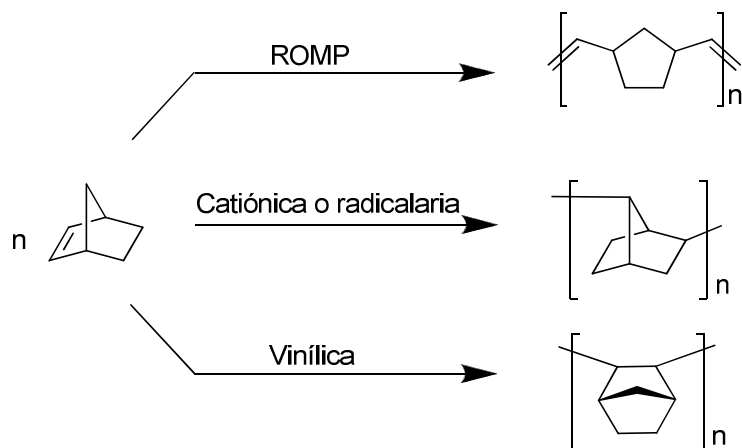
Los polinorbornenos son compuestos de especial interés debido a las propiedades físicas que poseen: alta temperatura de transición vítrea, transparencia óptica, baja birrefringencia.<sup>1</sup> Estas propiedades hacen que este tipo de compuestos sean adecuados para la fabricación de materiales ópticos, electrónicos y otras aplicaciones.

Se pueden obtener polinorbornenos con estructuras y propiedades distintas mediante diferentes métodos de polimerización: a) vinílica: se obtiene norborneno saturado, generalmente con conectividad entre los carbonos 5, 6. En este tipo de polimerización sólo interviene la componente  $\pi$  del doble enlace de manera que la estructura bicíclica del norborneno queda inalterada. Esta polimerización es una polimerización clásica de olefinas por adición y suele producirse por un mecanismo de inserción usando complejos metálicos como catalizadores; b) ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization): esta polimerización produce una apertura de uno de los ciclos del norborneno y cada unidad de repetición polimérica mantiene un doble enlace; c) radicalaria o catiónica: implica una reorganización de la estructura del norborneno (esquema 1).<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Hennis et Al.; *Organometallics* **2001**, 20, 2802-2812

<sup>2</sup> Frank, P. Alt, Walter Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1951-1956



Esquema 1

De todos ellos quizá el más estudiado es la polimerización ROMP. Mediante este método el polinorborneno obtenido aún conserva dobles enlaces en su estructura y estos dobles enlaces permiten un entrecruzamiento de las cadenas del polímero (vulcanizado).<sup>3</sup> El proceso comercial de polimerización emplea  $\text{RuCl}_3/\text{HCl}$  como catalizador en butanol. En otros procesos ROMP se emplean sistemas catalíticos basados en W, Mo, Re, Ru, Ti, Os y Ta. El proceso ROMP permite la polimerización de norbornenos funcionalizados.

La polimerización vinílica, en la cual nos centraremos, permite mantener intacta la estructura bicíclica del norborneno, es decir, solo interviene la componente  $\pi$  del doble enlace en la polimerización. A través de esta polimerización se obtiene un producto saturado sin centros reactivos. Así, este esqueleto estable permite usarlos como soporte, de modo que la reactividad de estos polímeros se centre en los diferentes restos orgánicos que se anclan al esqueleto de norborneno.

<sup>3</sup> Janiak, C.; Lassahn, P. G.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 166, 193–209

El polinorborneno vinílico es sin duda un polímero especial. Presenta una alta temperatura de transición vítrea y pueden destacarse sus propiedades mecánicas, resistencia al calor y transparencia. Las películas hechas a partir de este material son excelentes en materia de transparencia y resistencia al calor, de manera que no se producen cambios en sus características viscoelásticas y eléctricas a temperaturas considerablemente altas. Tales películas son adecuadas para un condensador o un aislante. Las películas de polinorborneno se aplican como coberturas en pantallas de cristal líquido. El polímero se desarrolla por la Compañía de BF Goodrich bajo el nombre comercial polímero dieléctrico Avatrel ®.

A pesar de estas atractivas propiedades, la adherencia a distintas superficies y sustratos suele ser baja. Esto es debido a que el polinorborneno posee un esqueleto saturado sin centros polares, lo que no permite establecer interacciones con las superficies. Se ha intentado solventar este problema uniendo grupos trietoxisilil al esqueleto del polímero.<sup>3</sup> La presencia de otros grupos funcionales también podría aumentar la adherencia por lo que la funcionalización del polinorborneno vinílico es un tema de interés.

En la literatura se describen catalizadores basados en metales de transición como Ti, Zr, Co, Cr, Ni, Pd para la homopolimerización vinílica de norborneno. Pueden establecerse tres grupos de catalizadores en función del metal que lo formen: a) metales del principio de la serie de transición; b) metales del final de la serie de transición como Pd (II) y Ni (II); c) Menos usados y rara vez mencionados metales del centro de la serie Cr y Co.

Según se describe en la literatura, la polimerización vinílica de norborneno se llevo a cabo con un compuesto de Pd como catalizador por primera vez en 1966, empleando

PdCl<sub>2</sub>.<sup>4</sup> No fue hasta la década de los 90 cuando se comenzó a usar complejos de Ni en la polimerización vinílica de norborneno.<sup>5</sup>

La polimerización vinílica de norbornenos sustituidos y su copolimerización con norborneno no es un proceso fácil y normalmente no ocurre con buenos rendimientos. Se ha propuesto que en algunos casos estas dificultades se deben a la presencia de sustituyentes que contengan átomos dadores, como en un ester, y que pueden retrasar la propagación de la cadena a través de una coordinación al metal.<sup>6,7</sup> Por este motivo, en este trabajo, se ha buscado una alternativa a la polimerización directa de norborneno sustituido que permita obtener un esqueleto hidrocarbonado saturado pero que además permita la introducción de una gran variedad de grupos funcionales.

En nuestro grupo de investigación se ha trabajado con anterioridad en la síntesis y aplicación de polinorbornenos funcionalizados.<sup>8,9,10,11,12</sup>

El trabajo más próximo al que aquí se describe se basa en el estudio de haloalquil-polinorbornenos,<sup>8</sup> Copol-NBNB-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X (esquema 2).

---

<sup>4</sup> R.G. Schultz, *Polym. Lett.*, **1966**, *4*, 541–546

<sup>5</sup> T.J. Deming, B.M. Novak, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 7089–7091.

<sup>6</sup> Boffa, L. S.; Novak, B. M.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1493

<sup>7</sup> Blank, F.; Janiak, C.; *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, *253*, 827–861

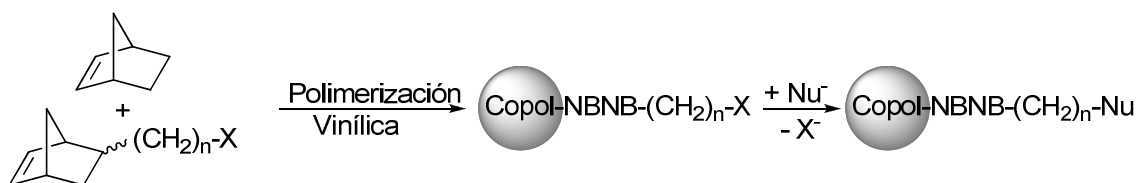
<sup>8</sup> Martínez-Arranz, S.; Albéniz, A. C.; Espinet, P. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7482-7487

<sup>9</sup> Casares, J.A.; Espinet, P.; Martín-Alvarez, J. M.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Salas, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3825-3831

<sup>10</sup> Carrera, N.; Gutiérrez, E.; Benavente, R.; Villavieja, M. M.; Albéniz, A. C.; Espinet, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10141

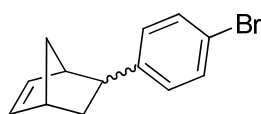
<sup>11</sup> Meana, I.; Albeniz, Ana C.; Espinet, P. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2010**, *352*(17), 2887-2891

<sup>12</sup> Martínez-Arranz, S.; Carrera, N.; Albeniz, Ana C.; Espinet, P.; Vidal-Moya, A. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2012**, *354*(18), 3551-3560

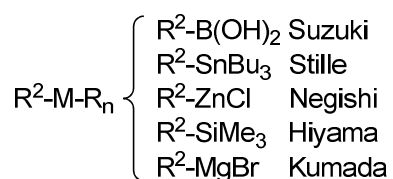
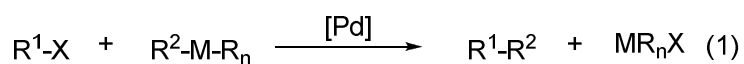
**Esquema 2**

Tanto los homopolímeros como los copolímeros pueden obtenerse mediante polimerización vinílica cuando se parte de un derivado haloalquílico de norborneno como monómero; generalmente el halógeno empleado es Cl o Br. En ese estudio se demuestra que es posible introducir una gran variedad de grupos funcionales mediante reacciones de sustitución nucleofílica. Los mejores resultados se obtuvieron para los compuestos bromados.

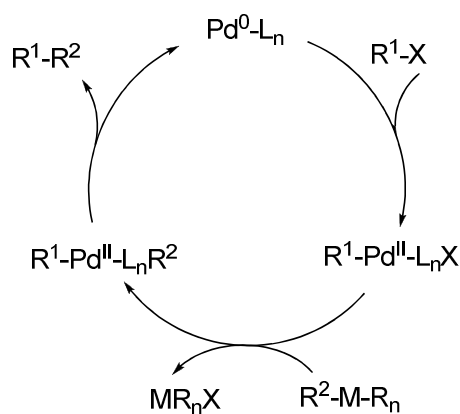
En este trabajo se ha llevado a cabo la preparación de polinorbornenos con grupos bromoarilo mediante homopolimerización y copolimerización vinílica del derivado bromoarilo de norborneno p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NB (figura 1).

**Figura 1**

Se han buscado diversos métodos que permitieran la funcionalización del polímero resultante, Copol-NB-NBC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>p-Br, mediante reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por complejos de Pd. Existen numerosas reacciones de este tipo que se diferencian en el compuesto organometálico que se emplea como nucleófilo (ecuación 1), por lo que las posibilidades de funcionalización del polímero son muchas.



El mecanismo de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd se puede representar mediante un ciclo catalítico general que engloba tres etapas básicas: adición oxidante, transmetalación y eliminación reductora (esquema 3).<sup>13</sup>



**Esquema 3**

La facilidad de la adición oxidante está relacionada con la reactividad relativa del electrófilo orgánico, que disminuye según X:  $I > OTf > Br \gg Cl$ .

Las reacciones de acoplamiento C-C constan de una etapa de transmetalación a un halogenuro de Pd(II), demostrando ser clave en el proceso. Esta etapa es la que

<sup>13</sup> Miyaura, N.; Suzuki, A.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483



diferencia las distintas reacciones de acoplamiento y en función de cuál sea  $MR_n$  tenemos los distintos procesos que resume la ecuación 1.

La facilidad con que se produce la eliminación reductora tampoco es la misma para todos los restos orgánicos, siguiendo la secuencia: Ar-Ar > Ar-Alq > Alq-Alq.

Cuando el acoplamiento se produce con un alquilo se presentan dificultades adicionales.

La adición oxidante a paladio se produce más lentamente y además si ésta se lleva a cabo la transmetalación que sigue puede competir la  $\beta$ -eliminación de hidrógeno. Una forma de solventar estas desventajas sería emplear sustratos con los que se pueda llevar a cabo la etapa de adición oxidante con facilidad y que además no posean en su estructura hidrógenos en posición  $\beta$ , aunque esto limitaría enormemente el alcance de la reacción. En los últimos años, el empleo de fosfinas voluminosas y con elevada densidad electrónica han demostrado ser efectivo en este tipo de reacciones,<sup>14,15</sup> aunque el acoplamiento  $Csp^3$ -R sigue estando mucho menos extendido que el de grupos con carbonos  $sp^2$  o  $sp$ .

Desde el comienzo de la década de 1980, la reacción de Suzuki es una de las reacciones más empleadas y versátiles en la formación de enlaces C-C, en particular en la síntesis de biarilos, con buenos rendimientos y selectividad.<sup>16,17</sup> Se trata de una reacción de acoplamiento entre un compuesto halogenado y un compuesto de boro catalizada por un complejo de paladio. Además, la gran variedad de compuestos halogenados y de boro disponibles comercialmente hace de ésta una reacción muy atractiva.

---

<sup>14</sup> Netherton, M. R.; Dai, C.; Neuschütz, K.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099-10100

<sup>15</sup> Kirchhoff, J. H.; Dai, C.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*(11), 1945-1947

<sup>16</sup> Leadbeater, N. E.; Marco, M.; *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5660-5667

<sup>17</sup> Hassan et Al.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469

Los derivados borónicos presentan varias ventajas frente a otros compuestos organometálicos. La primera es que toleran una amplia gama de grupos funcionales tales como, carbonilos, carboxilos, aminas, etc. La segunda ventaja es la baja toxicidad que presentan estos compuestos, tanto reactivos como subproductos obtenidos, especialmente si los comparamos con los compuestos de estaño empleados en la reacción de Stille.<sup>18</sup> Entre otras ventajas, estos compuestos son fáciles de manipular presentando un menor riesgo frente a otros derivados organometálicos.

En este trabajo se ha empleado esta reacción fundamentalmente, aunque también se ha explorado la utilización de otras reacciones de acoplamiento.

---

<sup>18</sup> Valente, C.; Çalimsiz, S.; Hoi, K. H.; Mallik, D.; Sayah M.; Organ, M. G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 3314 – 3332

## 2. OBJETIVOS

La realización de este trabajo pretende alcanzar varios objetivos. El primero de ellos es demostrar que es posible copolimerizar el p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NB con norborneno mediante polimerización de tipo vinílico, obteniendo copolímeros de esqueleto saturado con distintos grados de incorporación del monómero sustituido, así como la homopolimerización del p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NB.

En segundo lugar se pretende lograr la funcionalización de los copolímeros obtenidos mediante reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por paladio. La funcionalización está orientada a insertar grupos que permitan aumentar la polaridad de las cadenas y así mejorar las propiedades de adhesión de los polinorbornenos vinílicos en superficies. Adicionalmente el desarrollo de nuevos modos de funcionalización permitirán usarlos en el anclaje y soporte de reactivos o catalizadores sobre el esqueleto polimérico para su uso en procesos de síntesis más limpios.

En tercer lugar se intentará la funcionalización del Copol-NBNB(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br empleando reacciones de acoplamiento C-C, lo que supone un reto mayor por la dificultad en el acoplamiento de grupos alquilo.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Información Reservada**

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

**Información Reservada**

## 5. CONCLUSIONES

Al finalizar este estudio se puede concluir que el monómero sintetizado,  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{-NB}$ , se puede homopolimerizar y copolimerizar con norborneno y no está sujeto a los problemas de la polimerización vinílica directa en compuestos de norborneno sustituido. Este proceso permite obtener copolímeros con distinta composición y como consecuencia con diferente concentración de grupos bromoarilo.

Se puede lograr la funcionalización de los distintos copolímeros y el homopolímero mediante diversas reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por paladio siendo la reacción de Suzuki la más eficaz. Esta reacción permite la sustitución del bromo en los polímeros por arilos sustituidos. Las reacciones de Stille y Sonogashira también permiten introducir grupos arilo o alquínico en el polímero aunque con rendimientos menores.

La funcionalización de aquil norbornenos es posible mediante la reacción de Suzuki. Además los rendimientos logrados son muy satisfactorios.

## ABREVIATURAS

NB	Norborneno
Pf	Pentafluorofenilo
Dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
Copol	Copolímero
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Infrarrojo