

Obtención de Copolímeros poli(metilmetacrilato)-bloque-(N-metacriloxietil-6-nitro-espirobenzopiroanindolina) por Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo catalizada por Cobre.

G. Rodríguez, L.E. Elizalde*, G. De los Santos, L. Guillén

*Centro de Investigación en Química Aplicada Blvd. Enrique Reyna Hermosillo# 140 Saltillo Coahuila
25100. México, elizalde@ciga.mx.*

Abstract: ATRP ha sido ampliamente empleada como técnica preparativa de polímeros en forma controlada y bajos índices de polidispersidad. Además, esta técnica ofrece la posibilidad de preparar copolímeros en bloque ya que la metodología involucra el aislamiento y purificación de un primer polímero, el cual es utilizado como macroiniciador para la construcción del segundo bloque. En este trabajo se reporta la síntesis de un monómero fotocromático el cual es empleado para la construcción de un segundo bloque, a partir de un macroiniciador de metilmetacrilato con un peso molecular definido y bajos valores de polidispersidad (1.3), además de una alta funcionalidad terminal (PMMA-Br) la cual es obtenida a bajas conversiones. La obtención del macroiniciador se realiza empleando el sistema metilmetacrilato (MMA) /N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina (PMDETA)/CuBr/Tricloroetanol (TCE) en metil-etil-cetona (MEK) a 90°C y 3 horas de reacción. Este macroiniciador fue caracterizado por RMN ¹H y su Mn y IPD se calcularon por GPC. El macroiniciador (PMMA-Br) se hace reaccionar con el monómero fotocromático (FC) en el sistema PMDETA/CuCl/MEK a 75°C para obtener el copolímero poli (metilmetacrilato)-bloque-(N-metacriloxietil-6-nitro-espirobenzopiroanindolina). La caracterización se realiza por RMN de ¹H y GPC corroborando la presencia de un copolímero fotocromático con alto peso molecular y polidispersidad de 1.35.

Introducción

La Nanotecnología está basada en la habilidad de crear y manipular materiales, dispositivos y sistemas en la escala nanométrica. Una filosofía aplicada a la obtención de materiales es la preparación de “arriba-hacia abajo”, la cual se puede resumir como la preparación de materiales en escala nanométrica a partir de materiales que cuentan con una estructura macro o microscópica. Tal es el caso de la fotolitografía, la cual es ampliamente empleada para la manufactura de dispositivos electrónicos, ópticos y mecánicos. Sin embargo debido a los límites ópticos es difícil su implementación en el delineado de tamaños menores a 100 nm. En contraste, el concepto “de abajo hacia arriba”, es decir estructurar moléculas o átomos para el establecimiento de estructuras en escala nanométrica, es un concepto que se encuentra en plena difusión actualmente. En este concepto, se aprovechan las interacciones de reconocimiento molecular entre cada una de las estructuras que se desean que interactúen. El proceso también es conocido como el fenómeno de “auto-organización” con el objetivo de la fabricación de materiales nanoestructurados y mismo que ha atraído una gran atención en la preparación de materiales nanofuncionales y para adicionar funciones a nanoestructuras ya formadas en un intervalo de tamaños menores a 100 nm. Es conocido el enorme potencial tecnológico que imparten los materiales fotocromáticos en un material polimérico en la fabricación de dispositivos de alta tecnología. Sin embargo la introducción de estos materiales a las matrices poliméricas es un tópico que no ha encontrado una solución adecuada, y más aún si se requieren materiales fotoactivos en escala nanométrica. Para ello se han aplicado diversas metodologías como es el dopaje de un material polimérico, además de la técnica de “transportación de vapor” que implica la evaporación de la molécula y el depósito sobre una matriz polimérica que ha sido previamente nanoestructurada. Sin embargo, este método emplea energías muy altas para la evaporación completa del

material fotoactivo por lo que se corre el riesgo de que pueda sufrir una descomposición durante el proceso, ya que los compuestos fotocromáticos son estructuras complejas y con dobles enlaces muy activos en donde una transformación química en ellos puede demeritar su habilidad fotocromática. Otro método es el dopaje de las cadenas laterales de un copolímero dibloque, consiste de dos diferentes tipos de cadenas poliméricas conectadas por un enlace químico que tiene la habilidad de poder interaccionar con una molécula del compuesto fotocromático, así la molécula del copolímero dibloque sufrirá una auto-organización para formar regiones esféricas, cilíndricas o lamelares conteniendo varios grupos funcionales. En este trabajo de investigación, se reporta la preparación de copolímeros dibloque en donde uno de los bloques es el polímero del compuesto de la N-metacriloietil-6-nitro espirobenzopiranindolina, el cual es preparado empleando un macro iniciador de metilmetacrilato por medio de la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP).

Sección Experimental: La caracterización de los compuestos relacionados se realizó con el siguiente equipo: NMR (300 MHz), Jeol eclipse, cromatógrafo de líquidos Hewlett Packard serie 1100 empleando THF grado HPLC como fase móvil. Los cálculos de peso molecular se realizaron en base a una curva de calibración realizada a partir de 12 estándares de poliestireno con pesos moleculares de 162 a 6,300,000 g/mol. Los reactivos y solventes empleados fueron adquiridos de Aldrich y purificados por métodos normales de purificación. La preparación del monómero fotoactivo se efectuó acorde a la metodología reportada obteniendo al final de la síntesis un rendimiento global del 50% de un producto amarillo identificado por diversos métodos espectroscópicos. *Procedimiento para la preparación del macroiniciador:* En un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se pesaron con exactitud 0.0717 g (1 eq, 0.04998 mmoles) de CuBr, 0.115 g (1 eq, 0.04998 mmoles) de 1,1,4,7,10,10-hexametiltriethylentetramina (HMTETA) y 5 g (100 eq, 0.04998 moles) de Metacrilato de metilo. Para poder llevar a cabo esta reacción se utilizaron 6.7585 g de metiletilcetona seca, como disolvente seguido se agregó, 0.08347 g (1 eq, 0.04998 mmoles) de metil-2-bromo-propionato, se colocaron en un baño a temperatura constante de 50°C. Después de haber 90 minutos de reacción, se procedió a disolver el producto obtenido en tetrahidrofurano, para después ser precipitado en hexano y purificado empleando una columna de sílica gel. *Procedimiento para la preparación del copolímero en bloque* En un tubo shlenck provisto de un agitador magnético y flameado por la técnica argón-vacío se adicionó 0.04012 g (0.2797 mmol) de CuBr previamente purificado seguido por la adición de 1 mL del solvente Metil-etil-cetona. La mezcla de reacción tomó un color blanco, posteriormente se pesó en un vial 0.0425 g (0.2797 mmol) del ligando PMDETA y se adicionó al mismo vial la cantidad de 0.5 mL de MEK. Esta solución se adicionó al matraz que contenía la solución de CuBr/MEK la cual tomó un color verde. Posteriormente, se pesaron 1.1273 g (0.2797 mmol) del macroiniciador previamente obtenido, los cuales se disolvieron en MEK en el tubo de Shlenck, para luego agregar 9.48 g (22.3781 mmol) del N-metacriloietil-6-nitro-espirobenzopiroanindolina. Para favorecer la disolución del macroiniciador se adicionó 1 mL de MEK y esta mezcla de reacción se burbujeó con argón alrededor de media hora para eliminar el oxígeno que pudiera estar presente. El tubo se desgasificó con nitrógeno

líquido y vacío y después colocó en un baño de aceite calibrado a la temperatura de 90°C. El tiempo de reacción fue de 1.5 horas.

Resultados y Discusiones

La técnica de ATRP es un método radicalico de polimerización controlada, la principal característica es que los radicales que se forman por un rompimiento homolítico entre un compuesto halogenado y un complejo de un metal de transición, que básicamente tiene dos estados de oxidación. Durante esta etapa de reacción, el metal se encuentra en su estado de oxidación mas bajo. El radical generado tiene las mismas características químicas que los que se obtienen en la polimerización radicalica clásica. Sin embargo este radical es desactivado por el complejo del metal de transición transfiriendo un átomo de halógeno en forma de radical libre, generando una especie durmiente que ya no podrá reaccionar con el monómero disponible en el medio de reacción. Esta especie químicamente se puede describir como un derivado alquílico halogenado que posee las mismas propiedades químicas que las del compuesto halogenado empleado como iniciador, por lo que es posible activar de nuevo el enlace para iniciar una reacción cíclica hasta que la totalidad del monómero se haya consumido. Es importante aclarar que en una reacción de polimerización por ATRP “bien controlada” las reacciones de terminación se ven minimizadas, por lo que preferentemente al final de la reacción se tendrán cadenas poliméricas que al final contengan átomos de halógeno y podrán ser empleados como iniciadores para llevar a cabo una segunda reacción de polimerización y así poder obtener un copolímero en bloque. Es conocido que ATRP es un sistema multicomponente en el que las diferentes variables pueden afectar de manera determinante los resultados de la reacción. Dentro de las variables a considerar están; el iniciador (derivado halogenado), ligando, catalizador, disolventes además de la pureza de cada uno de ellos. El correcto empleo de todas las variables, determinará las características del macroiniciador que se obtiene. En este trabajo de investigación se seleccionó al cobre (I) como el metal de transición a evaluar, así como el empleo de bases nitrogenadas y empleando la técnica de intercambio de halógeno, en la cual se favorece el proceso de propagación cruzada entre el macroiniciador y el monómero dando como resultado un copolímero con control sobre el peso molecular e índice de polidispersidad. Preparando en primer lugar el macro iniciador de metilmetacrilato, seguido de una segunda reacción de polimerización empleando el monómero fotocromático N-metacriloxietil-6-nitro-espiro benzopiran indolina, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (figura 1).

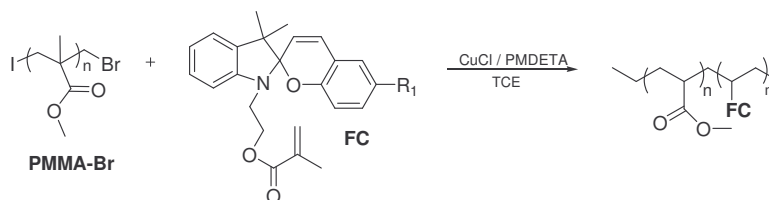


Figura 1. Reacción de copolimerización en bloque del N-metacriloxietil-6-nitro-espirobenzopiranoindolina

Para la preparación del macroiniciador se empleó la estrategia de reducir reacciones no deseadas que afecten la funcionalidad terminal al reducir los procesos de terminación y poder establecer un equilibrio dinámico entre las especies durmientes y activas durante el

proceso de reacción. Se decidió trabajar con la disminución en la relación molar iniciador:complejo metálico ya que favorece determinantemente el proceso catalítico y minimiza de una manera importante la concentración de radicales en propagación, con ello disminuye además la velocidad de polimerización, al aumentar las especies durmientes que deberán contener la funcionalidad terminal requerida. Durante la preparación del macroiniciador de MMA, se evaluó la adición de sales de Cu(II) durante las reacciones de polimerización ya que éstas favorecen también la reducción de la concentración inicial de radicales. Para ello se empleó el cloruro de cobre (I) como catalizador, adicionando además 0.25 equivalentes de bromuro de cobre II respecto al cloruro de cobre. Como ligando se utilizó HMTETA y tricloroetanol como iniciador, en una relación molar 0.5:1:2 respectivamente. Al adicionar el bromuro de cobre II la solución se torna café oscuro y posteriormente al adicionar el ligando HMTETA la coloración cambia a un color verde oscuro, esta solución es homogénea. Finalmente después de adicionar el tricloroetanol se dió inicio a la reacción de polimerización la cual se llevó a cabo a una temperatura de 50°C. Se siguió un estudio cinético al tomar muestras cada 60 minutos. A finalizar la reacción de polimerización los polímeros se precipitaron en hexano y se purificaron por medio de columna líquida empacada con sílica gel. Después de precipitar todas la muestras, se secaron a vacío por 12 horas y se analizaron por cromatografía de permeación en gel obteniéndose los resultados mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 1.- Resultados de la Reacción de copolimerización de MMA empleando el sistema TCE/ CuCl/CuBrII/HMTETA a 50°C.

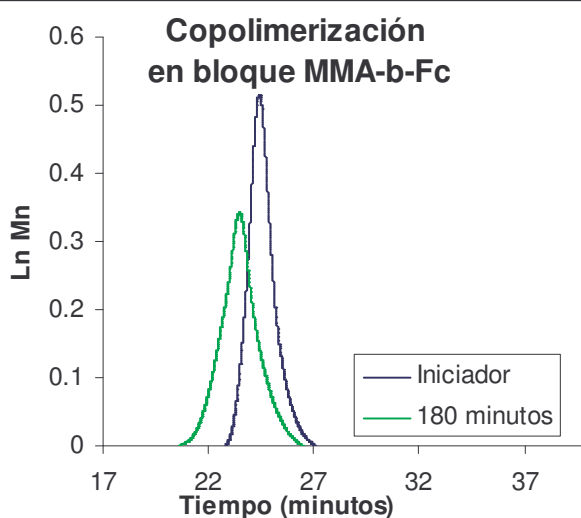
Tiempo (min)	% de Conversión	Mn Teórico	Mn	Mw	IPD
120	24.368	1513.76	892	1541	1.727
180	55.9104	3473.18	4030	4597	1.14
240	68.2401	4239.11	4833	5599	1.15
300	96.6257	6002.49	7549	9154	1.21
360	97.4691	6054.83	8267	8267	1.17

En la tabla anterior se resumen los resultados de la síntesis del macroiniciador de MMA. El aumento constante de la conversión con respecto al tiempo indica un buen control durante el proceso de polimerización. Además, los valores obtenidos de índice polidispersidad son menores a 1.5, con lo cual se comprueba la efectividad del iniciador en el proceso de polimerización. También se calculó la concentración instantánea de monómero y se determinó el valor de $\ln[M_0/M]$ mismo que fue graficado con respecto al tiempo, obteniéndose un comportamiento lineal lo que comprueba el control de la reacción de polimerización misma que sigue un modelo cinético de primer orden. Estas evidencias demuestran el control sobre el proceso de polimerización, Por otra parte, la evidencia sobre la presencia de la funcionalidad del halógeno terminal, requerida para que el polímero obtenido pueda ser empleado como macroiniciador, se determinó por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H así como de ^{13}C . En el espectro ^1H se observa la señal en 2.38 ppm correspondiente al metileno vecino al carbono cuaternario que porta el átomo de halógeno al final de la cadena. De igual manera, el espectro de ^{13}C para este mismo metileno muestra una señal localizada en 48.8 ppm. Una vez obtenidas las condiciones para la copolimerización en bloque y al contar con un macroiniciador

adecuado, se procedió a la preparación de los copolímeros en bloque con el 6-nitro-1-(2-metacriloxietil)-espirobenzopirano indolina previamente sintetizado. Se diseñó una reacción en la cual la relación molar del compuesto fotocromático al macroiniciador es de 100:1.

El tiempo de reacción empleado fué de 180 minutos a 75°C. Al igual que en las demás ocasiones la polimerización fue detenida sometiendo el tubo de ignición, en el cual se encontraba el polímero, a un cambio brusco de temperatura además de la adición de unas gotas de solución de hidroquinona. Luego, el contenido del tubo se disolvió en THF y posteriormente se purificó bajo el mismo procedimiento anteriormente descrito, para finalmente precipitarlo en hexano y caracterizarlo por ^1H RMN. El espectro mostró las señales correspondientes al bloque del monómero fotocromático que aparecen en 7.9 ppm, mismas que corresponden a los hidrógenos del anillo de benzopirano en las posiciones 5 y 7 *orto* al grupo nitro. Las señales aromáticas del anillo de la indolina aparecen como señales complejas en el intervalo de desplazamiento químico 7.2 a 6.3 ppm. El hidrógeno vinílico del anillo del benzopirano debe tener un desplazamiento químico de 5.8 ppm, la señal vecina a oxígeno del grupo metacriloxietilo aparece en 4 ppm, por lo que es posible afirmar que las señales correspondientes al bloque del monómero fotocromático están presentes en el espectro analizado. En este mismo espectro se muestran las señales correspondientes al bloque del metil metacrilato en donde la más característica es el siguiente en 3.5 ppm.

En la curva de elución mostrada se puede observar el incremento del peso molecular del macroiniciador provocado por la reacción con el monómero fotoactivo con lo que se



puede confirmar la existencia de un copolímero en bloque. Con el fin de poder observar si el proceso de copolimerización se llevó a través de un proceso controlado, a partir de sus curvas de elución se calcularon los pesos moleculares y se graficó su conversión vs tiempo. Para las reacciones con el macroiniciador se presenta un comportamiento lineal. Cuando el copolímero obtenido es irradiado por luz ultravioleta desarrolla un cambio en su espectro de absorción, mostrando una banda intensa en 590 nm, que evidencia su propiedad fotoactiva.

Conclusiones.

Por medio de la reacción de polimerización por transferencia de átomo fue posible la obtención de un copolímero en bloque MMA-b-FC en la que se obtuvo un material con un peso molecular de 14,500 g/mol y una polidispersidad de 1.50. El copolímero obtenido mostró actividad frente a la radiación ultravioleta. Este nuevo material sintetizado puede ser empleado para la fabricación de dispositivos fotoactivos.