

Síntesis de co-polímeros GMA-r-1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina

Mildred Flores-Guerrero, Luis. E. Elizalde*, Gladys de los Santos-Villarreal, Lourdes Guillen.

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

Abstract: Se reporta la preparación de copolímeros al azar entre el 1'-[2-(metacriloxi)etil]-6-nitro-3',3'-dimetil-espiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina y el metacrilato de glicidilo bajo condiciones de ATRP. La preparación del monómero fotocromático fue exitosa, logrando identificarlo por RMN de ^1H y ^{13}C . Las mejores condiciones para la homopolimerización del MAG son; Metil-etil-cetona como disolvente, HMTETA como ligando, 2-metil-2-bromo-propionato de etilo como iniciador a 50°C. La mejor relación molar ligando-iniciador para lograr un mejor control en el peso molecular es 1.5:1. La copolimerización del MAG y el monómero fotocromático, bajo condiciones ATRP resultó exitosa, lográndose un control sobre la reacción de copolimerización con desviaciones menores al 15% en promedio sobre el peso molecular y polidispersidades hasta de 1.30. La comprobación de la presencia del copolímero se realizó mediante el análisis por GPC empleando el detector dual IR-Ultravioleta así como por RMN. Se lograron determinar las relaciones de reactividad para el monómero fotocromático y el Metacrilato de Glicidilo, empleando el método Kelen-Tüdös extendido, y fue de 0.985 para el monómero fotocromático y 0.596 para el MAG. Los resultados obtenidos muestran, una mayor velocidad de polimerización del monómero fotocromático con respecto al metacrilato de glicidilo.

Introducción.

El empleo de materiales que responden a un impulso externo representa una solución a un sin número de aplicaciones que actualmente representan retos tecnológicos. Entre estos materiales que responden a un impulso, se encuentran los compuestos fotocromáticos. Dichos materiales reaccionan, reversiblemente a la radiación electromagnética, constituyéndose como materiales capaces de absorber radiación electromagnética en la región ultravioleta y visible. El contar con películas fotocromáticas ofrece la oportunidad de poder obtener materiales de muy baja transmisión en presencia de radiación solar y de muy alta transmisión en ausencia del mismo, con lo cual se optimiza la energía al mejorar las propiedades ópticas del material. Desde el punto de vista práctico, la incorporación de materiales fotocromáticos a los materiales poliméricos en aplicaciones donde son requeridos en forma de películas, láminas y cubiertas es muy importante debido a la gran cantidad de dispositivos que pueden ser preparados¹. Debido a esto, es muy importante el desarrollo de nuevas películas acrílicas fotocromáticas capaces de formar películas y recubrimientos estables. Uno de los monómeros acrílicos comercialmente interesante con una gran cantidad de aplicaciones industriales, capaz de poder formar películas con una dureza, resistencia a solventes y propiedades mecánicas adecuadas es el metacrilato de glicidilo (MAG). Este monómero ha sido usado para la preparación de redes de polímeros homogéneos y heterogéneos, los cuales juegan un papel muy importante en la química y tecnología de polímeros. La mayor ventaja de los polímeros de MAG se debe a la presencia de grupos oxiranos, los cuales son fácilmente transformables y le imparten una gran versatilidad a través de reacciones químicas sencillas. Los polímeros de MAG han ganado recientemente, un especial interés debido a su superior funcionamiento en aplicaciones más específicas tales como recubrimientos, resinas y adhesivos.

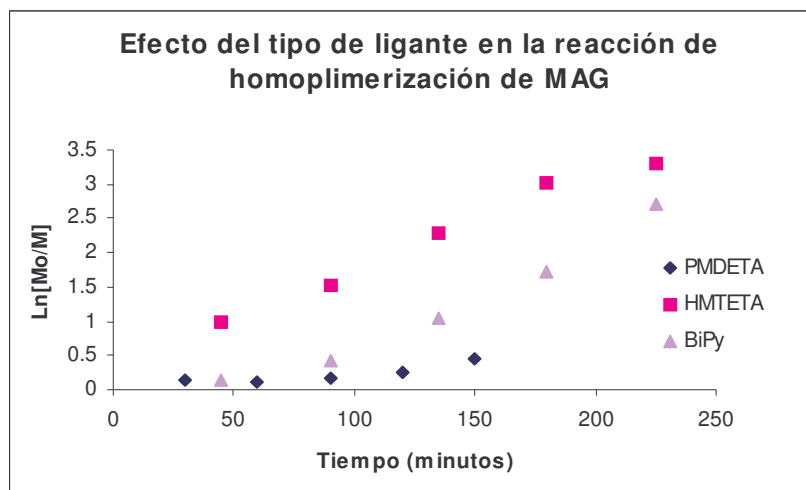
En la literatura existen pocos reportes relacionados con la homopolimerización de MAG por ATRP, debido, principalmente a que es difícil mantener la funcionalidad oxiránica. Recientemente Krishnan y Srinivasan², reportaron detalladamente el estudio de la cinética y caracterización del poli(metacrilato de glicidilo) (PGMA) obtenido mediante ATRP, estas homopolimerizaciones se realizaron utilizando como sistema catalizador al complejo CuX/N-alquil-piridilmetanimina, bromo propionitrilo como iniciador a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos por estos autores muestran que este monómero es particularmente sensible a los diferentes componentes de la mezcla de reacción, tales como el iniciador, catalizador y disolvente. Así mismo, obtienen variaciones entre el peso molecular teórico y experimental de 47% y una polidispersidad de 1.48 empleando metiletilcetona como disolvente. Cañamero y colaboradores³ empleando tolueno, N,N, N', N'',N''-pentametilentriammina (PMDETA), etil-2-bromopropionato y bromuro cobre, obtienen un 30% de variación entre el peso molecular teórico y el experimental así como polidispersidades ligeramente mayores a 1.50 a una temperatura de 50°C. En este trabajo de investigación se reporta la preparación de copolímeros funcionales teniendo como base el metacrilato de glicidilo y un compuesto fotoactivo como el monómero fotocromático 1'-[2-(metacriloxi)etil]-6-nitro-3',3'-dimetil-espiro-[2H-1]-benzopirano-2-2'-indolina (FC) y empleando catálisis de cobre (I) así como la evaluación de bases nitrogenadas tetradentadas, temperatura y tipo de solvente en la reacción de polimerización bajo condiciones ATRP. El contar con estos materiales ofrece la posibilidad de poder acceder a dispositivos que puedan tener una importante base tecnológica.

Sección Experimental: La caracterización de los compuestos relacionados se realizó con el siguiente equipo; NMR (200 MHz), Varian Gemini 2000, cromatógrafo de líquidos Hewlett Packard serie 1100 empleado fue THF grado HPLC. 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 metodología un rendimiento global del 50% de un producto amarillo que fue identificado por métodos espectroscópicos. *Procedimiento general de polimerización:* En un matraz de tres bocas 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 7.09 g (100 eq, 0.04998 moles) de Metacrilato de glicidilo destilado. 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 y se trasvasaron a 5 tubos de ignición, los cuales se desgasificaron y sellaron después, se colocaron en un baño a temperatura constante de 50°C. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en tetrahidrofurano, para después ser precipitado en hexano.

Resultados y Discusión

La técnica de polimerización por ATRP ofrece la posibilidad de poder manipular monómeros reactivos sensibles como el metacrilato de glicidilo y el monómero

fotocromático, debido a que durante el proceso de polimerización, la concentración de radicales libres se ve disminuida por un equilibrio dinámico entre especies durmientes y especies activas, promovido por un complejo de cobre, de acuerdo con el mecanismo propuesto por Karash. La velocidad global de polimerización así como el nivel del control durante el proceso es influenciada por diversas variables internas tales como



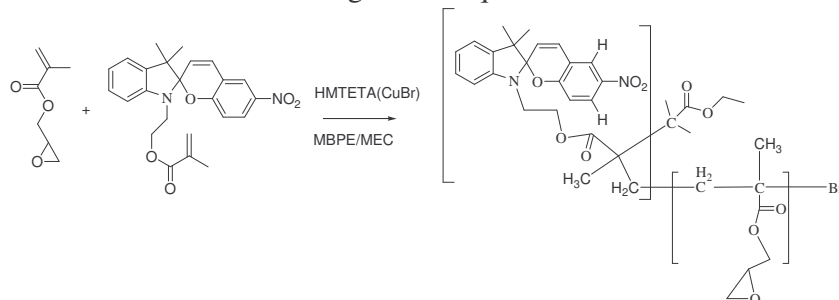
iniciador, catalizador solvente tipo de ligante y de halógeno que se transfiere. La correcta selección de todos estos parámetros es la clave para poder minimizar la cantidad de radicales y evitar la afectación de los grupos funcionales que portan los monómeros de interés. Sin embargo

es necesario además considerar la temperatura y el tiempo de reacción ya que el empleo de temperaturas elevadas y tiempos largos de reacción pueden ser promotores de la reacción de apertura anular. Así, en este trabajo de investigación se seleccionaron bases nitrogenadas como la N,N,N',N'',N''' , pentametil etilentriamina (PMDETA), la N,N,N',N'',N''',N''' hexametil trientetetramina (HMTETA) y la 2,2'-bipiridina.

Con el fin de optimizar la cantidad de monómero fotocromático, se decidió estudiar primero las condiciones de polimerización por ATRP, evaluando los parámetros de interés como es el efecto de los ligantes, temperatura e iniciador teniendo el bromuro de cobre como fuente del metal de transición y metil etil cetona como disolvente, con el especial cuidado de evaluar los parámetros que se considera de ATRP para poder deducir que la concentración de especies durmientes es mas alta que las especies activas, es decir que siga un modelo cinético de primer orden, tal y como lo estableció Matyjasewski. En esta aproximación se considera que la reacción limitante en el proceso ATRP, es la reacción de propagación y su constante aparente de velocidad (constante de velocidad de primer orden) se considera que es el producto de la constante de equilibrio por la constante de propagación. Así para lograr una baja concentración de radicales se requiere de una baja constante de equilibrio (baja constante aparente de velocidad) así como de otros parámetros que conducen a la misma conclusión como lo son: una baja desviación del peso molecular teórico y el calculado y un comportamiento lineal del incremento del peso molecular con respecto a la conversión. Es conocido que el papel del ligante es el formar el complejo con el metal de transición, sin embargo, el potencial óxido reducción de éste, es característico de la estructura y del medio de reacción, por lo que en este trabajo de investigación se evaluó la habilidad de complejo de cobre con bases nitrogenadas tetradentadas como HMTETA, tridentadas como PMTETA y bidentadas como 2,2'-bipiridina. Para la evaluación del desempeño de las diferentes bases, se realizaron reacciones de homopolimerización de MAG utilizando relaciones molares,

para las aminas tetra y tridentadas ligando:Cu(I) de 1:1 y para a las aminas bidentadas una relación molar ligando:cobre 3:1, se tomaron muestras cada 45 minutos, analizando cada una de ellas gravimétricamente así como por GPC. Los resultados muestran que cuando se empleó HMTETA como ligante, la reacción es casi cuantitativa después de los noventa minutos de reacción, siguiendo un comportamiento cuasi lineal en la curva de peso molecular en número con respecto a la conversión, lo que demuestra un comportamiento constante en las especies activas durante la polimerización, además de que se tiene un comportamiento lineal en el modelo cinético de primer orden con una constante aparente de $13.67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. La 2,2'-bipiridina, presenta un comportamiento similar al caso anterior, sin embargo presenta una ligera desviación en el modelo cinético ($K_{app} = 11.94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) por lo que se puede suponer que presenta un cambio en el proceso de propagación, constatado por el cálculo de la desviación en el peso molecular experimental con respecto al teórico que presenta valores superiores al 150%. Caso contrario se observa en el análisis de los resultados obtenidos en las polimerizaciones en donde se empleó PMDETA como ligando, ya que a 150 minutos sólo se cuenta con un 37% de conversión, la curva de $\ln[M_0/M]$ presenta una ligera curvatura y presenta el valor mas bajo en la constante aparente de polimerización ($2.54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Este comportamiento implica que se tiene la mas baja concentración de radicales, sin embargo los valores de índice de polidispersidad (mayores a 1.9) nos conducen a concluir que con el empleo de este ligante se tiene una deficiente iniciación lo que desemboca en que las cadenas en crecimiento presenten diferentes tamaños y por ende incremento en la polidispersidad. Por tal motivo se seleccionó al HMTETA como un ligante útil en el proceso de polimerización controlado y viviente, a pesar de su elevada constante aparente de polimerización que podría suponer un deterioro en la funcionalidad del grupo oxiránico, sin embargo la presencia de este grupo fue validada por medio de espectroscopia de ^1H RMN. Evidencia de ello es la presencia de los hidrógenos con desplazamiento químico en 4.38 y 3.85 ppm que integran para un hidrógeno respectivamente y corresponden a los hidrógenos vecinos a oxígeno, los cuales a pesar de que tienen equivalencia química, tienen diferente ambiente magnético debido a la presencia del grupo epóxido. Un dato adicional es la presencia de los hidrógenos con desplazamiento químico de 3.34, 2.93 y 2.78 ppm pertenecientes a los hidrógenos vecinos al anillo oxirano del grupo glicidilo. Con las evidencias anteriores podemos asegurar que se cuenta con un homopolímero de metacrilato de glicidilo en la cual se preserva su grupo funcional. El estudio continuó con la evaluación del efecto de la temperatura en las que se probaron 50, 70 y 90°C, empleando HMTETA 2-metil-2-bromo propionato de etilo, bromuro de cobre y metiletil cetona como disolvente. Como resultados relevantes se puede mencionar que a 90 minutos, se obtienen rendimientos superiores al 90%, con una distribución casi lineal al graficar la conversión con respecto al tiempo, observando que el comportamiento de las polimerizaciones a 70°C y 90°C es muy similar después de los 90 minutos. Sin embargo, el índice de polidispersidad a estas temperaturas es, en promedio, de 1.8, siendo mayor a los valores encontrados a una temperatura de 50°C. Por lo anterior se puede notar que los resultados salen del rango establecido para una polimerización radicalica controlada. Como se puede apreciar en la gráfica anterior, las constantes aparentes de velocidad de polimerización a las temperaturas de 70°C y 90°C tienen valores similares de 23.32×10^{-3} y $30.74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivamente, siguiendo un modelo cinético de primer orden. Por el contrario, cuando

la reacción se realizó a 50°C la constante aparente de polimerización es de $13.67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, lo que indica una menor reactividad, tres veces menor de este sistema catalítico a esta temperatura, traduciéndose en un mejor control sobre la reacción. Una vez establecidas las condiciones de reacción mediante las cuales se obtuvo control sobre la polimerización de GMA, se procedió a la copolimerización del GMA y el compuesto fotocromático, mediante una cinética, en la cual se empleó un 15% en peso del compuesto fotocromático con respecto al GMA, la metodología empleada para la realización de esta reacción, es la misma que la empleada usada en las reacciones de homopolimerización de acuerdo a la siguiente esquema de reacción:



El copolímero GMA-r-Fotocromático se sintetizó con éxito, una de las evidencias que ayudaron a su identificación es la cromatografía de GPC con el arreglo dual de detección (U.V. (254 nm) y de Índice de Refracción) ya que en el detector ultravioleta es posible obtener la respuesta solo de los materiales que sean activos frente a la radiación ultravioleta y en la curvas de elusión al comparar la respuesta de ambos detectores se puede observar que ambas señales tienen la misma distribución, de lo que se intuye que los polímeros que eluyen de la columna contienen en la misma molécula ambos comonomeros, corroborando así la presencia del copolímero. La composición del copolímero fue determinada por ^1H RMN, encontrando un 14% en el copolímero a una conversión del 72%. Estudios de la cinética de copolimerización muestran que este se realizó de manera controlada ya que se tiene un comportamiento lineal en el incremento del peso molecular con respecto a la conversión, las polidispersidades oscilan entre 1.3 y 1.5 confirmando el control ya que sigue un modelo cinético de primer orden con una constante aparente de polimerización de $11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ el copolímero obtenido preserva las características del compuesto fotocromático ya que desarrolla un cambio intenso de color cuando es irradiado mediante radiación ultravioleta.

Conclusiones:

La técnica de ATRP ofrece la posibilidad de poder obtener materiales poliméricos empleando monómeros que portan grupos funcionales que pueden ser modificados por la presencia de radicales libres. Con el sistema de reacción HMTETA-CuBr- 2-metil-2-bromo propionato empleando metil etil cetona como solvente a 50°C es posible obtener copolímeros al azar de un monómero fotocromático y metacrilato de glicidilo de una manera controlada y con polidispersidades adecuadas (1.3 a 1.5)

- 1.- J. C. Crano, R. J. Giglielmetti, *Organic Photocromic and Thermochromic Compounds*, **1999**, Vol 2, Plenum Press, New York and London.
- 2.-R. Krishnan, K. S. V. Srinivasan, *Macromolecules*, **2003**, 36, 1769.
- 3.- P. F. Camareño, J. L. De la Fuente, E. Madrugá, M. Fernández-García, *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 2221.