

# Síntesis de un iniciador fotoactivo derivado de espiropirano y su empleo en la preparación de polímeros por ATRP

G. de los Santos\*, L. Elizalde, Y. Vázquez, M. A. Nájera, M. Flores, G. Rodríguez

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140,  
Saltillo Coahuila, México, [gdsantos@ciqua.mx](mailto:gdsantos@ciqua.mx)

**Abstract:** Se reporta la síntesis de un derivado de la espirobenzopiranoindolina funcionalizada con un grupo 2-bromo-2-metilacetoxietilo, el cual es capaz de iniciar la polimerización ATRP del metil metacrilato empleando un complejo de cobre (I) con bases nitrogenadas como catalizador. La característica principal de dicho compuesto, es su capacidad de “marcar” la cadena en crecimiento con una molécula activa frente a la radiación ultravioleta y que puede ser usada como “rastreador” en técnicas de caracterización tales como HPLC. Este compuesto fotocromático fue preparado empleando una ruta sintética de varias etapas y caracterizado por las técnicas espectroscópicas IR, MS-DIP,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN. El sistema de reacción empleado da lugar a polímeros de peso molecular controlado. La eficiencia del iniciador fotoactivo se evaluó a  $70^\circ\text{C}$  en metil etil cetona como solvente. Los ligandos nitrogenados utilizados fueron el HMTETA, PMDETA y 2,2'-bipiridina, encontrándose conversiones cercanas al 90 % a 125 minutos de reacción. Se calculó la constante de velocidad aparente de polimerización, la cual demuestra que la reacción sucede a una velocidad ligeramente menor a la observada en estudios comparativos en los que se empleó un iniciador que posee la misma funcionalidad, el 2-bromopropionato de metilo.

## Antecedentes

Una de las técnicas más versátiles dentro de los métodos controlados de polimerización radicalica es ATRP, cuyo nombre proviene de la etapa principal del mecanismo de reacción, en la que ocurre la transferencia de un átomo, misma que es la responsable del crecimiento homogéneo de las cadenas poliméricas. Esta metodología requiere del uso de un complejo integrado por un metal de transición y un ligando, un iniciador y adecuadas condiciones de reacción. Así, es posible lograr que el peso molecular incremente de manera proporcional a la conversión y las polidispersidades obtenidas correspondan a las de un proceso viviente<sup>1,2</sup>. El mecanismo general se observa en la Figura 1, en donde se genera una especie propagante luego de un proceso óxido-reducción reversible promovido por un complejo metálico que experimenta la pérdida de un electrón con la subsecuente transferencia de un átomo de halógeno de la especie durmiente  $\text{P}_n\text{-X}$  hacia el complejo. Los radicales generados reaccionan con el monómero de manera similar a como sucede en un proceso radicalico tradicional<sup>3</sup> y la especie activa es capaz de reaccionar reversiblemente con los complejos metálicos oxidados.

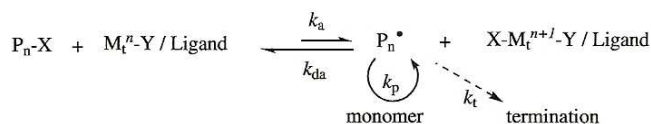


Figura 1. Esquema general de la polimerización ATRP catalizada por un metal de transición

<sup>1</sup> M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura; *Macromolecules*, 28, 1721, **1995**.

<sup>2</sup> J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*; 117, 5614, **1995**.

<sup>3</sup> K. Matyjaszewski, J. Xia; *Chem. Rev.*, 101, 2921, **2001**.

En este proceso, el iniciador es quien determina la cantidad de cadenas en crecimiento, generalmente, se emplean haluros de alquilo. Para obtener polímeros bien definidos con distribuciones estrechas de pesos moleculares, el haluro debe migrar de manera rápida y selectiva de la cadena en crecimiento al complejo metálico. Por lo regular, iniciadores que contienen Cl ó Br, dan lugar a los mejores resultados<sup>4</sup>. Una molécula que contiene un átomo de halógeno en posición  $\alpha$  a un grupo carbonilo, arilo o alilo, puede funcionar como iniciador para ATRP. La iniciación, puede ser considerada como la etapa principal de la polimerización ATRP, ya que si este proceso es eficiente, significa que todas las moléculas de monómero tuvieron la posibilidad de iniciar su crecimiento al mismo tiempo, y bajo condiciones adecuadas de reacción, se pueden obtener cadenas con peso molecular homogéneo.

El método más común para determinar el peso de un polímero es por cromatografía en permeación en gel (GPC). Cuando el monómero empleado es acrílico como el caso del MMA, el polímero obtenido solo puede ser detectado por índice de refracción. En este trabajo se presenta una alternativa a los métodos de detección, que consiste en utilizar un iniciador fotoactivo, mismo que presenta una marcada absorción en la región ultravioleta (y visible en el estado excitado) del espectro electromagnético. Para tal efecto, se sintetizó un compuesto fotocromático derivado de la espirobenzopiránindolina, que contiene una fracción con un enlace C-Br que puede disociarse bajo las condiciones de reacción de la polimerización ATRP.

El término fotocromismo se refiere a aquellas moléculas que tienen la propiedad de experimentar un cambio reversible de color cuando son expuestas a la luz ultravioleta<sup>5</sup>. El compuesto sintetizado en este trabajo, puede efectuar la isomerización que conlleva a la formación de una especie iónica o quinónica luego del rompimiento del tensionado enlace C-C del espiro, tal como se ilustra en la Figura 2.

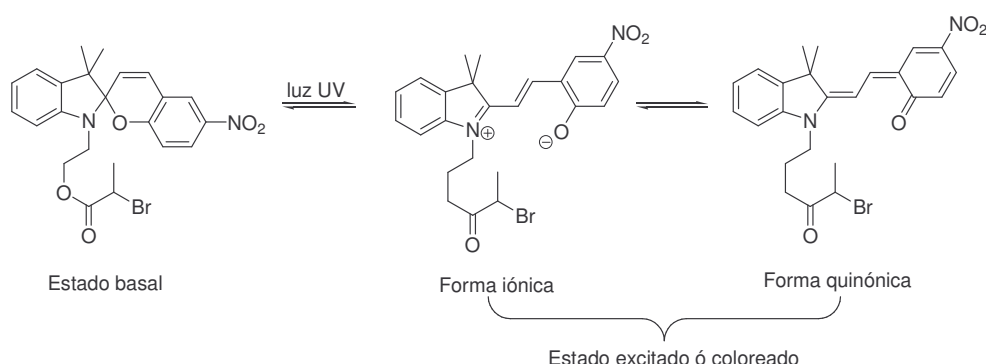


Figura 2. Fotocoloración reversible de espiropiranos derivados de los BIPS.

En este trabajo de investigación se reportan los principales resultados obtenidos para la preparación de PMMA iniciado por una molécula fotoactiva bajo el esquema de polimerización ATRP, tal como se ilustra en la Figura 3.

<sup>4</sup> K. Davis, J. O'Malley, H. Paik, K. Matyjaszewski; *Polym. Prep. Polym. Chem.*, 38, 1, 687, **1997**.

<sup>5</sup> H. Dürr, H. Bouas-Laurent; *Photochromism*; Edit. Elsevier, 314, **1990**.

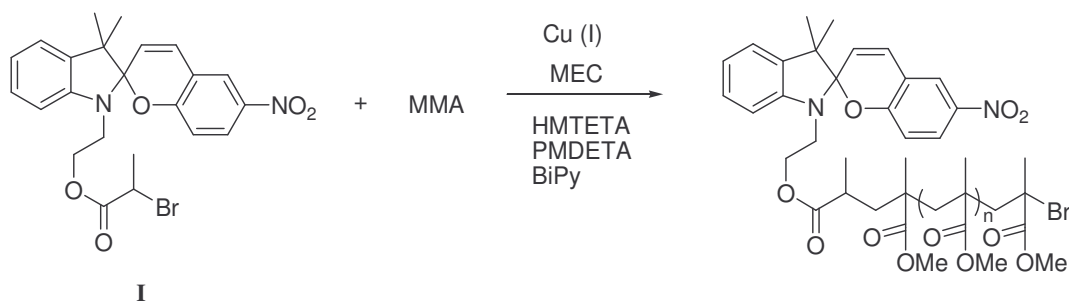


Figura 3. Polimerización de MMA por ATRP con un compuesto fotoactivo como iniciador

Para evaluar la eficiencia de la molécula propuesta como iniciador de ATRP, se comparó contra los resultados generados por un iniciador común para ATRP como lo es el 2-bromopropionato de metilo (Br-pm). El sistema de reacción estuvo conformado por una sal de Cu (I) como metal de transición, MMA como monómero, el compuesto fotocromático derivado de espiropirano como iniciador, metil etil cetona (MEC) como solvente, 50, 75 y 90 °C como temperatura de reacción y como ligandos complejantes del metal de transición las aminas hexametiltrietilentetramina (HMTETA), pentametildietilentriamina (PMDETA) y 2,2'-bipiridilo (BiPy).

## Parte experimental

**Síntesis del N-(2-bromocarbopropoxietil)-3,3'-dimetilespiro-[2H-1]benzopirano-6-nitro-2,2'-indolina (I).** En un sistema en atmósfera inerte se colocan 0.01 moles (1 eq) de N-hidroxietil-3,3'-dimetilespiro-[2H-1]benzopirano-6-nitro-2,2'-indolina sintetizado en una reacción previa y se disuelven en 50 mL de acetona seca. A la solución se le añaden gota a gota 0.013 mol (1.05 eq) de bromuro de 2-bromopropanoilo y unos cristales de dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador. A los pocos minutos se observa la formación de un precipitado amarillo. La solución se lleva a reflujo de acetona durante 2 horas y posteriormente se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas más. Luego, se recupera el precipitado y se lava con hexano para posteriormente ser extraído con una solución de NaOH al 10% y cloroformo. La fase orgánica se recupera, se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtra y evapora, recuperándose un líquido viscoso de color rojizo que al cabo de unas horas empieza a cristalizar. El producto se purifica por cromatografía en columna con alúmina como fase estacionaria y la mezcla hexano:acetato de etilo 8:2 como fase móvil. Se caracteriza por <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-RMN. El rendimiento de reacción es del 64.08 %.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.15, (s, 3H), 1.3 (s, 3H), 1.7 (dd, 3H), 3.4 – 3.6 (m, 2H), 4.3 (m, 2H), 5.8 (dd, 1H), 6.8 (dd, 1H), 6.5 – 8 (d, H aromáticos).

**Síntesis de PMMA fotoactivo empleando el sistema Cu(I)/HMTETA/MEC a 70 °C.** En un sistema en atmósfera inerte, se prepara la solución madre que contiene 0.0965 g (1 eq) de CuBr, mismo que se pesa en el interior de una caja de guantes. Luego se le agregan 6.7075 g de MEC (130 eq) y 0.1821 g (1eq) de HMTETA. La mezcla se deja en agitación durante algunos minutos para asegurar la formación del complejo metálico, mismo que se caracteriza por un cambio de color a tonos verdosos. Posteriormente, se añaden 7.0222 g (100 eq) de MMA y 0.3012 g (1eq) del iniciador fotocromático. Esta solución se distribuye con ayuda de una jeringa a 5 tubos de ignición previamente pesados. Se registra el peso de la solución en cada tubo, se desgasifican, sellan y colocan en un baño de calentamiento a 70 °C. Luego, cada tubo se retira a intervalos de 25 minutos, el tubo se quiebra y se recupera su contenido, disolviéndolo en THF y precipitando en hexano. El polímero resultante se filtra y seca para determinar el % de conversión por gravimetría.

## Resultados y Discusión

La primera etapa de la investigación consistió en sintetizar el compuesto que será empleado como iniciador de la polimerización por ATRP. Como puede observarse en la Figura 2, dicha molécula contiene un grupo 2-bromocarbopropoxietil pendiente del heteroátomo de Nitrógeno de la fracción indolina que se caracteriza por presentar un enlace C-Br con un grupo carbonilo vecino, lo que permite clasificarlo como un buen iniciador para ATRP. El compuesto **I** se obtiene a partir de una ruta sintética de varias etapas en donde cada uno de los intermediarios de reacción, así como el producto final (**I**) fueron debidamente purificados y caracterizados por las diferentes técnicas espectroscópicas.

A partir de un diseño de experimentos que incluyó MMA como monómero y el iniciador común para ATRP, 2-bromo propionato de metilo, se localizaron las mejores condiciones de reacción, mismas que fueron empleadas para luego sustituir dicho iniciador por el compuesto fotoactivo (**I**). Las polimerizaciones se realizaron a 70 °C de acuerdo a la técnica previamente descrita, utilizando los 3 ligandos propuestos: HMTETA, PMDETA y BiPy. Los resultados obtenidos muestran que para el caso de los polímeros preparados a partir del iniciador fotoactivo (**I**), la correlación entre el peso molecular teórico y el experimental es bastante buena principalmente cuando se emplean los ligandos HMTETA y PMDETA, comportamiento atribuido a la solubilidad del sistema catalítico en el medio de reacción.

En la siguiente gráfica, se muestran los resultados que indican la relación del consumo de monómero con respecto al tiempo, a 70 °C en un estudio comparativo entre el iniciador común para ATRP (Br-pm) y el iniciador fotoactivo **I** (Br-FC). Se observa que se mantiene una tendencia lineal a medida que transcurre la polimerización, siendo dicha tendencia más eficiente cuando se utilizan los ligandos HMTETA y PMDETA para ambos iniciadores.

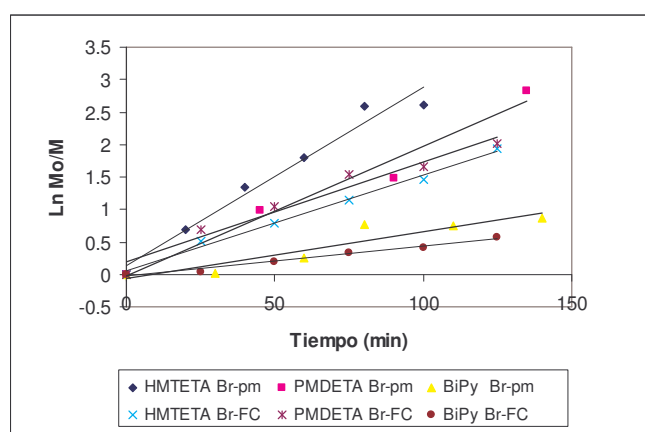


Figura 4. Gráfica del efecto del ligando en la polimerización de MMA a 70 °C

En la Figura 5, se muestra una curva de GPC que compara los polímeros empleando un iniciador convencional y aquellos preparados a partir del fotoactivo. En ella es posible apreciar que para el caso de las cadenas iniciadas por Br-pm existe terminación a etapas tempranas de reacción, lo cual se hace evidente al encontrarse una concentración elevada de cadenas de bajo peso molecular. Por el contrario, al emplear el iniciador fotoactivo (**I**), el

comportamiento es diferente, ya que a juzgar por la curva de GPC existe una distribución homogénea en los pesos moleculares, producto principalmente de la estabilidad del radical propagante durante la polimerización radicalica viviente.

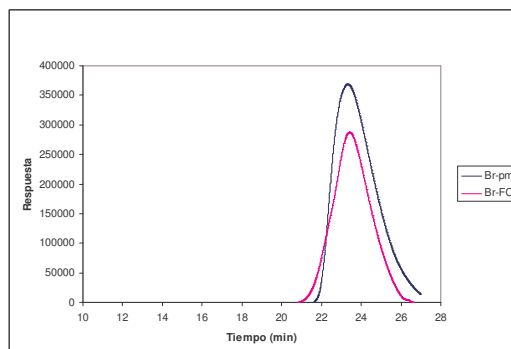


Figura 5. Comparativo entre la iniciación por bromo propionato de metilo y el iniciador fotoactivo (I).

Además, se calcularon los valores de % de conversión para cada una de las muestras y la velocidad aparente de polimerización de las cinéticas realizadas. Los resultados muestran que utilizando el iniciador fotoactivo (I) se alcanzan % de conversión ligeramente menores a los del iniciador común Br-pm. De la misma forma la reacción sucede a una velocidad ligeramente mas lenta cuando se emplea el compuesto fotocromático. Este comportamiento puede atribuirse al efecto electroatractor ejercido por el grupo nitro, sustituyente de la espirobenzopiranindolina. Luego, se obtuvieron los espectros UV en el estado basal y el excitado de los polímeros sintetizados en solución de THF, encontrándose luego de la irradiación durante 1 minuto con una lámpara UV a una intensidad de  $8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , la aparición de una intensa banda de absorción en la región del visible en 590 nm, al mismo tiempo que la muestra desarrolla una intensa coloración azul.

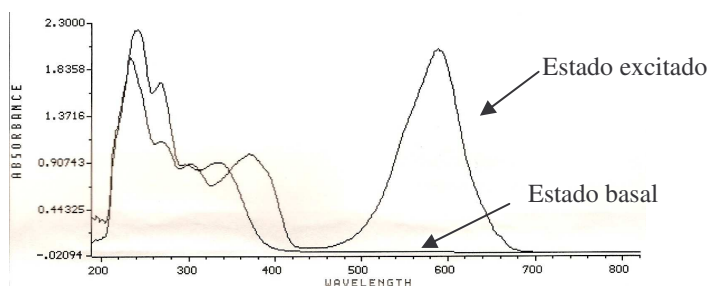


Figura 6. Espectro UV de una muestra de polímero iniciado por el compuesto fotoactivo (I)

## Conclusiones

Como parte de los principales resultados obtenidos, pudo sintetizarse una molécula fotoactiva que contiene en su estructura un enlace C-Br susceptible a disociarse homolíticamente dando lugar al radical necesario para dar inicio a la polimerización por ATRP. Se prepararon polímeros con altos rendimientos de reacción, pesos moleculares controlados e índice de polidispersidad relativamente estrecho, mismos que desarrollan un cambio reversible de color cuando son expuestos a la luz ultravioleta.