

Copolimerización de un pigmento azo monomérico y metilmetacrilato por ATRP Generado por transferencia de electrones.

Maria de los Ángeles Najera, Luis E. Elizalde*, Yoliria Vasquez, Gladys de los Santos.
Centro de Investigación en Química Aplicada.
Blvd. E Reyna # 140 Saltillo Coahuila México
elizalde@ciqa.mx

1. Resumen

Se reporta la síntesis del 1-(2-(4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-ol modificado con un grupo metaloxiacrilo, el cual fue usado en la copolimerización con metilmetacrilato empleando la metodología de ATRP en donde la especie activa es formada *in situ* por la reducción del complejo de Cu (II)-HMTETA por medio de 2-etilhexanoato de estaño en 2-butanona como disolvente. Primeramente, se establecieron las condiciones de reacción para la homopolimerización del metilmetacrilato en donde la reacción de polimerización transcurre en forma controlada luego de ajustar la cantidad de agente reductor, encontrándose una buena correlación entre el peso molecular teórico y experimental. Estas condiciones fueron utilizadas en la reacción de copolimerización con el monómero tipo azo.

2. Introducción

Los compuestos azo que tienen un anillo aromático que se caracterizan por absorber en la región del visible (400 a 700 nm) y por lo tanto son compuestos coloreados que van generalmente del color amarillo al rojo, motivo por el cual desde su descubrimiento a la fecha han sido utilizados como colorantes o pigmentos. La forma principal de introducir el pigmento azo en diversos materiales es por dispersión. Cabe destacar que este pigmento puede experimentar una transformación química interesante al incorporar en su estructura un grupo reactivo susceptible a la polimerización. De esta manera, se obtiene un monómero funcionalizado que puede ser polimerizado por la técnica controlada conocida como ATRP. Una variante a esta técnica, es la generación de las especies activas por medio de reacciones redox, para lo que se han empleado especies reductoras como el 2-etilhexanoato de estaño II [1], la glucosa [2] o el ácido ascórbico [3].

La técnica se basa en la reducción del complejo de Cu (II) al complejo de Cu (I), la mayoría de los reportes en la polimerización ATRP-Generada por Transferencia de Electrones (ATRP-GET) son reacciones de polimerización en emulsión o microemulsión.

3. Condiciones Experimentales

SYN-P

- 79 -

3.1. Análisis. Se utilizó el siguiente equipo; NMR (500 MHz), Bruker Avance III, cromatógrafo de líquidos Hewlett Packard serie 1100 con THF como fase móvil. Los cálculos de peso molecular se realizaron en base a estándares de poliestireno. Los reactivos y solventes empleados fueron adquiridos de Aldrich. El monómero azo (E)-1-(2-(4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-metacriloxilo se obtuvo por esterificación del pigmento para-red con un 95% de rendimiento.

3.2. Procedimiento general para la homopolimerización de MMA. En un tubo shlenck provisto de un agitador magnético, previamente evacuado y en atmósfera de argón, se pesaron 0.1283 g de CuBr_2 , 0.1366 g de HMTETA y 11.3795 g de metacrilato de metilo. Se utilizaron 6 mL de 2-butanona seca, la mezcla se dejó agitando por 30 minutos, y se agregaron después 0.116 g 2-etilhexanoato de estaño (II) y 0.0585 g de etil 2-bromo isobutirato (EiB). La mezcla se desgasificó y se colocó en un baño a temperatura constante a 80°C. Después de 150 minutos de reacción, se disolvió el producto en THF, se precipitó en hexano y purificó por cromatografía en columna con gel de sílice como fase estacionaria.

4. Resultados y discusión

El monómero azo fue obtenido siguiendo la ruta de reacción mostrada en la figura 1. El primer paso es diazotización de la anilina seguido por el acoplamiento con el 2-naftol. Este producto fue esterificado con cloruro de metacrililo empleando trietil amina y acetona como disolvente.

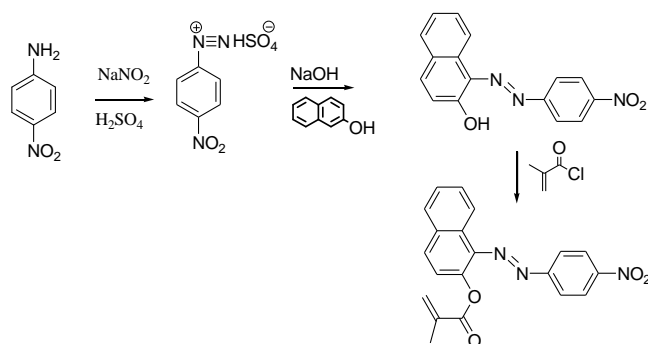


Figura 1. Preparación del pigmento monomérico (E)-1-(2-(4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-metacriloxilo

El producto obtenido fue caracterizado por espectroscopia de RMN, FT-IR y masas. Debido a que la estabilidad térmica del producto es baja fue necesario utilizar el dispositivo de inserción directa para obtener el espectro de masas. El espectro muestra un

ión másico de 361 m/z y una intensidad relativa menor al 1%, el ión padre (293 m/z) infiere una pérdida del grupo metacriloxilo. El espectro de ^1H RMN muestra los protones característicos del grupo metacriloxilo en 5.8 y 6.2 ppm, así como el grupo metilo en 2.15 ppm. La asignación de los hidrógenos aromáticos se logró por medio de espectroscopia de correlación (COSY).

Para obtener las condiciones para la copolimerización, se empleó como modelo, la homopolimerización de metilmetacrilato bajo condiciones de ATRP en donde la especie activa es generada por una reacción óxido-reducción. Se decidió emplear al 2-etilhexanoato de estaño (II) como agente reductor, el complejo de bromuro de cobre II, los ligantes HMTETA y PMDETA, 2-butanona como disolvente y el 2-bromo isobutirato de etilo como iniciador. De acuerdo a la literatura, la relación estequiométrica entre el agente reductor y el cobre (II) debe ser 3:1. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que el control de la polimerización se basa en la transferencia de un electrón entre el radical y el complejo de cobre a través del átomo de halógeno y un exceso del agente reductor, lo que introduce una cantidad extra de electrones, ocasionando una pérdida de dicho control. Por tal motivo, es necesario revisar la química relacionada con la transferencia de electrones entre el 2-etilhexanoato de estaño y el complejo de cobre.

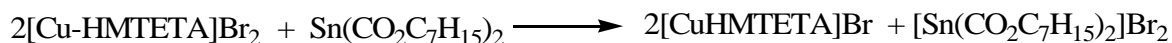


Figura 2 Reacción de reducción del complejo de cobre (II) por 2-etilhexanoato de estaño

Como se puede deducir de la reacción mostrada en la figura 2, el estaño proporciona dos electrones para la reducción del complejo de cobre (II) por lo que la relación estequiométrica correcta estaño:cobre debe ser 1:2. Así, se diseñaron una serie de reacciones de homopolimerización de MMA, datos mostrados en la tabla 1.

Tabla 1 Reacciones de homopolimerización de MMA empleando ATRP-generado por reducción de estaño II

Rendimiento	[MMA] ₀	[CuBr ₂] ₀	[Sn] ₀	Ligante	Mn _{GPC}	IPD
68	200	1	3	HMTETA	20296	2.576
42	200	1	3	PMDETA	10400	6.8
40	200	0	0	HMTETA	20495	1.253
88	200	1	0.5	HMTETA	16035	1.294

Tal como se muestra en la figura 3, un buen control en la reacción de polimerización sucede cuando la relación molar Cu(II):Sn es de 1:0.5 con HMTETA como ligante a 80°C. En este caso, se encontró una buena correlación entre el peso molecular experimental y el teórico así como también bajos IPD.

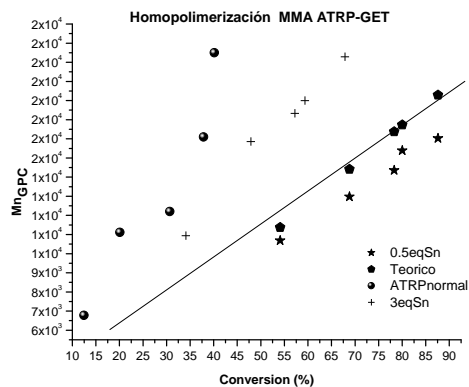


Figura 3. Conversión vs M_n para la homopolimerización de MMA empleando ATRP-GET.

Una vez establecidas las condiciones de reacción, se decidió realizar la copolimerización entre el monómero azo y el MMA, encontrándose una baja reactividad de la polimerización ya que se requirieron 12 horas para obtener el 36% de rendimiento. El comportamiento de la conversión vs el peso molecular se muestra en la figura 4.

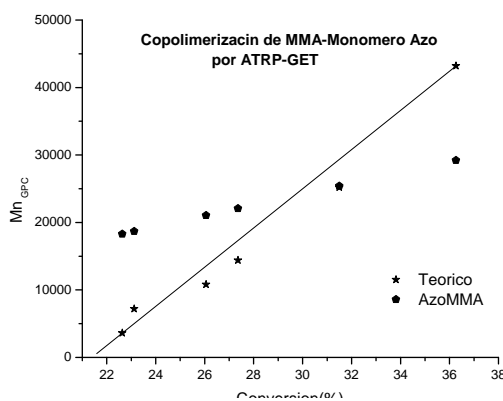


Figura 4. Reacción de copolimerización MMA-monómero azo.

5. Conclusiones

Se obtuvo una polimerización controlada para la homopolimerización de MMA, empleando la relación de Cu(II):Sñ de 1:0.5. Sin embargo el monómero azo presenta una baja reactividad probablemente debido a un efecto electrónico generado por la presencia de los grupo nitro y azo presentes en la molécula del monómero.

6. Referencias

- 1.- W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 38 (10), 4139, **2005**.
- 2.- W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 41, 1067, **2008**.
- 3.- K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc*, 127, 3825-3830, **2005**.