

## **Síntesis y evaluación del efecto del grupo OH, O-metil , O-bencil y O-butil, en la fotopolimerización Tíol-ene de la 6,6'-di-o-alil-sacarosa.**

**García Valdez Aída Esmeralda<sup>1</sup>, Acosta Ortiz Ricardo <sup>1</sup>, Martínez Aguilar Marty Georgina<sup>2</sup>, Berlanga Duarte Ma. Lydia <sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo Coahuila, México. Tel. 52 844 4 38 98 30; Fax 52 844 4 38 98 39; [agarcia@ciqa.mx](mailto:agarcia@ciqa.mx).

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, Ing. José Cárdenas y Blvd. Venustiano Carranza S/N.

### **1. Resumen**

En este trabajo la sacarosa fue sometida a una reacción de dialquilación con bromuro de alilo con el fin de lograr una molécula disustituida(A2S). El producto de reacción fue purificado por cromatografía en columna y analizado por FT-RMN y FT-IR. Una vez preparado el monómero dialilado(A2S) de la sacarosa se hizo reaccionar en una segunda etapa con yodometano, bromuro de bencilo ó bromobutano en tolueno seco para obtener el segundo, tercer y cuarto monómero de sacarosa. Los 4 monómeros obtenidos se hacen reaccionar con el tíol pentaeritritol tetra kis mercaptopropionato (PETKMP) irradiando cada formulación con luz UV en presencia del fotoiniciador 2,2-dimetoxifenil acetofenona (DMPA). Se determinaron las cinéticas de fotopolimerización por medio de la técnica de espectroscopia de FT-IR en tiempo real. Se midió el ángulo de contacto de los materiales poliméricos obtenidos determinando el grado de hidrofobicidad de la superficie de las películas.

### **2. Introducción**

El incremento en la demanda de plásticos en la industria alimenticia, agrícola y de recubrimientos ha propiciado un mayor número de residuos sólidos en nuestra sociedad que originó la inquietud por desarrollar nuevos plásticos biodegradables, que a su vez fueran aplicados en el campo de la medicina por sus propiedades biocompatibles. Los carbohidratos son una importante fuente natural de la cual es posible construir bloques que permitan la síntesis de biomateriales poliméricos <sup>[1-3]</sup>, en su mayoría polímeros de azúcares vinílicos, alílicos y acrílicos. Las principales razones por las cuales se ha centrado especial interés en los carbohidratos es que: son fácilmente obtenidos, encontrados en una gran variedad de estructuras químicas y constituyen una fuente natural renovable gracias a la energía solar. Sin embargo la multifuncionalidad de los azúcares deberá ser reducida, haciendo uso de grupos protectores que prevengan productos de reacciones colaterales no deseadas <sup>[4,5]</sup>.

### **3. Condiciones experimentales**

### *3.1 Materiales y reactivos*

Sacarosa, hidróxido de sodio, bromuro de alilo, Perclorato de tetraetilamonio (TEAP) , pentaeritritol tetra kis mercaptopropionato (PETKMP), iniciador radicalico 2,2-dimetoxifenil acetofenona (DMPA), Iodometano, bromobutano, bromuro de bencilo ( Todos lo reactivos marca Aldrich).

### *3.2 Equipo utilizado*

Para la caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  se empleó un equipo RMN JEOL 300 MHz, para la espectroscopia FT-IR se utilizó un equipo Nicolet Magna 500 FT-IR. Las cinéticas de fotopolimerización de los monómeros utilizados en esta investigación fueron realizadas en un espectrofotómetro de Infrarrojo modelo Nicolet Magna 550, al cual se le acopló una lámpara de luz UV modelo SCU 110 mercury. La intensidad de la luz UV se midió con un radiómetro de UV Process Suply Inc. Las mediciones realizadas en este equipo nos permitieron monitorear el aumento o disminución de los picos correspondientes a los grupos funcionales involucrados en la polimerización. Goniómetro para determinar ángulo de contacto.

### *3.3. Esquema de síntesis*

*Figura 1. Esquema de síntesis de los monómeros A2S, A2S6Me, A2S6Bu, A2S6Bz*

#### 4. Resultados y discusión

Los monómeros alílicos propuestos (Figura 1) en su totalidad son: productos líquidos viscosos de color amarillo con rendimientos de 30-47%. **A2SRMN**  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 3.0-4.3 (m, 23 H)  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , O-H, CH<sub>2</sub>-O, 3.8-4.3 (m, 10H), CH<sub>2</sub>-O, 5.1 (m, 5H)  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , 5.9 (m, 2H)  $\text{CH}=\text{CH}_2$ . En la siguiente figura se muestran los RMN de  $^1\text{H}$  de A2S6Me, A2S6Bu, A2S6Bz.

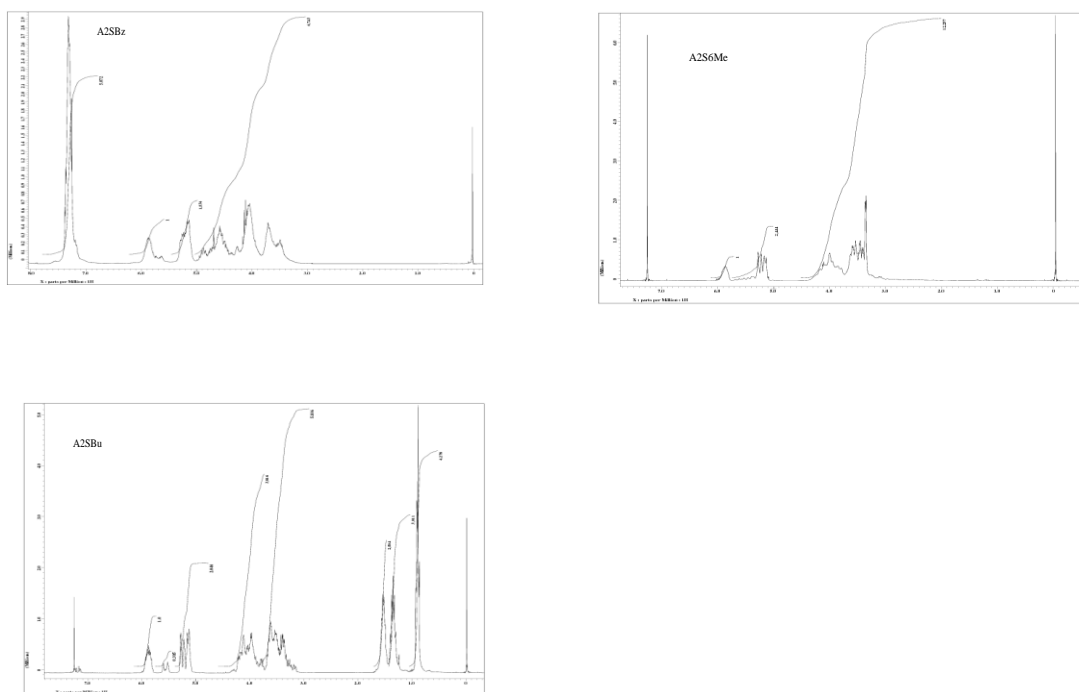


Figura 2. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los monómeros multisustituidos: 1',2,3,3',4,4'-hexa-o-metil-6,6'-di-o-alil-sacarosa (A2S6Me); 1,2,3,3',4,4'-hexa-o-bencil-6,6'-di-o-alil-sacarosa (A2S6Bz); 1,2,3,3',4,4'-hexa-o-butil-6,6'-di-o-alil-sacarosa (A2S6Bu).

Una vez que se ha llevado a cabo la caracterización de los monómeros se procedió a evaluar su reactividad en un sistema de fotopolimerización Tiol-ene, monitoreando por FT-IR las bandas en  $1646\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), donde se observa que el monómero sin proteger A2S es el más reactivo. Al introducir los diferentes sustituyentes en dicha molécula, la reactividad del sistema fotocurable disminuye considerablemente, siendo A2S6Bz el menos reactivo, resultado esperado ya que posee grupos aromáticos que absorben luz disminuyendo la eficiencia del sistema.

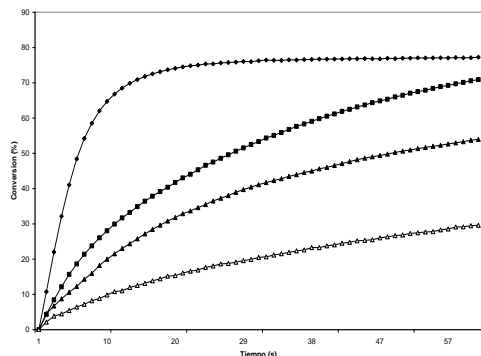


Figura 3. Curvas de conversión contra tiempo de los Monómeros multisustituidos al fotopolimerizar con PETKMP a  $5 \text{ Mw cm}^{-2}$  y 2% molar de DMPA: A2S(♦); A2S6Me(■); A2S6Bu(Δ); A2S6Bz (▲)

Figura 4. Esquema de reacción Tiol-ene

El ángulo de contacto de las películas contienen los monómeros con grupos hidroxilo protegidos fue: con metilos A2S6Me ( $55^\circ$ ), butilos A2S6Bu( $42^\circ$ ) ó bencilos A2S6Bz( $39^\circ$ ) a diferencia de la molécula que contiene los grupos OH libres(A2S) , que presenta un valor de  $30^\circ$

## 5. Conclusiones

Se logró sintetizar monómeros derivados de la sacarosa con grupos OH libres y protegidos con metilos, bencilos y butilos. Al ser evaluados por FT-IR, el A2S mostró el mayor % de conversión en un corto período de inducción, obteniendo películas hidrofílicas con A2S y con los monómeros (A2SMe), (A2SBu), (A2SBz) de naturaleza hidrofóbica.

## 6. Referencias

1. Varma A.J., Kennedy J.F. Galgali P., Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: A review, *Carbohydr. Polym.*, 56, **2004**, 429-445.
2. Cunliffe D., Pennadam S., Alexander C., Synthetic and biological polymers-merging the interface, *Eur. Polym. J.*, 40, **2004**, 5-25.
3. Ladmiral V., Melia E., Haddleton D.M., Synthetic glycopolymers: An overview, *Eur. Polym. J.*, 40, **2004**, 431-449.

4. Navzer D. Sachinvala. *Carbohydrate Research*, 218, **1991**, 237-245.
5. Navzer D. Sachinvala. *Ruei. J. Polym. Sci. part A: Polym. Chem.*, 33,**1995**,15-29