

TESIS

Titulo

**Copolimerización Radicálica, por trasferencia de átomo de
monómeros fotoactivos**

Presentada por:

Q.F.B. ANAHI HINOJOSA BLASQUEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores: **Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera**


CENTRO DE INFORMACIÓN

25 JUN 2009

RECIBIDO

Handwritten text, possibly a signature or date, located in the bottom left corner of the page.

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**“Copolimerización Radicálica por Transferencia de Atomo de Monómeros
Fotoactivos”**

Presentada por:

ANAHÍ HINOJOSA BLASQUEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

SINODALES



M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Presidente



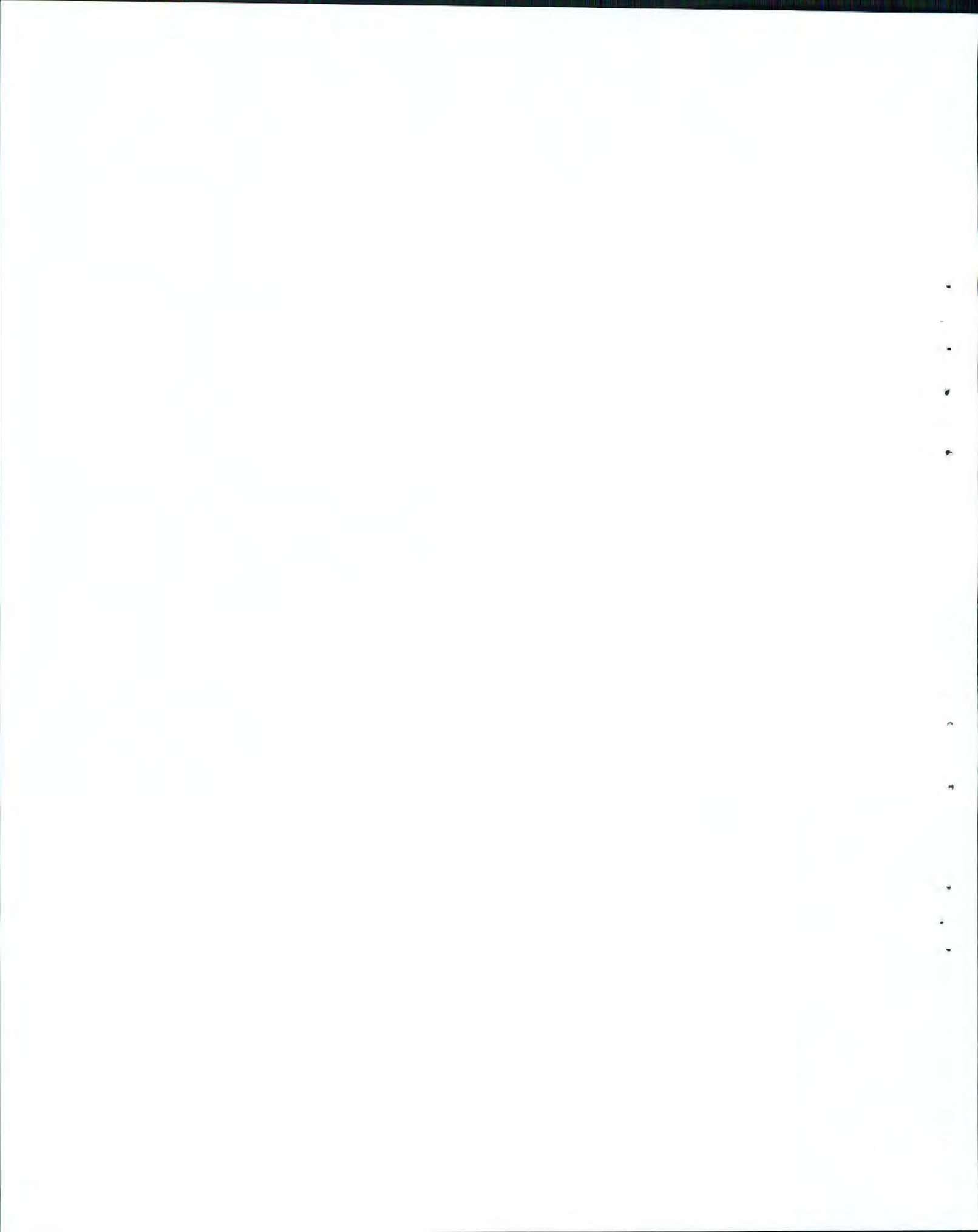
Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Secretario



M.C. Hortensia Maldonado Textle
Vocal

Saltillo, Coahuila

Septiembre, 2006



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ANAHÍ HINOJOSA BLASQUEZ

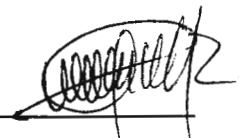
FIRMA



TITULO: “Copolimerización Radicálica por Transferencia de Atomo de Monómeros Fotoactivos”.

ASESOR: Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

FIRMA



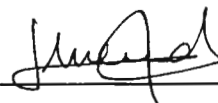
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

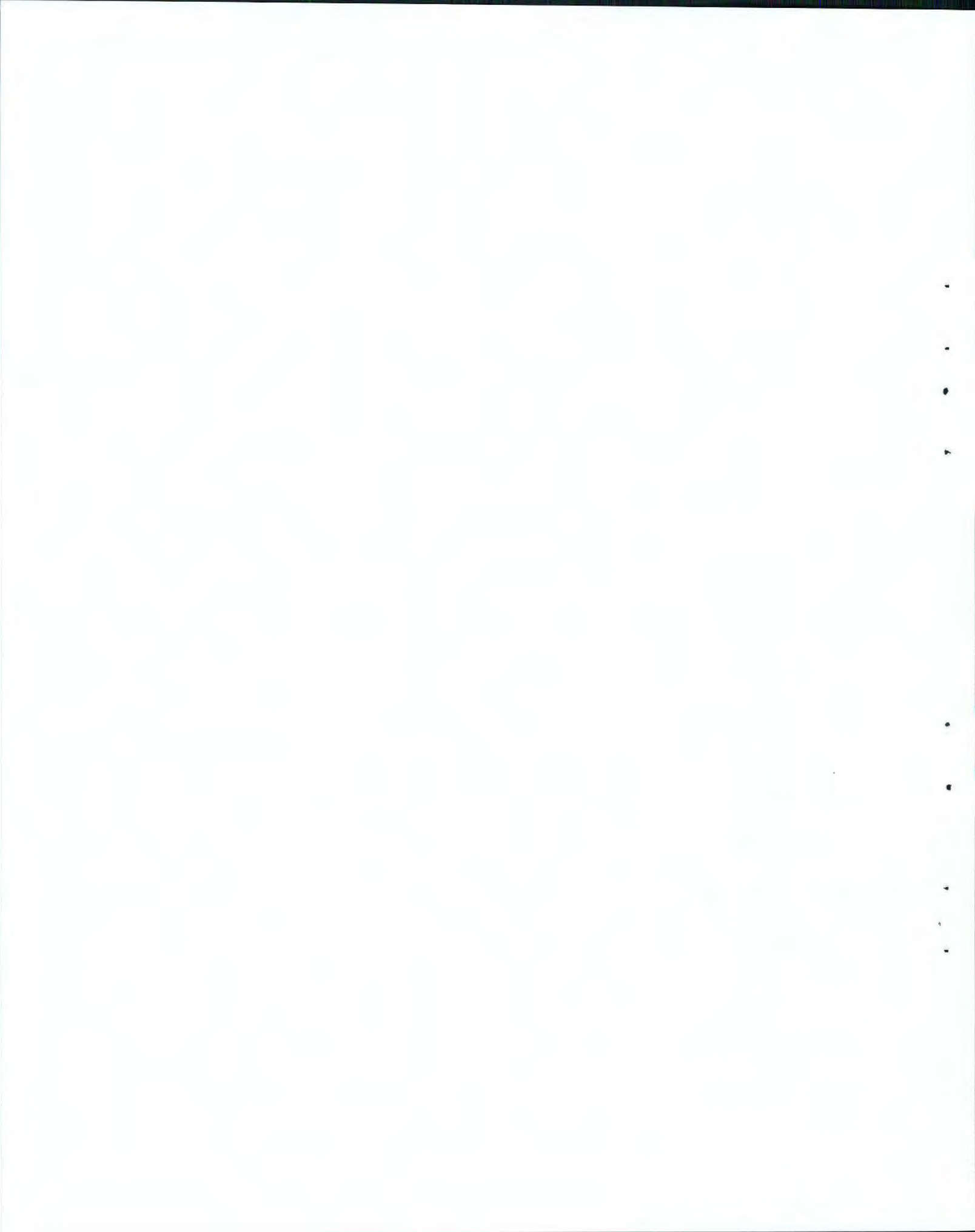
Saltillo, Coahuila, a 29 de Septiembre de 2006



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Firma del Director General del CIQA



DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 29 de septiembre de 2006



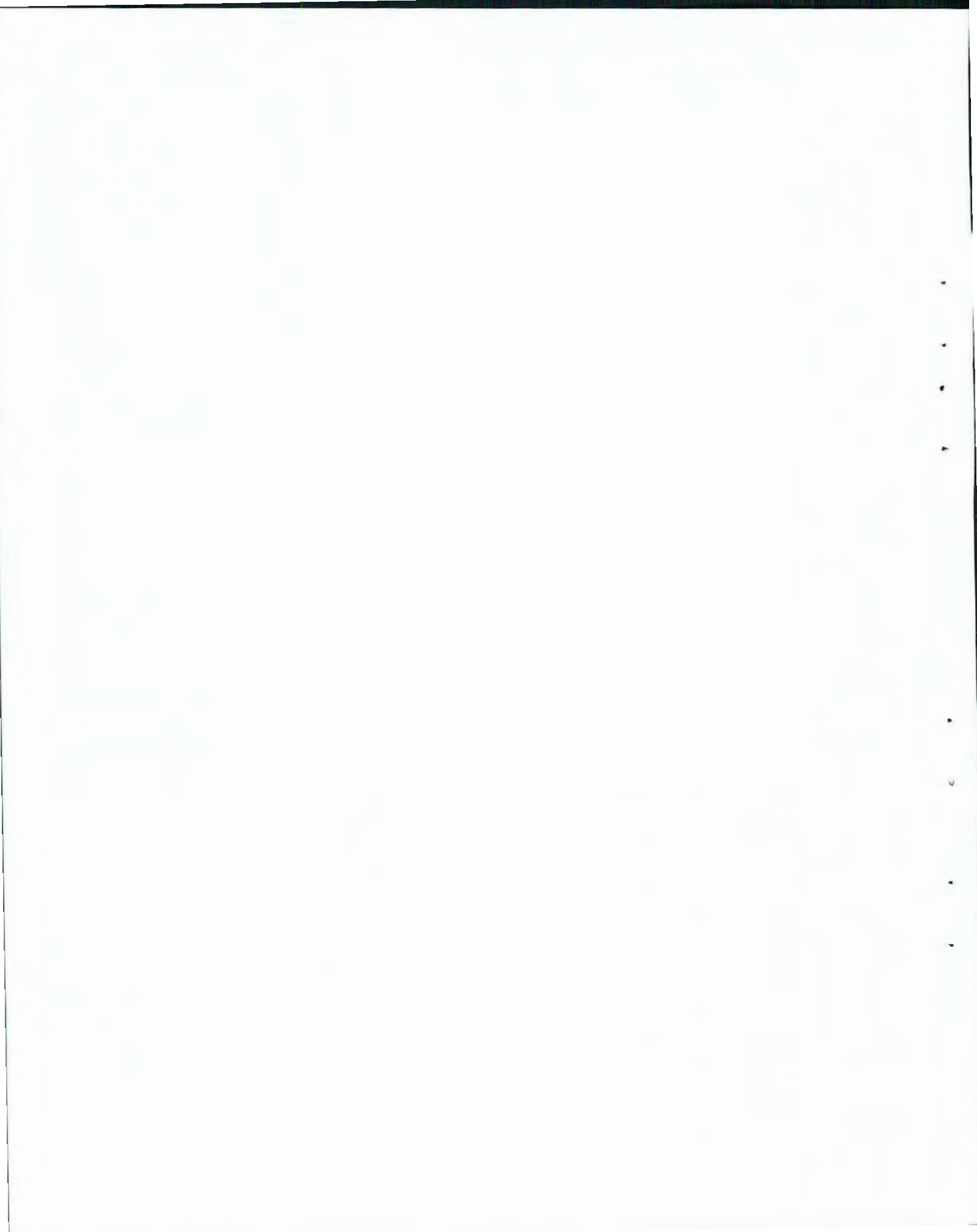
ANAHI HINOJOSA BLASQUEZ

Nombre y Firma



AGRADECIMIENTOS.

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de Maestría.
- Al Centro de Investigación en Química Aplicada y a su director el Dr. Juan Méndez, por el apoyo brindado y por permitirme desarrollar este trabajo de tesis en las instalaciones del centro.
- A mi asesor el Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera, por que diariamente dedico su tiempo, conocimiento y apoyo para la elaboración de este trabajo. Gracias por su amistad, por su paciencia y por darme la oportunidad de aprender de usted.
- A mis sinodales: Dr. Gregorio Cadena Pliego, M.C. Gladys de los Santos y M.C. Hortensia Maldonado Texle, por dedicar su tiempo a revisar y evaluar este trabajo.
- A la L.C.Q. Julieta Sánchez Salazar por su colaboración en la adquisición y caracterización por espectroscopia infrarroja.
- A la L.C.Q. Lourdes Guillen, por su colaboración en la caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.
- Al L.C.Q. José Guadalupe Tellez Padilla por su colaboración en la caracterización por espectrometría de masas.
- A mis amigas Mildred Flores y Geraldina Rodríguez, gracias por darme apoyo cuando lo necesite, por reír conmigo cuando las cosas eran difíciles y por estar a mi lado en cada momento bueno o malo. El resultado de todo este tiempo fueron amigas que me llevo para siempre. Las quiero mucho.
- A los integrantes del laboratorio M.C. Aída Esmeralda García, Dra. Lidia Berlanga, Dr. Ricardo Acosta y Dr. Alfredo Rosales.
- A M.C. Gladys de los Santos por su amistad y por el ejemplo de responsabilidad que siempre nos brindaste, ahora lo entiendo, gracias por impulsarnos a seguir adelante.
- A Raquel Ledezma por su orientación para la elaboración de este trabajo, gracias por tu amistad.
- A mis amigas Maria Elena Ramos y Sara Dávila Miller por su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, las quiero.



DEDICATORIA.

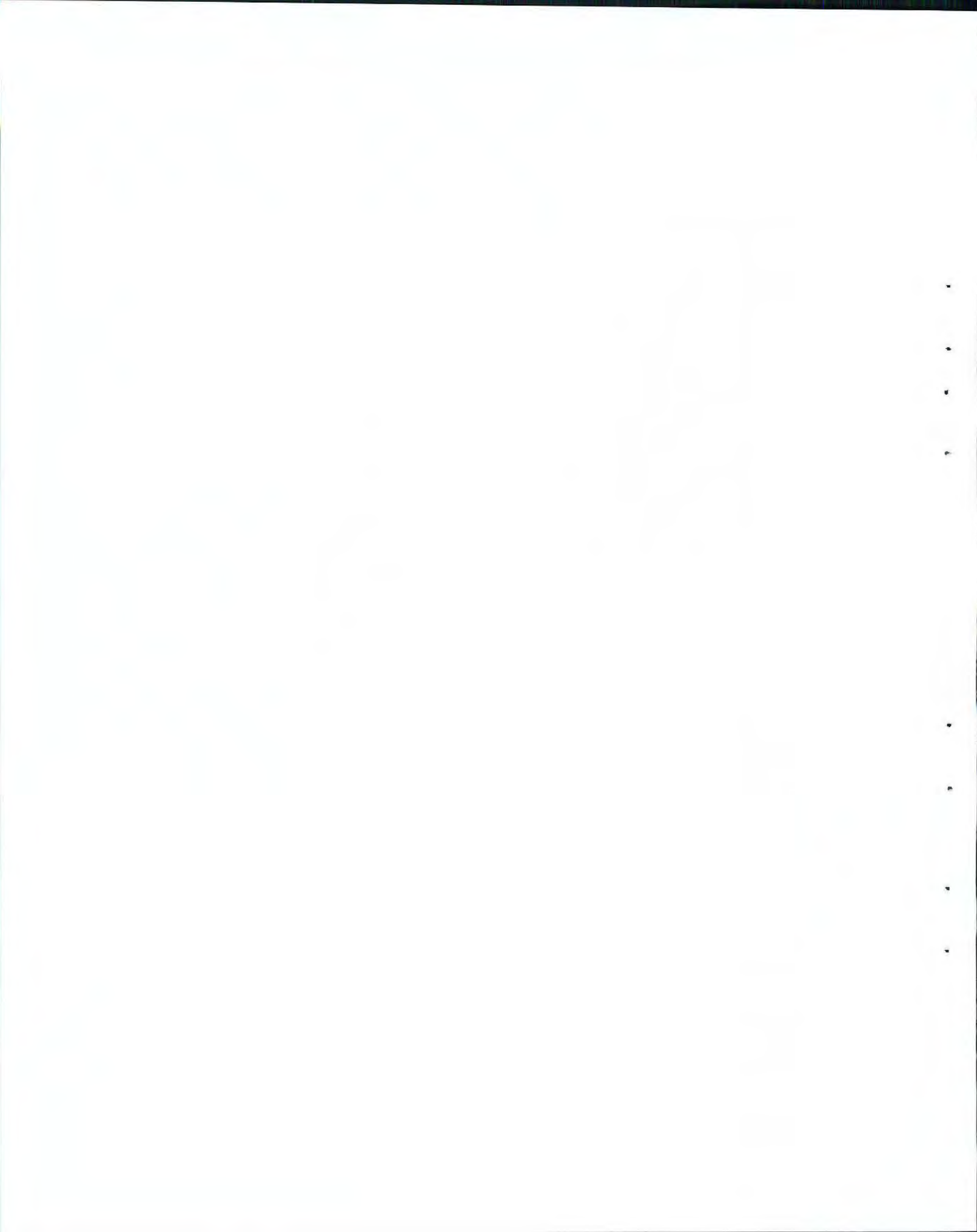
A **Dios**, porque al entregar todos mis sueños en tu mano, has sido fiel y me has permitido alcanzar muchos de ellos. Porque aun sin yo misma saberlo con claridad, concedes las peticiones de mi corazón. Quiero dedicar todos los pasos de mi vida a ti. Gracias por nunca dejarme, por cuidarme y por tu amor que continuamente me salva. No hay para mi bien fuera de Ti. Te amo.

A mi marido **Eliud Aguirre Rojas**, por ser mi compañero en este camino, por el amor que me das, por hacerme feliz y por complementarme. Gracias por que en ti se perfecciona mi amor y por permitirme vivir todos los días el verdadero milagro del amor. Gracias por cubrir mis imperfecciones, no hay nadie en el mundo como tú. Te amo.

A mis papas **Miguel Angel Hinojosa Willis Y Ana Laura Blasquez de Hinojosa** porque cada vez los entiendo más y por lo mismo cada día los valoro mas. Por lo que son, ya no solo por las interminables acciones que hicieron por mí. Los admiro, admiro su pasión, su entrega, su nivel de fe y paciencia. Gracias por ser las personas que son, por que cada decisión que tomaron a diario, me ha guiado hasta donde estoy ahora y me llevara mucho más lejos. Los amo.

5.3 Metodología para la Síntesis de Moléculas Fotoactivas.	40
5.3.1 Síntesis del 1,3,3,-trimetilespiro[Indolina-2,3'-[3H]-naft-[2,1-b][1,4]oxazina].	40
5.3.2 Síntesis del Bromuro de N-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetilindolenina.	41
5.3.3 Síntesis del Bromuro de N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolenina.	41
5.3.4 Síntesis del 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetilespiro(Indolina-2,3-(3H)-naft-(2,1b)-(1,4)-oxazina.	42
5.4 Descripción General de las Cinéticas de Homopolimerización.	42
5.5 Relaciones de Reactividad.	44
5.5.1 Descripción de las Diferentes Copolimerizaciones.	44
5.5.2 Cálculo de las Relaciones de Reactividad.	45
5.6 Evaluación de la Actividad Óptica de los Copolímeros Fotoactivos.	47
5.6.1 Preparación General de las Disoluciones de los Diferentes Copolímeros.	47
5.6.2 Obtención de los Espectros Ópticos.	47
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	49
6.1 Generalidades.	49
6.2 Síntesis de las Moléculas Fotocromáticas.	50
6.2.1 Síntesis del 1,3,3,-trimetilespiro[Indolina-2,3'-[3H]-naft-[2,1-b]-[1,4]oxazina].	51
6.2.2 Síntesis del 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetilespiro(Indolina-2,3-(3H)-naft-(2,1b)-(1,4)-oxazina.	54
6.3 Homopolimerización de Metacrilato de metilo Empleando la Técnica de ATRP.	61
6.3.1 Evaluación del Ligante.	62
6.3.2 Evaluación del efecto de la temperatura en la reacción de homopolimerización de MMA.	71
6.4 Copolimerización de MMA con el Monómero Fotocromático.	80

6.5 Calculo de las relaciones de reactividad para la reacción MMA Fc(SO).	89
6.5.1 Método de Finneman-Ross.	90
6.5.2 Método de Kelen-Tudos.	92
6.6 Propiedades Fotoquímicas de los Copolímeros MMA-r-FC(SO).	93
7. CONCLUSIONES.	101
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	103



ÍNDICE DE FIGURAS.

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Estructura del compuesto 1',3',3'-trimetilespiro-[2H-1-4]-indolinonaftoxazina.	7
2	Estructura quinoide TTC de una espiroindolinonaftoxazina.	8
3	Reacción de isomerización de una naftoxazina.	9
4	Producto clave intermedio de la degradación oxidativa propuesto por Malatesta.	11
5	Constantes de activación en el proceso de polimerización por medio de la técnica ATRP.	15
6	Sistema de polimerización catalizado por cobre.	21
7	Síntesis de la molécula fotocromática, por medio de dos rutas posibles.	50
8	Síntesis de la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina, utilizando metiletilcetona como disolvente.	51
9	Espectro de ¹ H-RMN de la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina, utilizando metiletilcetona como disolvente.	52
10	Síntesis de la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina utilizando tolueno como disolvente.	53
11	Síntesis de la sal de bromo de la N-metacriloxietil-2,3,3-trimetil-indolenina.	54
12	Síntesis de la sal de bromo de la N-metacriloxietil-2,3,3-trimetil-indolenina esterificada.	55
13	Espectro de ¹ H-RMN de la sal de bromo de la N-metacriloxietil-2,3,3-trimetil-indolenina esterificada.	56
14	Síntesis del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina.	57

15	Espectro de ^1H -RMN del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina.	58
16	Espectro de COSY del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina.	60
17	Espectro de ^{13}C del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina.	60
18	Esquema de la homopolimerización del MMA.	61
19	Esquema de la copolimerización entre el monómero Fc(SO) y MMA.	80
20	Espectro de ^1H -RMN de la cinética de copolimerización de MMA con Fc(SO).	82
21	Esquema de reacción promovida por radiación ultravioleta ($h\nu_1$) del copolímero MMA-r-Fc(SO).	94

ÍNDICE DE TABLAS.

<u>Tabla</u>	<u>Página</u>
1 Homopolimerización de MMA empleando el iniciador - N,N,N',N',N''-Pentametildietilentriamina (PMDETA) a 75°C.	44
2 Homopolimerización de MMA empleando el Hexametiltrietilentetramina (HMTETA) a 50°C.	44
3 Homopolimerización de MMA empleando el Hexametiltrietilentetramina (HMTETA) a 100°C.	44
4 Cantidades utilizadas en cada una de las diferentes polimerizaciones.	45
5 Valores de M_1 y M_2 % de moles de MMA y Fotocromático respectivamente en la alimentación y m_1 y m_2 % de moles de MMA y Fotocromático respectivamente en el polímero.	46
6 Relación de monómeros utilizada en cada copolímero para las pruebas ópticas.	47
7 Resultados de la síntesis de la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina utilizando metiletilcetona como disolvente.	51
8 Síntesis de la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina utilizando tolueno como disolvente.	53
9 Porcentaje de conversión de la homopolimerización de MMA utilizando PMDETA como ligante a 75°C.	63
10 Datos de $\ln(M_0/M)$, PM teórico, M_n^* , M_w^* , IDP* obtenidos de la homopolimerización de MMA utilizando PMDETA como ligante. *Datos experimentales obtenidos por GPC.	65
11 Porcentaje de conversión de la homopolimerización de MMA utilizando HMTETA como ligante.	68
12 Datos de $\ln(M_0/M)$, PM teórico, M_n^* , M_w^* , IDP* obtenidos de la homopolimerización de MMA utilizando PMDETA como ligante. *Datos experimentales obtenidos por GPC.	69
13 Porcentaje de conversión de la homopolimerización de MMA utilizando HMTETA como ligante a 50, 75 y 100°C.	72

14	Comportamiento del peso molecular para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 50 °C.	73
15	Comportamiento del peso molecular para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 75°C.	73
16	Comportamiento del peso molecular para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 100°C.	74
17	Porcentaje de Conversión en la cinética de copolimerización de MMA-Fc(SO).	81
18	Peso molecular experimental obtenido empleando detección de UV para los copolímeros MMA-Fc(SO).	84
19	Peso molecular experimental obtenido empleando detección de IR para los copolímeros MMA-Fc(SO).	85
20	Cantidad molar de cada monómero 1-MMA y 2-Fc(SO) en la alimentación-M y en el polímero obtenido-m.	89
21	Calculo de los valores F y f.	90
22	Factores G y H utilizados para el método de Fineman Ross.	91
23	Valores de r_1 y r_2 obtenidos por el método de Fineman Ross.	91
24	Factores η y ε utilizados para el método de Kelen-Tudos.	92
25	Valores de r_1 y r_2 obtenidos por el método de Kelen-Tudos.	93
26	Determinación de las constantes de Coloración para la reacción de apertura anular, de acuerdo a un modelo cinético de primer orden.	95
27	Energías de Activación para la reacción de coloración para la apertura anular, de acuerdo a la teoría de Arrhenius.	97
28	Determinación de las constantes de decoloración para la reacción ciclación, de acuerdo a un modelo cinético de primer orden.	98
29	Energías de Activación para la reacción de coloración para la apertura anular, de acuerdo a la teoría de Arrhenius.	100

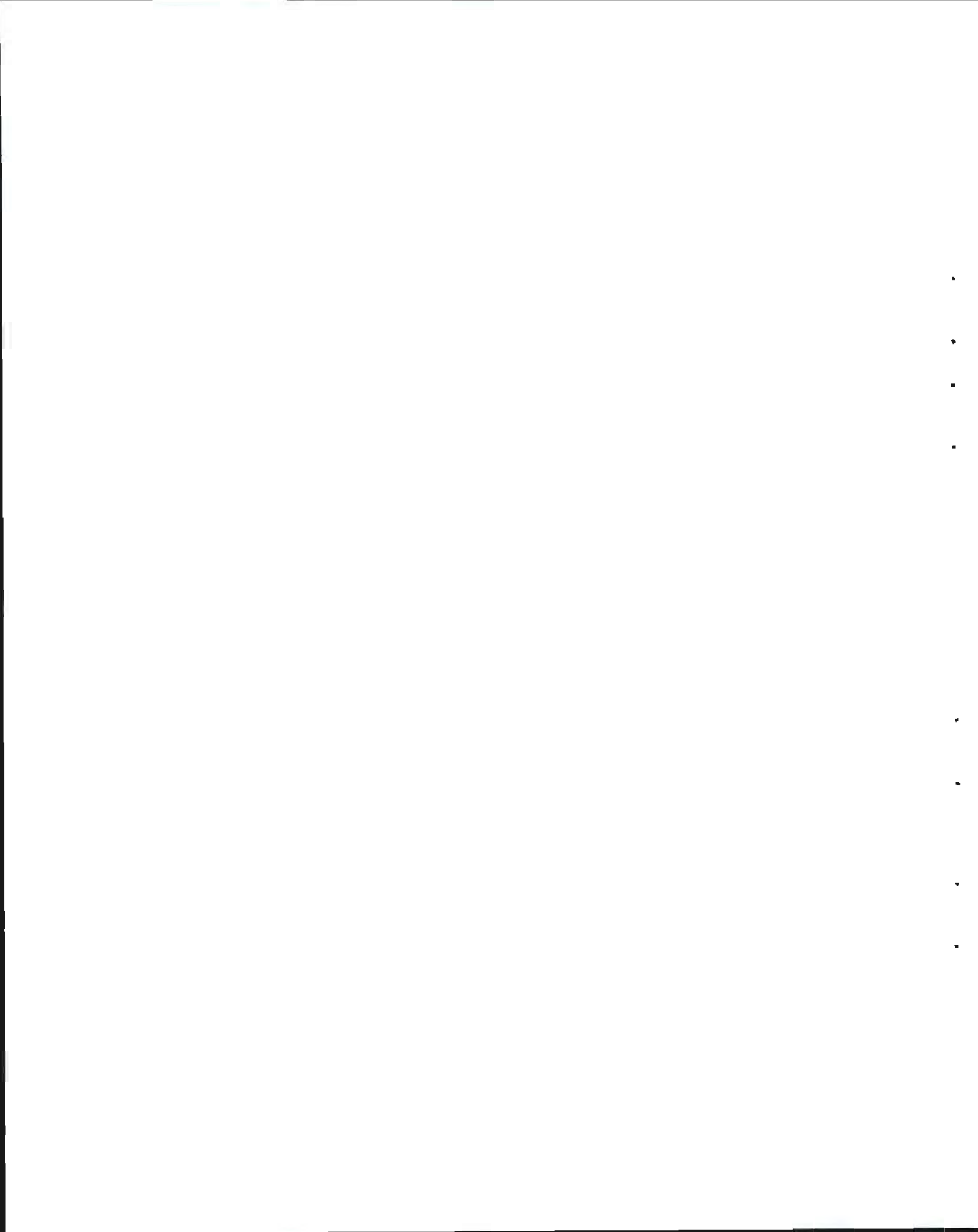
ÍNDICE DE GRÁFICAS

<u>Gráfica</u>		<u>Página</u>
1	Comportamiento de la conversión para la reacción de polimerización de MMA empleando el complejo PMDETA:Cu(I) a 75°C.	64
2	Mn teórico vs Mn experimental para la homopolimerización de MMA con PMDETA a 75°C.	66
3	ln (Mo/M) contra tiempo para la homopolimerización de MMA con PMDETA a 75 °C.	67
4	Comportamiento de la conversión para la reacción de polimerización de MMA empleando el complejo HMTETA:Cu(I) a 75°C.	68
5	Mn teórico vs Mn experimental para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 75°C.	69
6	ln (Mo/M) contra tiempo para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 75 °C.	70
7	Efecto de la temperatura sobre el % de conversión en la polimerización de MMA utilizando HMTETA como ligante.	72
8	Efecto de la temperatura sobre el Mn.	75
9	Efecto de la temperatura sobre la concentración instantánea de monómero.	76
10	Efecto de la temperatura sobre el índice de polidispersidad.	77
11	Curvas de elusión obtenidas por GPC en la polimerización de MMA por HMTETA a 50°C.	78
12	Curvas de elusión obtenidas por GPC en la polimerización de MMA por HMTETA a 75°C.	78
13	Curvas de elusión obtenidas por GPC en la polimerización de MMA por HMTETA a 100°C.	79
14	Cromatograma de GPC del copolímero obtenido a los 90 minutos de reacción.	84
15	Efecto del % de conversión sobre el Mn en la copolimerización de MMA-Fc(SO).	85
16	lnMo/M contra tiempo de la cinética de copolimerización.	86

17	Mw/Mn contra tiempo de la cinética de copolimerización.	87
18	Curvas de elusión obtenidas al emplear un detector de índice de refracción para copolímeros MMA-Fc(SO).	87
19	Curvas de elusión obtenidas al emplear un detector de índice de refracción para copolímeros MMA-Fc(SO).	88
20	G vs H en el método de Fineman Ross.	91
21	η vs ε en el método de Kelen Tudos.	92
22	Calculo de la energía de activación para la reacción de apertura anular del copolímero MMA-r-FC(SO).	96
23	Calculo de la energía de activación para la reacción de ciclación del copolímero MMA-r-FC(SO).	99

ÍNDICE DE FÓRMULAS.

<u>Fórmula</u>		<u>Página</u>
1	Ecuación DPn.	18
2	Ecuación de composición del copolímero.	25
3	Ecuación utilizada en el método de Mayo-Lewis.	26
4	Ecuación utilizada en el método de Finneman-Ross.	28
5	Ecuación utilizada en el método de Yezrielev-Brokhina-Roskin.	30
6	Ecuación utilizada en el método de Kelen-Tudos.	31
7	Valor de α utilizado en el método de Kelen-Tudos.	31
8	Porcentaje de conversión.	45
9	Porcentaje de moles de Fotocromático.	46
10	Porcentaje de Moles de MMA.	46
11	Ecuaciones utilizadas en el método de Finneman Ross y Kelen Tudos.	46
12	Ecuaciones utilizadas en las pruebas ópticas.	48
13	Ecuación para el cálculo del peso molecular teórico.	65



1. INTRODUCCIÓN.

Es conocido que la forma de almacenar datos en discos compactos, es el marcar una superficie del disco al alterar una propiedad física de un material ya sea el cambio de color o índice de refracción, por efecto de un láser que emite una radiación electromagnética que provoca la fusión del material al transformar la radiación electromagnética en energía térmica. A esta forma de almacenar datos se le conoce como dispositivos de cambios de fase que operan en modo-calor.

Otro tipo de discos compactos, utilizan la radiación electromagnética para provocar cambios de color sobre la superficie del disco, en el cual se encuentra un material activo que basa su operación en la transformación del color lo que permite que los datos sean almacenados y reproducidos posteriormente.

Alguna de las propiedades físicas que se ven alteradas son; cambios de color, reflectancia, fluorescencia, etc. Estos cambios ocurren principalmente por medio de reacciones fotoquímicas del material activo. A este tipo de discos se les conoce como de memoria óptica y operan mediante un método de grabación de modo-calor en términos de resolución, velocidad de escritura y capacidad múltiple de grabación, al emplear diferentes longitudes de onda, polarización y fase. Una característica muy importante de los métodos de grabación modo fotón es que tiene la capacidad de poder alterar las propiedades de un material en forma axial y ecuatorial permitiéndole grabar datos en tres dimensiones, incrementando la capacidad de grabado en forma exponencial.

Dentro de los compuestos más comúnmente empleados en los dispositivos de grabación de modo fotón, están los compuestos fotocromáticos que representan la más interesante opción, ya que el cambio en el espectro de absorción, por efecto de la radiación es reversible después de que se le hace incidir una segunda radiación electromagnética en el rango visible, permitiendo que el grabado de datos pueda ser reversible. Aunado a los cambios en el espectro de absorción, los compuestos fotocromáticos provocan cambios físicos en el material en donde se encuentran dispersos que les permite ser extensamente usados en diversos dispositivos como por ejemplo un interruptor óptico, filtros de

variable frecuencia, atenuadores de variable, y de cambios de fase. Es interesante mencionar acerca de los switch foto-ópticos, que en si mismos, proporcionan una nueva clase de compuestos altamente integrados en el campo de la optoelectrónica.

Para este tipo de aplicaciones, los materiales de soporte requieren principalmente de una alta transparencia, resistencia mecánica y de un índice de refracción adecuado.

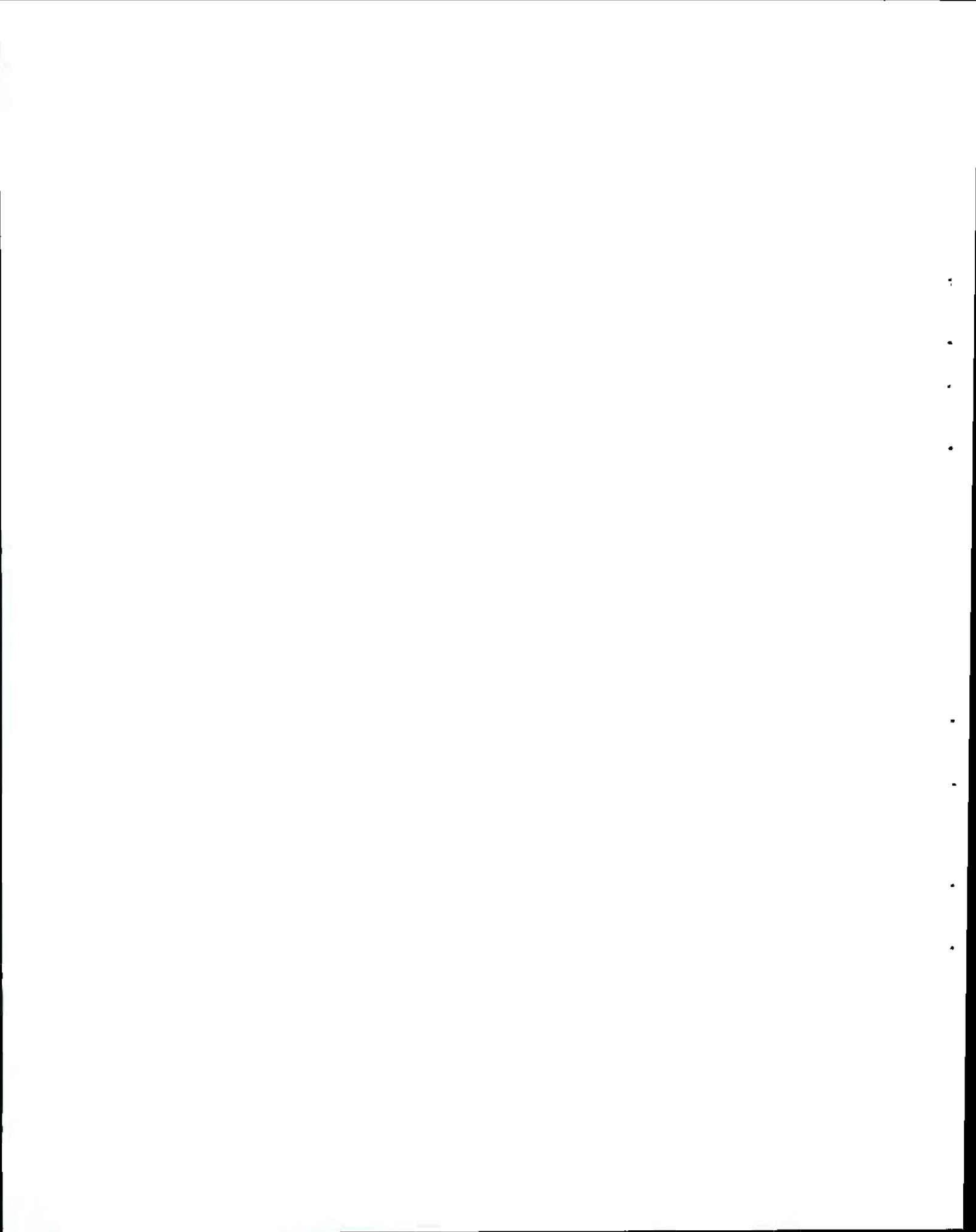
Una excelente opción para la obtención de materiales poliméricos que puedan ser empleados en dispositivos ópticos es la preparación de copolímeros de monómeros fotoactivos y monómeros acrílicos o estirénicos. Generalmente se han empleado, los derivados de espiropiranos en donde se introduce un residuo estirénico, o del acrilóilo o metacrilóilo a la posición 1' (también conocidos como monómeros T) o en la posición 8, 5' o 7' de la molécula espirobenzopiránica (monómeros L), el cual puede ser sujeto a homopolimerización o copolimerización con los monómeros adecuados.

Debido a la importancia comercial de los polímeros fotocromáticos en aplicaciones oftálmicas, se han preparado diversos monómeros derivados de espirobenzopirano, espirobenzotiazoles, naftoxacinas con sustitución en el carbono 8. Por su parte, Miyashita y colaboradores sintetizaron polímeros fotocromáticos, incluyendo dentro de su estructura espiro selenazolinobenzopiranos (SeSP); realizaron la copolimerización de SeSP con metacrilato de metilo por vía radicalica usando AIBN como iniciador en DMF a 60°C. El rendimiento obtenido de esta reacción fue de 67%. Al analizar el producto determinaron el contenido SeSP encontrado que correspondió a un 0.23% mol, el Mw obtenido fue de $1.10 \cdot 10^5$ y Mn de $4.70 \cdot 10^5$.

Desgraciadamente por medio de la polimerización radicalica convencional, no es posible tener control sobre el peso molecular, composición del compuesto fotoactivo en el copolímero y estructura final del polímero obtenido. Una interesante opción para la preparación de materiales fotoactivos es el empleo del método de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP). Esta técnica primeramente empleada por Sawamoto y Matyjaszewski.

Los principales sistemas catalíticos para metacrilato de metilo por ATRP son los que están integrados por una sal de cobre (I), bipyridina y un derivado halogenado, como un α -haloéster, haluro de tosilo, de mesilo, derivados alílicos o bencílicos. Una de las principales modificaciones empleadas en esta metodología es el empleo de diversos disolventes y modificaciones estructurales a la bipyridina en la posición 4,4' en el intento de lograr sistemas homogéneos de polidispersidades más estrechas durante el proceso de crecimiento de la cadena polimérica.

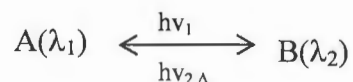
En nuestro grupo de investigación hemos logrado sintetizar algunos monómeros fotocromáticos derivados de espirobenzopiranos sustituidos en la posición 1' con un grupo metacriloxietilo, con el cual se han logrado obtener polímeros en masa por ATRP utilizando el sistema de haluros alílicos-Cobre (I) y 2,2'-bipyridina en copolimerización con metacrilato de metilo. En estas polimerizaciones se ha podido incorporar con éxito el monómero fotoactivo en la cadena del polímero, los polímeros obtenidos presentan pesos moleculares promedio en número de 10 a 30 mil con índices de polidispersidad no mayores a 1.2. Los copolímeros preparados presentan propiedades fotoquímicas similares a las moléculas monoméricas en solución, encontrando ligeras diferencias en las velocidades cinéticas de reversión del compuesto en su estado coloreado, suponiendo que el contenido de compuesto fotocromático en el polímero altera el proceso unimolecular de reversión. Así los materiales poliméricos fotocromáticos pueden ser utilizados en diversos dispositivos que basan su actividad en cambios en propiedades ópticas tales como fibras ópticas, guías de onda o switches ópticos.



2. ANTECEDENTES.

2.1 Compuestos Fotocromáticos.

El fenómeno de fotocromismo puede ser definido como una transformación reversible entre dos especies químicas, inducida en una o ambas direcciones por radiación electromagnética, dando como resultado una clara diferenciación en el espectro de absorción de cada una de estas especies. Dicha transición puede ser representada de la siguiente manera:



En donde la especie A que absorbe a λ_1 experimenta una transformación reversible en presencia de radiación generando por lo menos una nueva especie B que aparece a una mayor longitud de onda que A. La radiación activante generalmente esta en la región UV (200 a 400 nm) pero puede estar en la región visible (400 a 700 nm).

El factor reversible de la reacción es la principal característica del fotocromismo. Idealmente la reacción de reversión ($B \rightarrow A$) debe ocurrir predominantemente por vía fotoquímica, sin embargo en las familias de compuestos fotoactivos más estudiados denominados espiropiranos y espiroxazinas ocurre también por mecanismos térmicos. Para estos sistemas, la reacción térmica reversible puede estar acompañada por alguna otra reacción fotoquímica, sin embargo normalmente la reacción térmica predomina. En el caso de otros sistemas, donde las formas (B) inducidas fotoquímicamente son térmicamente estables, las reacciones reversibles ($B \rightarrow A$) son predominantemente fotoquímicas.

La transformación fotocromática y los cambios espectrales observados o los cambios físicos o químicos están relacionados a modificaciones en la geometría del sistema y su distribución electrónica.

Existen diferentes clases de compuestos fotocromáticos¹, los cuales pueden clasificarse de diferente manera en función del tipo de transformación que experimentan. En general el arreglo molecular responsable del cambio de color reversible depende de:

- Isomerización E-Z de dobles enlaces (estilbenos, compuestos azo).
- Transferencia de electrones (clorofila y thiazinas).
- Transferencia de átomos de Hidrógeno (tautomerismo, ditiozonatos metálicos).
- Fotodisociación (triarilmetanos).
- Reacciones pericíclicas (Espiroiranos y oxazinas).

El fotocromismo y sus diferentes características pueden ser también definidas de acuerdo al tipo de aplicación, pudiéndose clasificar en dos categorías principales:

1.- Cuando las aplicaciones dependen directamente del cambio de color causado por la estructura electrónica y molecular de las dos especies (A y B) y su correspondiente espectro de absorción o emisión.

2.- Cuando las aplicaciones dependen de los cambios en las propiedades físicas o químicas que ocurren a lo largo del cambio de color durante la reacción fotocromática. Algunos ejemplos de estas propiedades son conductividad, índice de refracción, momento eléctrico, constante dieléctrica, disociación iónica, transición de fase, solubilidad y viscosidad.

Algunos ejemplos de moléculas que exhiben el fotocromismo son:

- Espiroiranos: Es una de las familias más estudiadas dentro de los compuestos fotocromáticos.
- Espirooxazinas: En los últimos 15 años ha aumentado el interés en este tipo de moléculas debido a sus excelentes propiedades fotocromáticas y su resistencia a la foto degradación o fatiga. Su estabilidad bajo diversas condiciones tales como la

radiación continua ha permitido su uso en varias aplicaciones incluyendo lentes oftálmicos.

- Benzo y naftopiranos: Son compuestos fotocromáticos termo reversibles que tienen aplicación en el campo de los materiales de transmisión óptica, especialmente en lentes oftálmicos. Este tipo de moléculas también tienen una buena resistencia a la fotooxidación.
- Fulguros: Son una clase de compuestos fotocromáticos para los cuales el proceso de decoloración de la especie coloreada no transcurre por vía térmica, por lo que la reversión es en su mayor parte dirigida fotoquímicamente. Estas moléculas tienen una amplia aplicación en el campo de impresiones de alta seguridad, debido a la alta estabilidad térmica y química de las especies coloreadas.

En el campo de los espiropiranos, desde 1952 a la fecha, se ha realizado una gran cantidad de investigación relacionada al diseño y preparación de estructuras análogas que contienen diferentes sustituyentes, así como la evaluación de su desempeño ya sea por sí mismos, en solución o formando parte de una matriz polimérica o cerámica.²

La estructura química de un espiropirano y una espirooxazina son muy similares, difieren sólo en una pequeña porción de la molécula. Debido a que esta investigación se centra principalmente en el uso de espirooxazinas, es de esta familia de moléculas en particular de las que se presenta una mayor cantidad de información.

2.1.1 Espirooxazinas.

Los compuestos fotocromáticos denominados espirooxazinas son moléculas que contienen dos heterociclos condensados sustituidos unidos con un carbono con hibridación sp^3 involucrado en una unión espiro. Uno de los heterociclos es una indolina y el otro la 2H-[1,4]-oxazina en donde el átomo de carbono número dos anillo de la oxazina cuya estructura representada con una naftoxazina se muestra en la siguiente figura.

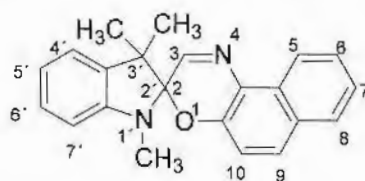


Figura 1. Estructura del compuesto 1',3',3'-trimetilspiro-[2H-1-4]-indolinonaftoxazina.

El fotocromismo de las espiroxazinas incluye una ruptura del carbono espiro de forma heterolítica u homolítica, generando una especie coloreada, esta reacción es reversible al regenerar el enlace sencillo carbono-oxígeno del anillo de la oxazina.

El primer compuesto fotocromático del tipo espirooxazina sintetizado fue la espiroindolinonaftoxazina. Generalmente estas moléculas son ligeramente coloreadas en disolventes orgánicos diluidos y en matrices poliméricas y se vuelven azules al ser expuestas a la luz ultra violeta (UV).

Ono y Osada³ al mismo tiempo que Arnold y Vollmer⁴, sintetizaron la indolinoespirooxazina (NISO) derivada del 1-nitroso-2-naftol. Este compuesto se vuelve azul al estar bajo irradiación con luz UV y rápidamente pierde el color cuando la fuente de radiación es removida, solamente se requiere luz UV para la activación. Generalmente se reconoce que el color azul es causado por la apertura del anillo de la estructura formando una merocianina, que absorbe en la región visible a 600 nm.

La ventaja de las espiroxazinas con respecto a los otros compuestos fotocromáticos es su excelente resistencia a la degradación inducida por la luz. Esta propiedad también llamada resistencia a la fatiga se debe a la estabilidad fotoquímica de la molécula de oxazina ya sea en la forma de anillo abierto o en la forma de anillo cerrado. La resistencia a la fatiga de las espiroxazinas ha llevado a un exitoso uso de los compuestos fotoactivos en varias aplicaciones, como por ejemplo en el desarrollo de materiales para lentes.

La síntesis del compuesto NISO se lleva a cabo dejando reaccionar un equivalente de 1-nitroso-naftol en metanol bajo reflujo con una solución que contiene también 1 equivalente de 1,3,3-trimetil-2-metilenindolenina en metanol el cual fue añadido en un

periodo de 10 min. Después del reflujo por una hora la mezcla de reacción se enfría. Se obtiene un precipitado sólido café que se filtra y lava con metanol. El producto se purifica pasándolo a través de una columna con carbón activado para remover el color e impurezas y se recristaliza.

Empleando la técnica rayos-X se han obtenido datos cristalográficos de la estructura cerrada de varias espirooxazinas.⁵ Los resultados muestran que los enlaces carbón-oxígeno del espiro tienen una longitud de 0.01-0.05 Å, lo cual permite que suceda la reacción fotocromática, dando lugar a la ruptura del enlace carbón oxígeno del espiro por la absorción de luz UV.

Excepto por algunos casos, las estructuras de la forma abierta aun no han sido determinadas, sin embargo Guglielmetti⁶ y colaboradores han podido sintetizar por primera vez una estructura del compuesto espiroindolinooxazina que posee la forma abierta permanente. Las investigaciones de espectroscopía NMR, momento dipolar y rayos X muestran que la forma abierta estable esta presente en una distribución electrónica quinoide y una geometría trans-trans-cis (TTC).

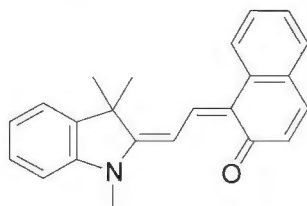


Figura 2. Estructura quinoide TTC de una espiroindolinonaftoxazina.

Los cálculos moleculares orbitales pueden proveer la estructura optimizada e indicar las estabildades relativas termodinámicas. Nakamura⁷ y colaboradores reportaron los resultados obtenidos del cálculo llevado a cabo para la espiroaftoxazina, enfocándose en la determinación de la estructura más estable de la forma coloreada.. Los cálculos indicaron que: a) todos los isómeros convergen de la forma plana, b) el isómero más estable es TTC, c) la interacción electrostática entre el hidrógeno central y el oxígeno de

la forma quinoide contribuyen a la estabilidad y d) la repulsión hidrógeno-hidrógeno es la razón de la desestabilización de la forma abierta.

Todos los enlaces C=N muestran carácter de doble enlace, mientras que los otros enlaces en el puente azometino parecen tener un carácter intermedio. En los isómeros trans-trans-trans (TTT) y cis-trans-trans(CTT), la repulsión H-H y el largo ángulo de enlace resultante de C(H)-N-C, son los responsables de la desestabilización.

Irie⁸ y colaboradores obtuvieron evidencia experimental para la conformación más estable de la forma abierta usando ¹H-NMR con mediciones por NOE. Con base en estos estudios llegaron a la conclusión de que la estructura geométrica más probable de la forma abierta coloreada de la espirooxazina es la forma TTC.

2.1.2 Mecanismo de la Reacción de Isomerización de la Espiroindolinonaftoxazina.

Se han desarrollado muchos modelos para explicar al mecanismo de reacción fotocromática de las espirooxazinas, basados en datos espectroscópicos de frecuencia⁹ y tiempo.¹⁰ La reacción fotocromática se basa en la disociación del enlace C-O produciendo una distribución de isómeros.

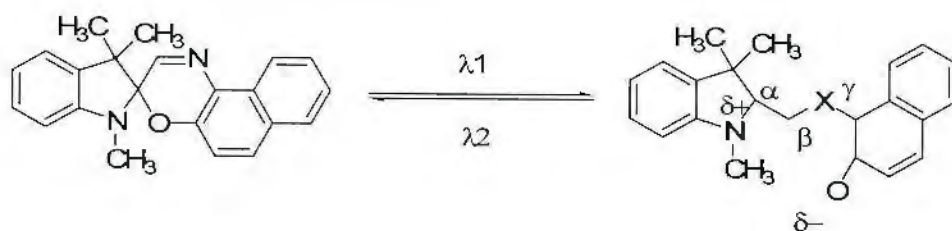


Figura 3. Reacción de isomerización de una naftoxazina.

Ernsting y Anther-Engeland¹¹ encontraron que el primer isómero de merocianina se forma en 0.9-1.4 ps. La primera merocianina interna isomeriza en la escala de picosegundos para dar una distribución de isómeros de merocianinas. La forma abierta de

la merocianina origina un singulete o triplete del estado excitado de la estructura cerrada del espiro.

Un estudio reciente por fotólisis láser flash muestra que no está involucrado el estado triplete en el mecanismo de coloración de las espirooxazinas cuando están en solución. Un resultado similar ha sido también reportado notando que la fotocoloración sólo ocurre en el estado excitado sencillo debido a la independencia de la reacción con la presencia de oxígeno.¹²

Aramaki¹³ y colaboradores examinaron las reacciones fotocromáticas de espirooxazinas por espectroscopía Raman y los resultados indicaron que el anillo se abre para formar un isómero estable de merocianina y que la distribución de los isómeros¹⁴ se completa en 50 ps. Esta distribución de isómeros permanece sin cambios por lo menos durante 1.5 ns.

Scheinder¹⁵ investigó el primer proceso en la reacción de la apertura del anillo por espectroscopía de emisión. La ruptura heterolítica del enlace entre el carbón espiro y el oxígeno vecino es comúnmente aceptada como el primer paso fotoquímico después de excitar las indolinoespiroxazinas con fotones UV. El intermedio no polar "X" generado en este camino se relaja muy rápidamente a una distribución de forma abierta similar a la estructura de la merocianina. La existencia de un intermediario "X" se ha probado para varios derivados de las espirooxazinas. El tiempo de construcción para estas formas "X" es generalmente corto de 2 ps, y la siguiente reacción a la forma planar toma de 2 a 12 ps, dependiendo de la naturaleza del disolvente así como también de la clase de sustituyente añadido a la molécula.

Wilkinson¹⁶ reportó la formación fotoquímica de las formas abiertas de la merocianina de varias espiroxazinas en diferentes disolventes usando absorción transitoria en picosegundos (PTA) y resonancia Raman (PTR). La evolución a través de varios isómeros geométricos, que típicamente requiere de varios centenares de picosegundos, resulta en la formación de una distribución isomérica equilibrada.

Malatesta¹⁷ propuso el producto clave intermedio de la degradación oxidativa de las espiroxazinas fotocromáticas. Estas especies deben resultar de la degradación irreversible fotocromática de las espiroxazinas aun bajo condiciones de total o parcial ausencia de oxidación como por ejemplo en polímeros revestidos con capas delgadas de agentes de barrera como SiO_2 , SiO_xC_y , Al_2O_3 y MgO .

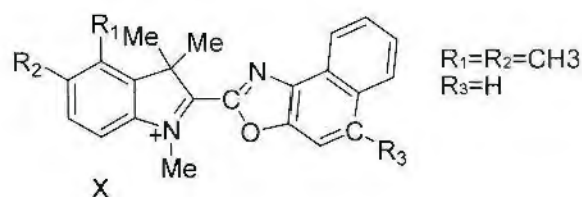


Figura 4. Producto clave intermedio de la degradación oxidativa propuesto por Malatesta.

Malatesta y colaboradores¹⁸ reportaron también que las espiroxazinas reaccionan fácilmente en su forma abierta de merocianina (MC) con los radicales libres para dar formas de radicales libres profundamente coloreadas que están desprovistas de actividad fotocromática. Los radicales atacan el doble enlace $\text{C}_5=\text{C}_6$ de la merocianina y producen formas de radicales libres profundamente coloreados y estables que ya no pueden regresar a la forma basal espiro correspondiente. Estos compuestos absorben en la región de 510-560 nm y se caracterizan por presentar absorciones molares altas.

2.1.3 Aplicaciones de las Espirooxazinas.

Lentes.

Las espiroxazinas tienen propiedad de activación UV y propiedades térmicas blanqueadoras que son convenientes para ser utilizadas en la fabricación de lentes oftálmicos. Un lente con plástico fotocromático debe tener varios factores como por ejemplo protección ultravioleta y peso confortable.

En 1980 Las ópticas American (AO) comercializaron lentes fotocromáticos fabricados a partir de NISO, sin embargo no tuvieron mucho éxito en el mercado debido a su tonalidad cuando se activan y a su pobre respuesta.

Algunos fabricantes de Estados Unidos y Japón están produciendo y comercializando lentes de plástico fotocromáticos. La corporación que produce los lentes de transición ha vendido cierto número de lentes fotocromáticos en varios mercados desde 1991. La primera generación de lentes utilizaba una tinta brillante-pardusca con un porcentaje de transmitancia de 80. El equilibrio de la densidad de saturación de los lentes depende de la temperatura. En un típico día de calor la transmitancia activada variaba de 48 % a 95 °F hasta 14 % a 50 °F aproximadamente. La siguiente generación de lentes de transición incluía tales mejoras como una transmitancia blanqueadora mayor, respuestas fotocromáticas más rápidas y menos dependencia de la temperatura.

Tinta fotocromática microencapsulada.

La corporación Química Mitsubishi desarrolló una tinta a base de agua, con cápsulas que contenían compuestos fotocromáticos.¹⁹ Usando esta composición de tinta la ropa de algodón puede ser impresa por pantalla. La parte impresa muestra una coloración en 10 s cuando se expone a la luz solar y una buena resistencia a la fatiga. Además se blanquea en 15 s en la oscuridad.

Laminas de cristal fotocromáticas.

Las corporaciones Nissan y Mitsubishi investigaron láminas de cristal fotocromáticas que consisten en una capa de fotocromático, una capa intermedia de polivinilbutiral y una cubierta de cristal. La capa intermedia de fotocromático se colocó entre dos cubiertas transparentes de cristal y las cuales filtran las longitudes de onda más pequeñas. Estas láminas de cristal fotocromáticas se activan por luz solar de aproximadamente 350 nm.

Esta característica es útil cuando se utiliza en los parabrisas de los carros ya que controla la transmitancia de la luz en proporción con la intensidad del sol. Estos materiales proveen una atmósfera confortable al manejar, bajo una intensidad de luz baja, las láminas de cristal fotocromáticas exhiben una alta transmisión de 80%, y por otro lado cuando se exponen a la luz solar la transmitancia decrece gradualmente y el cristal muestra un color azul. Estas láminas exhiben una alta densidad óptica en el estado de saturación. La coloración alcanza un 50% de su saturación en 20 s. La velocidad de

decoloración es más lenta. Además tienen una excelente resistencia a la luz solar visible y ultravioleta.

2.2 Polimerizaciones Radicálicas.

En química de polímeros ha sido de gran interés el lograr la síntesis de polímeros con composiciones, arquitecturas y funcionalidades bien definidas. Por lo tanto el desarrollo de métodos de polimerización radicalica viviente controlada (CRP) ha sido una meta a lo largo de los últimos años. La CRP como método de polimerización radicalica es más tolerante a grupos funcionales y a impurezas, por estas causas es el método industrial utilizado para producir polímeros de arquitectura controlada.²⁰ Este tipo de polimerización se caracteriza por ofrecer los mejores métodos para la preparación de polímeros con pesos moleculares controlados y bajas polidispersidades (M_w/M_n), que además permite preparar copolímeros en bloque con un gran eficiencia.²¹

En los últimos años se han desarrollado nuevos métodos de CRP^{22, 23}, los cuales se basan en la posibilidad de establecer un rápido equilibrio entre la cantidad de radicales libres en crecimiento y la cantidad de especies durmientes. Algunos ejemplos de estos métodos son: la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), la polimerización por transferencia degenerativa (DT), el proceso de transferencia reversible por fragmentación-adición (RAFT) y polimerización por radicales libres estables (SFRP).

La polimerización por transferencia de átomo (ATRP) que es uno de los métodos de CRP, se fundamenta en el establecer un rápido equilibrio dinámico entre los radicales libres en crecimiento y una gran mayoría de las especies durmientes. El peso molecular es controlado debido a que la iniciación y la desactivación son rápidas, permitiendo a todas las cadenas empezar a crecer aproximadamente al mismo tiempo, mientras que mantiene una baja concentración de especies activas. La ATRP es un proceso de polimerización radicalica, que requiere de la utilización de un metal de transición en combinación con un ligante generando un complejo.

El complejo de catálisis establece un equilibrio reversible entre los radicales en crecimiento y las especies durmientes. El uso del método ATRP permite obtener polímeros bien definidos con pesos moleculares determinados por la relación de monómero consumido y la concentración inicial del iniciador, por este método se obtienen polidispersidades que por lo general son bajas y topología definida. Debido a este mecanismo la ATRP permite la preparación de polímeros controlados con mayor precisión.²¹

El control sobre la polimerización radicalica está basado en dos principios básicos:

-Primero: la iniciación debe ser rápida, de tal manera que se provea una concentración constante de cadenas poliméricas en crecimiento.

-Segundo: debido al efecto del radical persistente, la mayoría de estas cadenas poliméricas en crecimiento son especies durmientes que aún preservan la habilidad de crecer.

2.3 Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo (ATRP).

El nombre de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) se origina de la etapa en que ocurre precisamente la transferencia de un átomo que es la reacción clave para el crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas.

En la polimerización ATRP los radicales ó las especies activas se generan a través de un proceso redox reversible, catalizado por un complejo metálico de transición que provoca la oxidación del metal de transición perdiendo un electrón con la abstracción de un átomo (pseudo) halógeno, de la especie durmiente. Este proceso ocurre con una constante de velocidad de activación de K_{act} y de desactivación de K_{deact} .

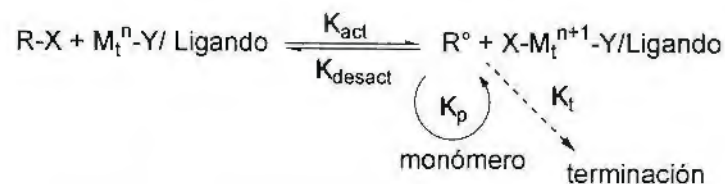


Figura 5. Constantes de activación en el proceso de polimerización por medio de la técnica ATRP.

Las cadenas poliméricas crecen por la adición de los radicales intermedios a los monómeros, de manera similar a una polimerización radicalica convencional, con una constante de velocidad de propagación, K_p . Las reacciones de terminación (K_t) también ocurren en ATRP a través de recombinación y desproporción. Sin embargo en la ATRP muy bien controlada solamente un pequeño porcentaje de cadenas poliméricas llegan a la terminación de manera espontánea.

En este proceso, se generan complejos metálicos oxidados como radicales persistentes para reducir la concentración estacionaria de los radicales en crecimiento y así minimizar su contribución a la terminación.²⁴ Una ATRP exitosa no sólo va a tener una pequeña contribución de cadenas terminadas sino también un crecimiento uniforme de todas las cadenas.

Un sistema de polimerización por ATRP está formado por monómero(s), un iniciador con un halógeno transferible, y un catalizador. En algunas ocasiones y en función de las características y tipo de polímero que se desea preparar puede contener aditivos. Además, en un sistema ATRP es importante tomar en cuenta otros factores como lo son disolvente y temperatura.

2.3.1 Monómeros.

La ATRP muestra una buena tolerancia a una gran variedad de grupos funcionales y de monómeros. Los monómeros que típicamente se usan son estirenos, metacrilatos, metacrilamidas y acrilonitrilo, los cuales contienen sustituyentes que pueden estabilizar los radicales en propagación.^{25, 26} Los metacrilatos y metacrilamidas con diferentes tipos

de sustituyentes son de especial interés ya que tienen muchas aplicaciones como biosensores, membranas, sustratos para el cultivo de células, aislamiento de biomoléculas y control de la actividad enzimática, debido a que muestran propiedades específicas en solución como la posibilidad de formar miscelas, termosensibilidad y sensibilidad al pH.²⁷

Aún bajo las mismas condiciones y usando el mismo catalizador, cada monómero tiene su constante de equilibrio de transferencia de átomo, la cual es única para su especie activa y durmiente. En ausencia de reacciones laterales además de la terminación radicalica por adición o desproporción, la magnitud de la constante de equilibrio ($K_{eq} = k_{act}/k_{deact}$) determina la velocidad de polimerización. La polimerización por ATRP no ocurrirá o va a ocurrir muy lentamente si la constante de equilibrio es muy pequeña. En contraste, cuando la constante de equilibrio es muy grande dará como resultado una gran cantidad de especies que experimentan reacciones de terminación debido a una alta concentración de radicales.

La ATRP ha sido utilizada exitosamente en polimerizaciones controladas de muchos monómeros del tipo estirenos, acrilatos y metacrilatos y muchos otros relativamente reactivos como las acrilamidas, vinilpiridina y acrilonitrilo. Sin embargo, existen dos grandes clases de monómeros que no han sido aún polimerizados exitosamente por ATRP:

- a) Los monómeros ácidos, los cuales han fallado debido a que pueden protonar los ligantes y formar las sales carboxiladas correspondientes.
- b) Los alquenos halogenados, donde pueden ubicarse los derivados halogenados de las olefinas alquil substituidas y los vinilesteres los cuales son muy resistentes a la polimerización por ATRP. Estos últimos pertenecen a una clase de monómeros con una reactividad intrínseca muy baja en la polimerización radicalica y en las reacciones radicalicas de adición y pueden tener una constante de equilibrio en ATRP muy baja.

El rango de monómeros polimerizables por ATRP es mucho mayor que el de las polimerizaciones mediadas por nitroxidos, debido a que incluye la familia completa de los metacrilatos. Sin embargo el proceso de transferencia degenerativa junto con el método de RAFT, permiten la polimerización de aún más monómeros que en la ATRP.

Monómeros Derivados de Metacrilatos.

La relativa facilidad para polimerizar el MMA con un amplio rango de catalizadores disponibles para reacciones de ATRP se debe a la fácil activación de las especies durmientes y los altos valores de las constantes de equilibrio. Usando las velocidades de la constante de propagación conocidas para MMA se estima que las concentraciones de radicales para reacciones llevadas a cabo en masa y solución en los sistemas ATRP controlada de MMA están entre 10^{-7} y 10^{-9} M.

La mayoría de las polimerizaciones con MMA se llevan a cabo en solución a temperaturas en un rango de 70 a 90 °C. Los disolventes son necesarios tanto para intentar homogenizar la mezcla de reacción como para solubilizar el polímero en formación que tiene una temperatura de transición (T_g) de 100 °C. Además, la polimerización en solución ayuda a mantener una baja concentración de radicales en crecimiento. En las polimerizaciones con MMA se deben utilizar bajas diluciones y una baja concentración del catalizador.

Se pueden preparar PMMA bien definidos en el rango de peso molecular de 100 a 180,000 g/mol.

En las polimerizaciones con MMA, si el peso molecular está alrededor de 100, 000 g/mol, el índice de polidispersidad aumenta rápidamente por encima de 1.2. Sin embargo se han hechos estudios en donde ha sido posible obtener polímeros con peso molecular de 83 000 g/mol e índice de polidispersidad de 1.1 o menor.²⁸ Estas técnicas permiten la obtención de polímeros con arquitectura, características de cristalización, y morfología controladas.²⁹

2.3.2 Iniciadores.

Si la iniciación es rápida y la transferencia y terminación son casi nulas, entonces el número de cadenas en crecimiento es constante e igual a la concentración inicial de iniciador. El peso molecular teórico o el grado de polimerización (DP_n) incrementan recíprocamente con la concentración inicial de iniciador de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$DP_n = [M]_0 / [Iniciador]_0 \times \text{Conversión}$$

Fórmula 1. Ecuación DP_n.

Existe un incremento lineal del peso molecular con el grado de conversión. Simultáneamente, la polidispersidad decrece con la conversión, dependiendo de la velocidad relativa de desactivación. Para obtener polímeros bien definidos con distribuciones estrechas de pesos moleculares, el grupo haluro, X, debe migrar rápidamente y selectivamente entre la cadena en crecimiento y complejo de transición del metal. Cuando el grupo haluro es bromuro o cloruro, el control del peso molecular es aún mejor que cuando se trata de otros halógenos como F o I.

La iniciación debe ser rápida y cuantitativa con un buen iniciador. En general cualquier haluro de alquilo con sustituyentes activos en el carbono alfa como el arilo, carbonilo o grupos alilo pueden ser usados potencialmente como iniciadores en ATRP.

Existen dos parámetros importantes que deben considerarse en la etapa de iniciación de un sistema ATRP:

- Primero: la iniciación debe ser rápida en comparación con la propagación.
- Segundo: la probabilidad de reacciones secundarias debe ser minimizada.

Existe una gran cantidad de consideraciones para la elección del iniciador. La primera es el que el orden del grupo estabilizador en el iniciador, es estricta: CN > C(O)R > C(O)OR

> Ph > Cl > Me . Los grupos funcionales múltiples deberán incrementar la actividad del haluro de alquilo, por ejemplo, el tetracloruro de carbono, derivados del bencidril y malonatos. La segunda consideración es el orden general de la fuerza del enlace en los haluros de alquilo la cual es la siguiente R-Cl > R-Br > R-I. De esta manera los cloruros de alquilo deben ser los iniciadores menos eficientes y los yoduros de alquilo deben ser los más eficientes. Sin embargo el uso de los yoduros de alquilo requiere de precauciones especiales. Por lo tanto el bromuro y el cloruro son los halógenos usados más frecuentemente en la literatura. En general, el mismo halógeno es usado en el iniciador y en la sal de metal; de cualquier manera, se puede intercambiar el grupo halógeno con la intención de obtener un mejor control en la polimerización.³⁰

El rango de iniciadores que se pueden utilizar en ATRP es mucho mayor que los que se pueden usar en otros métodos CRP. De hecho muchos de los reactivos de NMP y RAFT son preparados por iniciadores de ATRP como por ejemplo los haluros de alquilo activados. El requisito principal para un buen iniciador de ATRP es que debe tener una reactividad al menos comparable a la de las siguientes cadenas en crecimiento formadas. Esto también indica que no todos los iniciadores son buenos para todos los monómeros, lo cual es un criterio extremadamente importante para la formación de copolímeros en bloque. Los iniciadores muy reactivos van a producir muchos radicales, que terminarán a etapas tempranas. Esto va a reducir la eficiencia de la iniciación, y en consecuencia, el proceso será más lento.

Los halógenos y los grupos terminales son una parte innecesaria de los sistemas ATRP. Estos pueden ser reemplazados por muchos métodos sintéticos para proveer funcionalidades más útiles y productos libres de halógenos.

α -Haloésteres.

Se han utilizado exitosamente varios α -haloésteres para iniciar una ATRP controlada. En general los α -haloisobutiratos producen la iniciación de los radicales más rápidamente que los α -halopropionatos debido a la mejor estabilización de los radicales generados

después del paso de arrancar un átomo de halógeno. Por lo tanto generalmente va a ocurrir una iniciación lenta si se utilizan α -halopropionatos para la polimerización de metacrilatos. En contraste los α -bromopropionatos son buenos iniciadores para la ATRP de acrilatos debido a que cuentan con una estructura semejante.

Los α -haloésteres con varios grupos funcionales añadidos pueden ser fácilmente preparados a través de una reacción de esterificación de los haluros de ácido correspondientes. Debido a que la ATRP puede tolerar varios grupos funcionales, se han preparado polímeros bien definidos con grupos terminales sin la necesidad de reacciones de protección adicionales.

De igual forma, también han sido aplicados satisfactoriamente los α -haloésteres polihalogenados como iniciadores para la ATRP de MMA, catalizados por el sistema $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{Al}(\text{OiPr})_3$.³¹

2.3.3 Catalizadores.

El componente clave más importante de ATRP es el catalizador, ya que determina la posición de equilibrio de transferencia del átomo y las dinámicas del intercambio entre las especies activas y durmientes. Existen varios requisitos para realizar una catálisis eficiente llevada a cabo por un metal de transición. Primero, el centro del metal debe tener al menos dos estados de oxidación accesibles listos. Segundo, el centro del metal debe tener una afinidad razonable hacia el halógeno. Tercero, la esfera de coordinación alrededor del metal debe ser expandible sobre la oxidación para acomodar selectivamente al halógeno. Cuarto, el ligante debe complejar el metal relativamente fuerte. Eventualmente la posición y las dinámicas del equilibrio del sistema ATRP deben ser apropiadas para cada sistema en particular.

Sistemas Catalizados por Cobre.

La ATRP es un proceso catalítico y su ciclo involucra un cambio reversible entre los dos estados de oxidación del metal de transición. El activador típicamente puede ser un haluro de cobre con un ligante (L) con base de nitrógeno que genera un complejo Cu(I)[L] . La ruptura homolítica del enlace entre el halógeno y el alquilo (R-X) por el complejo de cobre, genera un radical alquil: R y el complejo: Cu(II)[L]-X . La presencia de este complejo es necesaria para reducir la concentración de radicales a través de un proceso de desactivación y así mantener el equilibrio de activación-desactivación para el crecimiento controlado de las cadenas poliméricas.³²

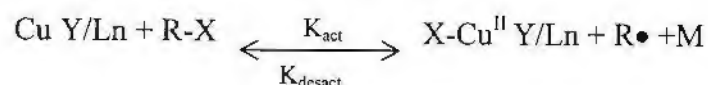


Figura 6. Sistema de polimerización catalizado por cobre.

La catálisis del cobre es superior en ATRP en términos de versatilidad y costo. Los estirenos, ésteres de metacrilato, amidas y el acrilonitrilo han sido polimerizados exitosamente usando cobre en ATRP.²⁵ La tacticidad del PMMA preparado por ATRP catalizado por cobre es similar a la que se encuentra cuando se polimeriza por el proceso de radicales libres. Esto está relacionado con la microestructura, con los grupos terminales y las relaciones de reactividad que son obtenidos por ATRP.³³

2.3.4 Ligantes.

El principal papel del ligante en ATRP es solubilizar el metal de transición en el medio orgánico y ajustar el potencial redox del centro del metal para obtener una apropiada reactividad para la transferencia del átomo.³⁴

Para la polimerización mediada por cobre se han utilizado por lo regular ligantes basados en nitrógeno y de los cuales se han obtenido buenos resultados. La actividad de estos ligantes decrece con el número de sitios de coordinación $\text{N4} > \text{N3} > \text{N2} > \text{N1}$ y con el

número de los enlaces de los átomos de carbono $C2 > C3 > C4$. La actividad es usualmente mayor para los sistemas cíclicos que para los lineales.³⁴

Como un esfuerzo para encontrar sistemas catalíticos más eficientes se han estudiado aminas simples como ligantes para el cobre en sistemas de ATRP. Las aminas simples son de especial interés por tres razones. La primera de ellas es que las aminas simples son menos costosas y más accesibles. La segunda es que debido a la ausencia de enlaces π los complejos de cobre son menos coloreados. Y tercero, los complejos de coordinación entre el cobre y las aminas simples tienden a tener potenciales redox más bajos que los complejos de cobre-bipiridina. El uso de aminas simples como ligantes en ATRP da velocidades de polimerización más rápidas. Utilizando estas aminas se han desarrollado nuevos sistemas de ATRP con mayores velocidades, mejor control y menos reacciones laterales para la polimerización de estireno, metacrilato y metacrilato de metilo.³⁵

2.3.5 Disolventes.

La ATRP puede llevarse a cabo en solución, masa o en un sistema heterogéneo. Se han utilizado diferentes disolventes como: benceno, tolueno, difenil éter, acetato de etilo, acetona, dimetilformamida, alcohol y agua. En algunas ocasiones el disolvente es necesario, especialmente cuando el polímero que se obtiene es insoluble en su monómero. En cuanto a la elección del disolvente se deben considerar los siguientes factores:

- a) La transferencia de cadena al disolvente debe ser mínima.
- b) Las posibles interacciones entre el disolvente y el sistema catalítico.
- c) Las reacciones laterales provocadas por el disolvente deben ser mínimas.
- d) La posibilidad de que la estructura del catalizador pueda cambiar en diferentes disolventes.

2.3.6 *Temperatura y Tiempo de Reacción.*

La velocidad de polimerización en ATRP aumenta con el incremento de la temperatura debido al aumento de la constante de velocidad de propagación radical y la constante de equilibrio de la transferencia del átomo. Como el resultado de una energía de activación mayor para la propagación radical que para la terminación radical, se van a observar mayores relaciones de k_p/k_t y mejor control a altas temperaturas. Sin embargo la transferencia de cadena y otras reacciones laterales se vuelven más pronunciadas a elevadas temperaturas.³⁶ En general, la solubilidad del catalizador incrementa a mayores temperaturas; sin embargo, la catálisis de descomposición también puede ocurrir con dicho incremento.³⁷ La temperatura óptima depende en su mayor parte del monómero, del catalizador, y del peso molecular planeado.

A altas conversiones del monómero, la velocidad de propagación disminuye considerablemente; sin embargo la velocidad de cualquier reacción lateral no cambia significativamente, ya que la mayoría de ellas son independientes de la concentración de monómero. Los tiempos prolongados de reacción conllevan a casi conversiones completas de monómero pero no incrementan la polidispersidad del polímero final aunque sí induce la pérdida de grupos terminales.³⁸

2.3.7 *Aditivos.*

En ocasiones los aditivos son esenciales para dar lugar a una polimerización ATRP eficiente. Por ejemplo un ácido de Lewis como el tricloruro de aluminio y otros metales aleoxidados se necesita para la polimerización controlada de MMA catalizada por $\text{RuCl}_2\text{-(PPh}_3)_3$ u otros sistemas.³⁹ Ninguna o muy pocas polimerizaciones se han observado en ausencia del activador de ácido de Lewis, el fundamento de dicho comportamiento radica en que el compuesto del aluminio puede activar y estabilizar el catalizador en el estado de oxidación más alto.⁴⁰ Las polimerizaciones que se llevan a cabo en presencia de disolventes muy polares como el agua pueden actuar como aceleradores. La presencia de nucleófilos fuertes como las fosfinas puede algunas veces terminar con el proceso.⁴¹

2.4 Relaciones de Reactividad.

Desde que se desarrolló la ecuación de Mayo-Lewis para la copolimerización binaria⁴², se ha elaborado una gran cantidad de literatura dedicada a este tema. Esta gran cantidad de datos experimentales han sido utilizados para determinar los parámetros de relaciones de reactividad, la estabilización por resonancia (Q) y electronegatividad (e). Se pueden encontrar una gran cantidad de métodos en la literatura para el cálculo de las relaciones de reactividad de un copolímero.

Existen muchas razones por las cuales es necesario conocer las relaciones de reactividad. La primera de ellas es para predecir la composición del copolímero y la microestructura de cualquier mezcla inicial. La segunda es para clasificar las reactividades relativas de varios monómeros hacia los macroradicales libres y la última razón es para entender los parámetros relacionados con la velocidad de copolimerización, peso molecular y la distribución del peso molecular.

La determinación de las relaciones de reactividad es importante en términos cuantitativos para entender los aspectos cinéticos y mecanístico de una copolimerización. La magnitud en la reactividad de los monómeros hacia los radicales libres no sólo está en función de la reactividad del monómero sino que también depende de la naturaleza del radical que va a reaccionar. Esto se muestra por la tendencia de algunos monómeros a alternarse en una cadena polimérica con la inminente obtención de copolímeros alternados. La estimación de la composición de un copolímero y la determinación de la relación de reactividad de los monómeros, tiene una gran importancia en la evaluación y la aplicación del copolímero. La espectroscopía de ¹H-NMR es un método conveniente para determinar la composición de un copolímero y las secuencias en su distribución y microestructura que permiten calcular la relación de reactividad.⁴³

Los métodos desarrollados para determinar las relaciones de reactividad están basados en la ecuación de la composición del copolímero, la cual ha sido tratada por diversos métodos diferenciales e integrales.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 r_1 M_1 + M_2}{M_2 M_1 + r_2 M_2}$$

Fórmula 2. Ecuación de composición del copolímero.

El método para la estimación de las relaciones de reactividad fue primeramente desarrollada Mayo-Lewis, y cualquier método de cálculo basado en esta teoría es válido. Sin embargo esta ecuación sólo puede ser utilizada si el modelo terminal es válido.⁴⁴

2.4.1 Análisis de los Datos Experimentales.

Para aplicar la ecuación de Mayo-Lewis a un caso dado, se requieren los siguientes datos: la composición de la alimentación de los comonómeros, la composición del copolímero obtenido y el valor de conversión. Con esta información experimental es posible estimar las relaciones de reactividad. La calidad de los datos experimentales, los métodos analíticos utilizados y la manera de lidiar con los errores experimentales es importante, para establecer el grado de confiabilidad de las relaciones de reactividad obtenidas.

Durante los últimos 50 años se han desarrollado diferentes métodos para el cálculo de las relaciones de reactividad, todos con la intención de mejorar los ya existentes. El hecho de que existan diversos métodos que den diferentes resultados lleva a la cuestión de cual de ellos será el más adecuado. Sin embargo, la determinación de la relación de reactividad no sólo necesita contar con suficientes datos experimentales, sino también necesita bases para soportar las conclusiones a las que se llegue después del análisis.⁴⁵

Por esta razón existen autores que calculan las relaciones de reactividad por diferentes métodos⁴⁶, y en algunos casos los pares de los valores de las relaciones de reactividad son diferentes dependiendo del método utilizado, por lo que se muestra que cada uno tiene diferentes potenciales para analizar los datos experimentales. En estos casos no es posible hacer un promedio de los distintos valores obtenidos.⁴⁷

Muchos de los métodos utilizados para obtener relaciones de reactividad que se encuentran en la literatura son deficientes, debido a problemas en los procedimientos de estimación, modelos inapropiados de cinéticas y dificultades analíticas o experimentales. Algunas de las equivocaciones vienen del uso de muy pocos datos experimentales obtenidos, justificados por el hecho de que los experimentos de copolimerización pueden ser muy costosos o tediosos.

De los métodos existentes, el modelo terminal de la ecuación de Mayo-Lewis describe adecuadamente el proceso de copolimerización. Los métodos utilizados para obtener las relaciones de reactividad se clasifican como diferenciales o integrales dependiendo si empiezan de la forma diferencial o integral de la ecuación de Mayo-Lewis. Las respectivas ecuaciones y los métodos para resolverlos son no lineales y aunque estos métodos proveen un esquema adecuado del proceso de copolimerización son muy elaborados y por lo regular requieren de la ayuda de computadoras.

Para facilitar el cálculo de la ecuación de Mayo-Lewis se puede traer a una forma lineal que hace más fácil su aplicación e incluye el uso de análisis de gráficas. A continuación se describen cuatro métodos lineales.

2.4.2 Método de Intersección.

En este método, la ecuación de Mayo-Lewis se hace lineal para poder llevar a cabo la construcción de una gráfica en donde la intersección de las líneas corresponde al par de relaciones de reactividad verdaderas.

La fórmula utilizada en el método de intersección es la siguiente.

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} - 1 \right] + \frac{m_2 M_1^2}{m_1 M_2^2} r_1$$

Fórmula 3. Ecuación utilizada en el método de Mayo-Lewis.

Idealmente, es decir, si no existen errores en la determinación de la concentración inicial y final del monómero, todas las líneas correspondientes a diferentes experimentos deberán pasar por un sólo punto, las coordenadas del punto de intersección representan las relaciones de reactividad verdaderas del sistema.

En el método de intersección se deben de tomar en cuenta los siguientes criterios:

- La importancia del total de los errores experimentales como una suma de: los errores experimentales que vienen del método analítico, el método de estimación de las relaciones de reactividad y la conversión.
- El hecho de que se deben de considerar muchos experimentos para hacer una elección correcta de las relaciones de reactividad. Se trabaja con la interpretación estadística de los datos experimentales donde el promedio es obligatorio. Bajo tales circunstancias para sacar las dos relaciones de reactividad son necesarios por lo menos cinco experimentos.⁴⁸
- Se necesita una selección o un promedio si lo que se busca es obtener una solución única.

Como los errores experimentales más importantes vienen de la composición del copolímero, los términos relacionados con la composición del copolímero deben ser cambiados a diferentes grados por diferentes experimentos lo cual influye en la dispersión ancha de los puntos de intersección.

2.4.3 Método de Fineman-Ross (FR).

El primer método que balanceó correctamente todo el experimento y estimó los errores experimentales fue desarrollado por Fineman-Ross⁴⁹ en 1950. En este método se reformuló la ecuación de Mayo-Lewis para que los puntos resultantes dieran en una línea sencilla recta.

$$\frac{M_1}{M_2} \left[1 - \frac{m_2}{m_1} \right] = \frac{m_2 M_1^2}{m_1 M_2^2} r_1 - r_2$$

Fórmula 4. Ecuación utilizada en el método de Fineman-Ross.

En el método de Fineman-Ross $(M_1/M_2) (1-m_2/m_1)$ se grafica contra $(m_2/m_1) M_1^2/M_2^2$, de esta manera r_1 y r_2 se obtienen de la pendiente y de la ordenada al origen respectivamente.

Fineman-Ross utiliza la forma diferencial de la composición de la ecuación, por esta causa el método no es totalmente confiable ya que ignora el grado de conversión y por lo tanto no utiliza toda la información que el experimento puede brindar. Esto provoca algunas desventajas en este método a pesar de que la transformación de la ecuación es algebraicamente correcta.

El éxito del método de Fineman-Ross se justifica por su simplicidad y por la posibilidad y la regresión lineal. Sin embargo se deben de tomar en cuenta los siguientes puntos:

- Los errores al azar en la variable dependiente son estadísticamente independientes de experimento a experimento y exhiben una varianza constante.
- Los errores al azar en la variable dependiente se distribuyen normalmente.
- La variable independiente (composición del comonomero en la alimentación) se asume que no va a tener error.

En el método de Fineman-Ross los valores obtenidos para las relaciones de reactividad r_1 y r_2 dependen de factores arbitrarios como por ejemplo que monómero es seleccionado como M_1 .

Fineman y Ross no supervisaron los problemas que pueden ocurrir al cambiar los subíndices en M , por lo que no elaboraron una estrategia de cálculo que sacara la variante

menos efectiva. Este problema del cambio de los subíndices es debido a la carencia de simetría de la ecuación anterior. Por lo tanto por este método se pueden obtener 2 pares de relaciones de reactividad diferentes. La mayoría de los autores solucionan este problema escogiendo el par de relaciones de reactividad que mejor se adapte a los respectivos monómeros o el par de relaciones de reactividad que mejor concuerde con otros métodos de estimación.^{50,51}

Debido a estos 2 pares de relaciones de reactividad se crea una confusión acerca del cambio de los subíndices en M. En algunos casos se puede crear un criterio de eliminación de alguno de los dos pares que aparentemente no tenga algún significado físico como por ejemplo si alguno de los pares contiene una relación de reactividad negativa, la eliminación de este par es justificable.

No solamente el cambio de los subíndices en M dará diferentes valores de reactividad, sino también cuando los comonómeros tienen reactividades muy diferentes.

Los autores no siempre indican cual monómero fue utilizado como M1, ni tampoco indican si hicieron el intento de cambiar los subíndices, si compararon las relaciones de reactividad obtenidas, o si escogieron solamente el par que mejor se alinea con los datos experimentales.

La existencia del método de Mayo-Lewis y de Fineman-Ross lleva a la discriminación de uno o del otro, sin embargo los investigadores seleccionan entre uno y otro sin justificar su acción solamente por ideas personales.

Entre los dos métodos que se han presentado hasta ahora: el método de intersección y el de Fineman-Ross se debe de decir que ninguno de los dos es erróneo. Sin embargo en investigaciones recientes se ha utilizado el método de Fineman-Ross para muchos sistemas de comonómeros y varios mecanismos de copolimerización.⁵²

El método Fineman-Ross muestra ser el mejor método lineal, mostrando que el cambio de los subíndices es útil si se está tratando de encontrar el par más efectivo de r (relaciones de reactividad).

2.4.4 Método de Yezrielev-Brokhina-Roskin (YBR).

Para solucionar la falta de simetría de la ecuación de Fineman-Ross, Yezrielev y colaboradores la rescribieron en una forma simétrica dividiendo todos los términos. La ecuación se muestra a continuación:

$$\left[1 - \frac{m_2}{m_1}\right] \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} = \frac{M_1}{M_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} r_1 - \frac{M_2}{M_1} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} r_2$$

Fórmula 5. Ecuación utilizada en el método de Yezrielev-Brokhina-Roskin.

Los resultados obtenidos de la ecuación simétrica no son espectaculares pero permiten una solución para los problemas causados por la ecuación de Fineman-Ross. Sin embargo no siempre provee mejores resultados ya que aunque se remueven los efectos de los cambios de los subíndices de M no se garantiza una mejor adaptación de los datos experimentales. Igual que en el método de Fineman-Ross el método de YBR puede dar relaciones de reactividad con valores negativos.

Existen varias similitudes entre el método de FR y el método de YBR:

- Ambos son métodos lineales y usan la forma diferencial de la fórmula de copolimerización.
- Los errores experimentales en sus respectivas fórmulas afectan tanto a la variable dependiente como a la independiente.
- Ninguno de los dos métodos toma en cuenta el programa experimental, la distribución de los puntos experimentales y el rango en donde están localizados.

2.4.5 Método de Kelen-Tudos (KT).

En este método se basa igualmente en la ecuación de Fineman-Ross en una forma simétrica y además se consideró la necesidad de caracterizar el programa experimental.

La ecuación es la siguiente:

$$\frac{(M_1/M_2)(1-m_2/m_1)}{\alpha + (M_1^2/M_2^2)m_2/m_1} = \left[r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \frac{(m_2/m_1)M_1^2/M_2^2}{\alpha + (m_2/m_1)M_1^2/M_2^2} - \frac{r_2}{\alpha}$$

Fórmula 6. Ecuación utilizada en el método de Kelen-Tudos.

El método de Kelen-Tudos recomienda un valor definido por el mismo experimento para α el cual se obtiene con la siguiente fórmula:

$$\alpha = \sqrt{\left[\frac{M_1^2}{M_2^2} \frac{m_2}{m_1} \right]_{MIN} \left[\frac{M_1^2}{M_2^2} \frac{m_2}{m_1} \right]_{MAX}}$$

Fórmula 7. Valor de α utilizado en el método de Kelen-Tudos.

Este método se ha utilizado ampliamente y no sólo se ha aplicado a copolimerización vía radicales libres sino también a copolimerizaciones iónicas.⁵³

Por el método KT se han llevado a cabo experimentos⁵⁴ en donde se obtienen las mismas relaciones de reactividad después de cambiar los subíndices de M y además un mejor ajuste de los datos experimentales. Esto es una ventaja en comparación con el método FR y el método YBR. Sin embargo a pesar de las mejoras que se obtienen con el método KT, los problemas resultantes por ser un método lineal siguen apareciendo. Como por ejemplo el uso de la forma diferencial y los errores que afectan a las dos variables.

A pesar de las mejoras del método KT no se puede decir que este sustituye o que es mejor que los métodos FR y YBR. Sin embargo es sorprendente como existe la reproducibilidad de los datos obtenidos por este método, además de que permite la estimación visual de si la ecuación de Mayo-Lewis es adecuada para los datos experimentales dados en un sistema.

Cuando alguno de los valores obtenidos de las relaciones de reactividad es muy cercano a cero, los métodos lineales como FR, YBR, o KT pueden dar valores negativos lo que físicamente no tiene significado lo que muestra el efecto significativo del error experimental.

2.4.6. Estrategia Experimental.

La calidad del experimento para obtener las relaciones de reactividad va estar influenciada por varios factores:

- Entre mayor sea la repetición de los experimentos o el número de datos utilizados más confiables van a ser los valores de las relaciones de reactividad.
- Se debe de tomar en cuenta el tipo de comonómeros que se están utilizando en el estudio.
- Se deben de tomar en cuenta los valores de conversión para el uso de las diferentes ecuaciones.

Número de Datos.

Las investigaciones publicadas durante los primeros años después de la ecuación de Mayo-Lewis incluyeron muy pocos experimentos: Si acaso de dos a cuatro puntos experimentales⁵⁵, mientras que Jaacks⁵⁶ sugirió en 1972 que en principio una sola copolimerización es suficiente para determinar r .

Mientras que Tudos y Kelen muestran que son necesarios de cinco a seis datos de medición para estimar las relaciones de reactividad, algunos autores usan un muy

limitado número de puntos de datos.⁵⁷ Aún si se indican cinco puntos, hay casos en los que al menos uno está equivocado y es sacado por los autores.⁵⁸

En la literatura no se establece un número exacto de datos necesarios para obtener las relaciones de reactividad, sino que este varía dependiendo del método de elección. En el método de intersección se podría obtener el par de r con tan sólo 2 datos sin embargo también es posible obtenerlo con hasta 15 datos. En el caso del método FR la mayoría de los autores utilizan de 5 a 8 datos experimentales. Por lo tanto este criterio experimental es definido por cada autor sin ninguna justificación ya que principalmente depende de que los trabajos de copolimerización son tediosos y costosos.

Tipo de Comonomero.

Las relaciones de reactividad de los monómeros son muy importantes para predecir la composición del copolímero, así como para conocer los aspectos mecánicos y cinéticos de la copolimerización. En las últimas dos décadas se han acumulado una gran cantidad de datos de relaciones de reactividad de copolímeros en la literatura, especialmente para estirenos y butilacrilatos. Los resultados obtenidos para los mismos sistemas por diferentes métodos o por diferentes investigadores son usualmente inconsistentes unos con otros.⁵⁹

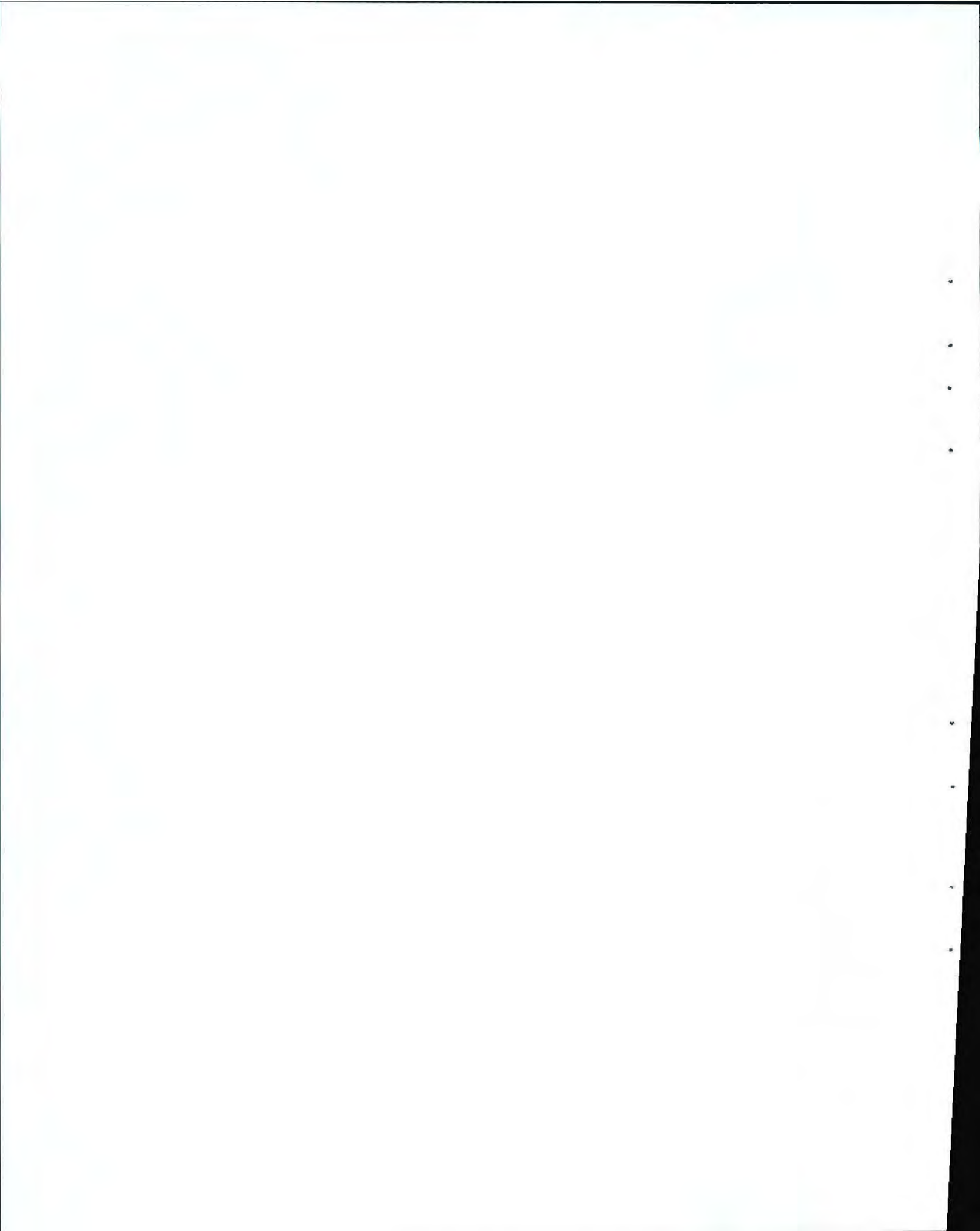
Cada monómero tiene su relación de reactividad, sin embargo existen reportadas muchos valores para un sólo comonomero. También se debe de tomar en cuenta si las relaciones de reactividad entre los comonomeros son muy diferentes se va a tener una composición muy diferente del copolímero, por esta razón la relaciones de reactividad entre los comonomeros utilizados deben de ser parecidas.

Grado de Conversión.

La mayoría de los métodos para la obtención de las relaciones de reactividad no toman en cuenta el grado de conversión ya que este parámetro no está incluido en ninguna de las ecuaciones.

Las relaciones de reactividad de los monómeros generalmente son determinadas a bajas conversiones. En el modelo clásico terminal de copolimerización se ha sugerido que para un par de monómeros la composición instantánea del copolímero esta solamente en función de la alimentación instantánea. Los pocos trabajos disponibles en la literatura a altas conversiones de copolimerización, revelan evidencia experimental que las relaciones de reactividad están ligadas con las conversiones sólo bajo ciertas condiciones.

El grado de conversión en el medio de reacción afecta los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros. Los métodos utilizados para calcular las relaciones de reactividad a bajas conversiones son Mayo-Lewis, Fineman-Ross, Kelen Tudos ya antes mencionados. Mientras que los métodos de Kelen-Tudos extendido y Mao-Huglin⁶⁰ consideran el cambio del comonómero y del copolímero con respecto a la conversión, Por lo tanto son adecuados para el uso de datos a altas conversiones.



3. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.

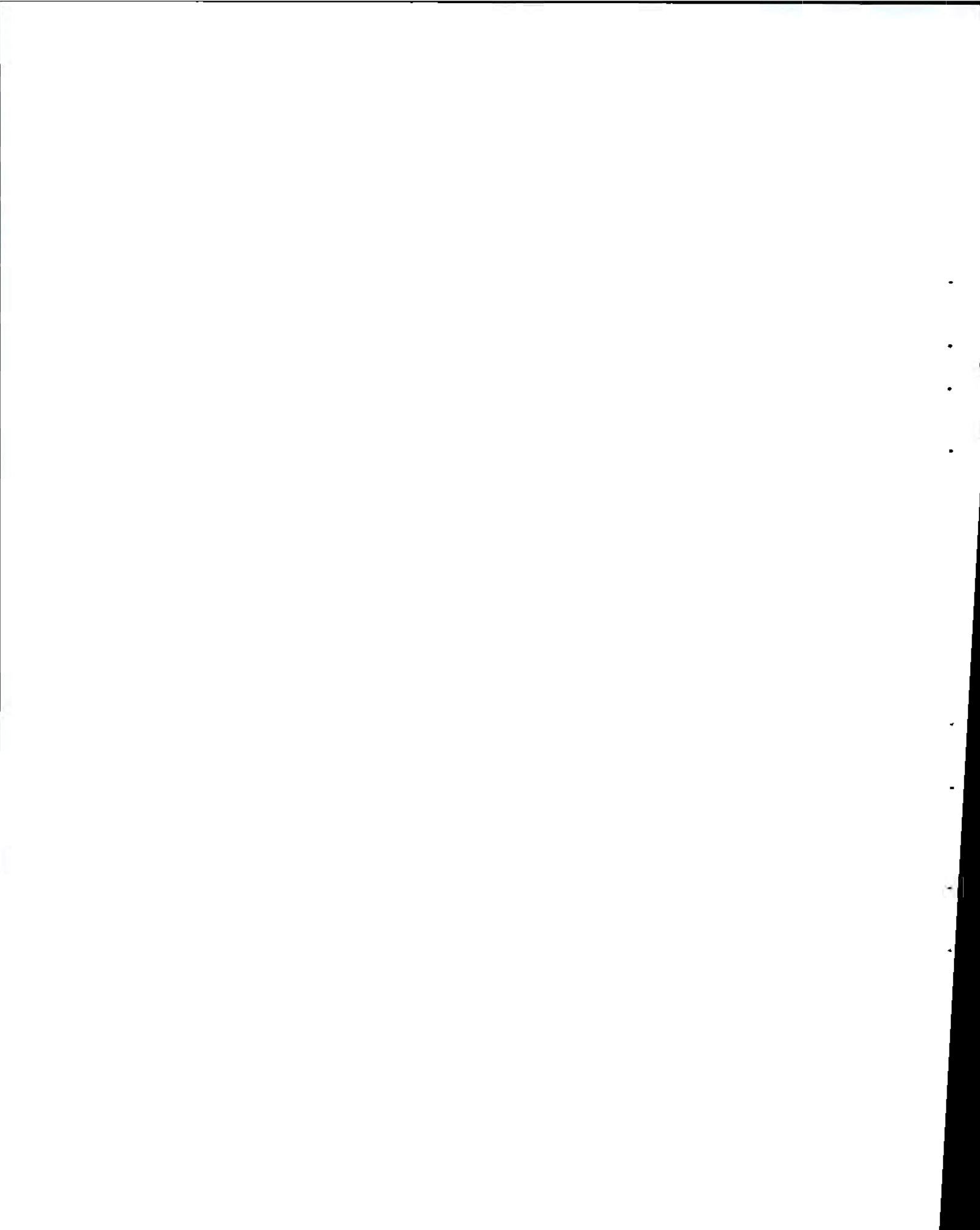
Los compuestos fotocromáticos han sido utilizados por tradición para fines prácticamente estéticos, tales como lentes que se oscurecen en presencia del sol, cosméticos, juguetes, ropa, vidrios para edificios y automóviles, etc. Sin embargo una aplicación novedosa que requiere materiales de alta estabilidad, es el diseño de interruptores ópticos que requieren una velocidad de respuesta extremadamente rápida.

Dentro de los compuestos fotocromáticos que tienen una elevada respuesta en el cambio de color, se encuentran las espirooxazinas que además, presentan una alta estabilidad dentro de los ciclos de absorción-decoloración. Estos compuestos son de una más alta cristalinidad que sus correspondientes espirobenzopiran indolinas, por lo que se aplicación directa en solución en una matriz polimérica, esta limitada debido a que con el tiempo tienden a cristalizar, conduciendo a una separación de fases.

Una de las tendencias es el formar enlaces covalentes entre el compuesto fotocromático y la matriz polimérica, a través de la manipulación de la estructura del fotocromático introduciendo un grupo reactivo susceptible a reaccionar con la matriz polimérica o por medio de reacciones de polimerización.

ATRP es un método de polimerización controlada el cual ofrece la oportunidad para manipular reactivos y monómeros reactivos, principalmente debido a la baja concentración de radicales derivados durante el proceso de polimerización. De acuerdo a la literatura, los monómeros metacrilicos pueden ser polimerizados mediante la catálisis del complejo preparado de sales de cobre (I) y bases nitrogenadas.

El desarrollo de una investigación que pueda producir una espirooxazina modificada con un grupo metacriloxilo susceptible a ser polimerizada con metacrilato de metilo a través de la metodología ATRP producirá un nuevo material que puede ser susceptible a ser empleado como un interruptor óptico.



4. OBJETIVO.

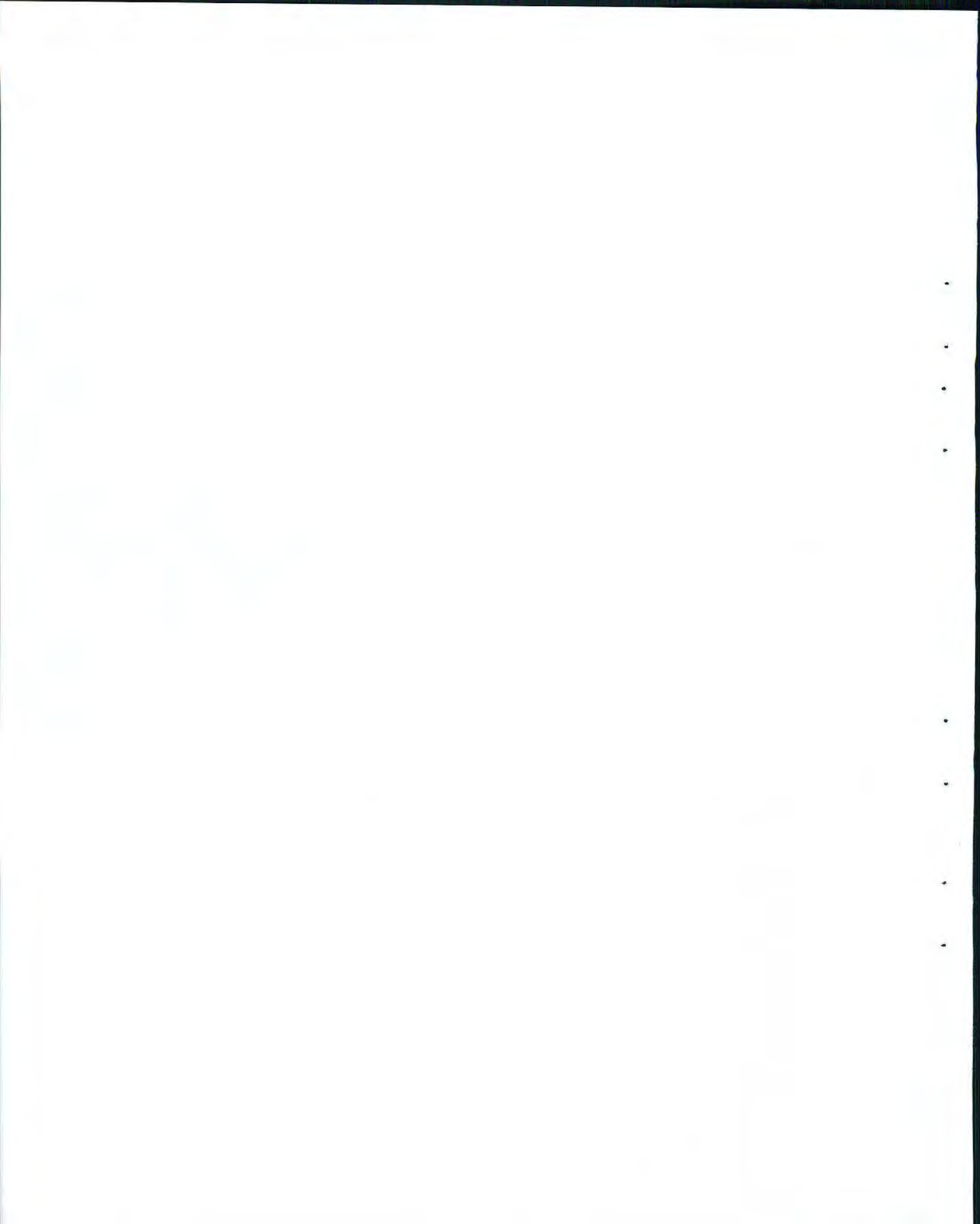
Obtener materiales fotoactivos derivados de una copolimerización al azar de monómeros fotocromáticos y monómeros acrílicos por medio de la polimerización radicalica por transferencia de átomo.

4.1 Objetivos Particulares.

1.- Diseñar una molécula fotocromática que contenga una fracción polimerizable en su estructura, centrándonos en la reacción de copolimerización, con monómeros acrílicos o metacrílicos.

2.- Estudiar los sistemas catalíticos para las reacciones de copolimerización vía de ATRP para lograr el control en el proceso que involucra monómeros acrílicos y fotocromáticos.

3.- Estudiar las propiedades ópticas de los copolímeros fotocromáticos obtenidos.



5. PARTE EXPERIMENTAL.

5.1 Equipo Analítico.

- Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible.

Espectrofotómetro ultravioleta-visible Hewlett Packard 8452, provisto con un detector de arreglo de fotodiodo y con una lámpara de deuterio, el cual opera con una resolución de 2 nanómetros.

- Resonancia Magnética Nuclear.

FTNMR Gemini 2000, Varian 200 MHz los desplazamientos químicos están expresados en parte por millón (ppm) en la escala de δ y utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia.

- Calorímetro Diferencial de Barrido.

MDSC 2920 TA Instruments. Velocidad de 10 °C/min, Flujo de Nitrógeno 50 mL/min, Rango de temperatura de -50 a 200 °C. Estándar Indio y Estaño.

- Cromatografía de Permeación en Gel.

Cromatógrafo de líquidos Hewlett-Packard serie 1100 que consta de 3 columnas Ultra styragel con tamaños de poro de 10^6 , 10^5 y 10^3 Å. El equipo está provisto de un detector de UV de arreglo de diodos HP serie 1100 y un refractómetro diferencial HP 1047 A. El efluente utilizado fue THF grado HPLC a un flujo de 1 mL/min con estándares de Poliestireno de 162 a 6'300,000 g/mol.

5.2 Purificación de Disolventes y Reactivos.

Los reactivos y disolventes empleados sin purificación previa son los siguientes:

- Benceno. J.T, Baker. Grado reactivo.
- 2-bromoetanol. Aldrich 99%.
- 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriétilentetramina (HMTETA). Aldrich 97%.
- 1-Nitroso-2-Naftol. Aldrich 97%.
- N,N,N',N',N''-Pentametildietilentiaramina (PMDETA). Aldrich 99%.
- Sílica gel. Aldrich 70-230 mallas, 60 A°, area superficial 5000m²/g.
- Sulfato de Magnesio. Aldrich 97%.
- Tetrahidrofurano (THF). Aldrich Chrommasolv for HPLC 99.9% libre de inhibidores.
- 1,3,3-trimetil-2-metilen-indolenina. Aldrich 97%.
- 2,3,3-trimetilindolenina. Aldrich 98%.

Los reactivos y disolventes purificados se muestran a continuación:

- Acetato de Etilo. J.T. Baker. Se purificó por destilación a una temperatura de 50°C a presión atmosférica.
- Acetona. JT Baker. Se purificó por destilación fraccionada con atmósfera de argón utilizando cloruro de calcio anhidro como agente secante.
- Bromuro de Cobre. Aldrich 98%. Se purificó de la siguiente manera: El bromuro de cobre se mezcló con ácido acético glacial por 24 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se desgasificó en un baño de nitrógeno líquido y empleando un vacío de 2.0 mmHg, a continuación se lavó con ácido acético glacial, etanol, y dietiléter, por último se secó a 40°C por tres días y se almacenó bajo atmósfera de argón.

- 2-Butanona. Aldrich 99%. Se purificó por destilación fraccionada con atmósfera de argón utilizando cloruro de calcio anhidro como agente secante.
- Cloruro de Metacrilóilo. Aldrich 90%. Se purificó por medio de destilación fraccionada con una atmósfera de vacío utilizando cloruro de calcio como agente secante.
- Etil-2-bromoisobutirato. Aldrich 98%. Se purificó por destilación fraccionada con atmósfera de vacío utilizando sulfato de magnesio como agente secante.
- Hexano. J.T. Baker. Se purificó por destilación a una temperatura de 60°C a presión atmosférica.
- Metilmetacrilato. Aldrich 99%. Se purificó por medio de destilación fraccionada a presión reducida sobre cloruro de calcio como agente secante y se almacenó en atmósfera inerte.
- Tolueno. J.T. Baker. Se purificó por medio de destilación fraccionada a 60°C bajo atmósfera de argón utilizando sodio metálico como agente secante.
- Trietilamina. Aldrich 99%. Se purificó por destilación fraccionada con atmósfera de argón utilizando KOH como agente secante.

El disolvente deuterado utilizado para la caracterización por RMN fue:

- Cloroformo deuterado (CDCl₃). Aldrich 99.8%.

5.3 Metodología para la Síntesis de Moléculas Fotoactivas.

5.3.1 Síntesis del 1,3,3-trimetilspiro[Indolina-2,3'-[3H]-naft-[2,1-b]-[1,4]oxazina]

En un matraz de tres bocas de 100mL provisto de condensador, agitador magnético y adaptado con una trampa Dean Stark. Se colocan 2g (0.023 moles, 1 eq.) de 1-nitroso-2-naftol, disueltos en 50 mL de tolueno. Posteriormente a esta solución se le adicionan 2mL (0.023 moles, 1 eq.) de 1,3,3-trimetil-2-metilenindolina en un periodo aproximado de 10 minutos. Esta mezcla de reacción se calienta durante 24 horas, monitoreándose por cromatografía en capa delgada empleando hexano-acetato de etilo 8:2 como eluente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se lleva a cabo una extracción con NaOH al 10% y el tolueno se retira por medio de destilación. El producto de color rojo-ladrillo se purifica por medio de una columna cromatográfica empleando sílica como fase estacionaria y la mezcla hexano:acetato de etilo 8:2 como eluente. Se obtuvieron 3.41 g de un sólido color café con un rendimiento del 90.45%. El producto presenta los siguientes datos espectroscópicos.

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 1.3 (s, 6H), 2.7 (s, 3H), 6.6-7.4 (H aromáticos), 7.7 (s, 1H), 8.6 (d, 1H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , δ ppm): 21.205, 25.810, 29.975, 31.775, 52.098, 97.655, 107.282, 116.955, 119.982, 121.621, 121.667, 124.292, 127.220, 127.903, 128.130, 129.405, 130.338, 144.214, 147.689, 150.852.

Nota: Con el fin de obtener las mejores condiciones se llevo a cabo la síntesis del 1,3,3-trimetilspiro[Indolina-2,3'-[3H]-naft-[2,1-b]-[1,4]oxazina] utilizando el procedimiento descrito anteriormente variando únicamente el disolvente utilizando meti-etil-cetona en lugar de tolueno.

5.3.2 Síntesis del Bromuro de N-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetilindolenina.

En un tubo Schlenk previamente evacuado mediante la técnica argón-vacío se añadieron 2.20 mL (0.0311 moles, 1 eq.) de 2-bromo etanol, seguido 5 mL de metiletilcetona y por último 5 mL (0.0311 moles, 1 eq.) de 2,3,3-trimetilindolenina. Posteriormente se desgasificó en un baño de nitrógeno líquido, empleando un vacío de 0.01 mmHg. Luego, el tubo se colocó en una manta de calentamiento a 147° C por 12 horas. El producto sólido de color morado se filtró y se lavó con benceno para después purificarse por medio de extracción Soxhlet con benceno por 24 horas. Por último se secó en una estufa a 20 mmHg de vacío. Se obtuvieron 6.73 g de un sólido color morado con un rendimiento del 76%. El producto presenta los siguientes datos espectroscópicos.

^1H RMN (D_2O , δ ppm): 1.2 (s, 6H), 2.5 (m, 2H), 3.0 (m, 2H), 6.0-6.2 (m, $\text{H}_{\text{aromaticos}}$).

5.3.3 Síntesis del Bromuro de N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolenina.

En un matraz de tres bocas de 100mL previamente evacuado mediante la técnica argón-vacío, provisto de condensador y agitador magnético. Se añadieron 6.7 g (0.023 moles, 1 eq.) de bromuro de N-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetilindolenina, seguido de 15 mL de acetona seca como disolvente y por último se adicionaron gota a gota 2.45 mL (0.0253 moles, 1.1 eq.) de cloruro de metacrilóilo. Esta mezcla de reacción se calienta y se mantiene así por un periodo de 36 horas aproximadamente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se evaporó la acetona y el producto se disolvió en cloroformo para luego precipitarse sobre hexano. Se dejó reposar y luego fue decantado. El precipitado se filtró y se secó al vacío de 2 mmHg por 24 horas. De este proceso se obtuvieron 7.4 g de un sólido café con un rendimiento del 91.47%. El producto presenta los siguientes datos espectroscópicos.

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 1.8 (s, 3H), 1.82(s, 3H), 3.1 (s, 3H), 4.8 (t, 2H), 5.2(t, 2H), 5.7 (s, 1H), 5.8 (s, 1H), 7.6(m, 2H), 7.8 (m, 2H).

5.3.4 Síntesis del 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetilespiro(Indolina-2,3-(3H)-naft-(2,1b)-(1,4)-oxazina.

En un matraz de tres bocas de 100mL provisto de agitador magnético y adaptado con una trampa Dean Stark se añadieron 5.519 g (0.0319 moles, 1 eq.) de nitroso naftol seguido de 11.23 g (0.0319 moles, 1 eq.) de bromuro de N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolenina disuelto en cloroformo. Posteriormente se adicionó tolueno (60 mL) y por último 13.30 mL (0.0957 moles, 3 eq.) de trietilamina. Esta mezcla de reacción en agitación durante aproximadamente 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo se destiló el tolueno. Posteriormente se realizó una extracción con NaOH al 10% y cloroformo. Por último se puso a secar sobre sulfato de magnesio por 30 minutos filtró y se evaporó. Este producto se purificó por medio de una columna cromatográfica con una fase estacionaria de sílica y con eluyente de hexano:acetato de etilo 8:2. Se obtuvieron 11.27 g de un sólido color café con un rendimiento del 82.92% El producto presenta los siguientes datos espectroscópicos.

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 1.4 (s, 6H), 2 (s, 3H), 3.6 (m, 2H), 4.5 (m, 2H), 5.7 (s, 1H), 6.3 (s, 1H), 6.8-7.6 (H aromáticos), 7.8 (s, 1H), 8.7 (d, 1H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , δ ppm): 18.762, 21.243, 25.719, 43.563, 52.636, 62.901, 99.150, 107.070, 116.902, 120.225, 121.773, 121.879, 122.896, 126.090, 126.757, 127.311, 127.614, 127.933, 128.168, 130.497, 131.021, 135.542, 136.142, 143.865, 146.778, 151.118, 167.201.

5.4 Descripción General de las Cinéticas de Homopolimerización.

Utilizando como modelo la homopolimerización de Metacrilato de metilo empleando como catalizador Bromuro de Cobre, y el ligante 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriethylentetramina (HMTETA) a 75 °C.

En un matraz de dos bocas provisto de agitador magnético, entrada de argón y previamente evacuado por medio del sistema argón-vacío. Se añadieron 0.094 g (0.0006552 moles, 1 eq.) de bromuro de cobre, 0.15097 g (0.0006552 moles, 1 eq.) de 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriethylentetramina (HMTETA), posteriormente se agregaron 6.5606 g (0.06552 moles, 100 eq.) de Metacrilato de metilo y por último se agregó 0.1278 g (0.0006552 moles, 1 eq.) de iniciador de Etil-2-bromoisobutirato . Entre cada reactivo se agregó tolueno como disolvente. Se pesó la solución madre y con ayuda de una aguja y jeringa se colocaron aproximadamente 2 g de esta en 5 tubos de ignición previamente evacuados por medio del sistema argón-vacío se registra el peso exacto. Se registró el peso de cada tubo y posteriormente se desgasificaron en un baño de nitrógeno líquido, empleando un vacío de 0.01mmHg. Una vez desgasificados los tubos fueron sellados con la ayuda de un soplete y colocados en un baño de aceite con temperatura controlada de 75°C. Los tubos fueron retirados del baño con lapsos de tiempo de 45 minutos entre cada uno. Una vez terminado el tiempo de reacción de cada tubo se agregó hidroquinona al contenido para detener la polimerización. La solución de cada tubo se disolvió en 8 mL de Tetrahidrofurano y posteriormente se precipitó sobre 50 mL de hexano. Por último el producto sólido obtenido se filtró y se secó durante 12 horas en una estufa de 20 mmHg de vacío. Al terminar este tiempo se registró el peso del polímero seco y se obtuvo un % de conversión máximo de 99.4. De esta manera se obtuvieron datos de conversión con respecto a tiempo.

Nota: Con el fin de obtener las mejores condiciones de polimerización por ATRP, se llevaron a cabo homopolimerizaciones utilizando el procedimiento descrito anteriormente, variando el ligante y temperatura:

- N,N,N',N',N''-Pentametildietilentriammina (PMDETA) a 75 °C.
- Hexametiltrietilentetramina (HMTETA) variando la temperatura a 50 y 100 °C.

Tabla 1. Homopolimerización de MMA empleando el iniciador -N,N,N',N',N''-Pentametildietilentriamina (PMDETA) a 75°C.

	CuBr	PMDETA	MMA	Iniciador
gr	0.11	0.132	7.6	0.149
Moles	0.000766	0.000766	0.0766	0.000766
equivalentes	1	1	100	1

Tabla 2. Homopolimerización de MMA empleando el Hexametiltrietilentetramina (HMTETA) a 50°C.

	CuBr	HMTETA	MMA	Iniciador
gr	0.09	0.1445	6.281	0.1223
Moles	0.000627	0.000627	0.06273	0.000627
equivalentes	1	1	100	1

Tabla 3. Homopolimerización de MMA empleando el Hexametiltrietilentetramina (HMTETA) a 100°C.

	CuBr	HMTETA	MMA	Iniciador
gr	0.0925	0.1485	6.4559	0.12577
Moles	0.0006448	0.0006448	0.06448	0.0006448
equivalentes	1	1	100	1

5.5 Relaciones de Reactividad.

5.5.1 Descripción de las Diferentes Copolimerizaciones.

En un tubo de ignición provisto de agitador magnético, entrada de argón y previamente evacuado por medio del sistema argón-vacío. Se añadió la cantidad correspondiente para cada caso de bromuro de cobre (CuBr), 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriétilentetramina (HMTETA), Metacrilato de metilo (MMA), 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3-(3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina (Fotocromático), e iniciador de Etil-2-bromoisobutirato. Entre cada reactivo se agregó tolueno como disolvente. Se registró el peso de la solución madre y posteriormente se desgasificó en un baño de nitrógeno líquido, empleando un vacío de 0.01mmHg. Una vez desgasificado el tubo fue sellado con la ayuda de un soplete y colocado en un baño de aceite con temperatura controlada de

75°C. El tubo fue retirado del baño a los 45 minutos y se le agregó unas gotas de solución de hidroquinona en THF al contenido para detener la polimerización. La solución del tubo se disolvió en 8 mL de Tetrahidrofurano y posteriormente se precipitó sobre 50 mL de hexano. Por último el producto sólido obtenido se filtró y se secó durante 12 horas en una estufa de vacío a 20 mmHg. Al terminar este tiempo se registró el peso del polímero seco resultante.

A continuación se muestra las cantidades utilizadas para cada copolimerización:

Tabla 4. Cantidades utilizadas en cada una de las diferentes polimerizaciones.

Polimerización	MMA (g)	Fotocromático (g)	CuBr (g)	HMTETA (g)	Iniciador (g)
H	0.8856	0.4189	0.0141	0.02264	0.01917
I	0.4764	0.5050	0.0085	0.01365	0.01155
K	0.2994	0.6863	0.0066	0.01060	0.008974
M	0.19577	0.6818	0.0051	0.00819	0.006934
Q	0.11167	0.7130	0.004	0.00642	0.00543

5.5.2 Cálculo de las Relaciones de Reactividad.

Una vez realizadas las copolimerizaciones anteriores, se calculó el porcentaje de conversión para cada una, ya que este dato es importante debido a que los métodos de Finneman-Ross y Kelen-Tudos ofrecen mejores resultados a bajos porcentajes de conversión.

$$\%Conversion = \frac{Peso\ Polímero}{Peso\ Monómeros\ al\ inicio} * 100$$

Fórmula 8: Porcentaje de conversión.

A continuación se obtuvo el porcentaje de moles de cada monómero en la alimentación (M_1 y M_2). Así como también el porcentaje de moles de cada monómero en el polímero (m_1 y m_2) para lo cual se obtuvo el espectro de ^1H NMR del polímero resultante en cada copolimerización.

$$\% \text{ Moles de Fotocromático} = \frac{\text{Moles Fotocromático}}{\text{Moles Totales}} = M_2, m_2$$

Fórmula 9: Porcentaje de moles de Fotocromático.

$$\% \text{ Moles de MMA} = \frac{\text{Moles MMA}}{\text{Moles Totales}} = M_1, m_1$$

Fórmula 10: Porcentaje de Moles de MMA.

Tabla 5. Valores de M_1 y M_2 % de moles de MMA y Fotocromático respectivamente en la alimentación y m_1 y m_2 % de moles de MMA y Fotocromático respectivamente en el polímero.

Polimerización	Conversión %	M_1 moles	M_2 moles	m_1 moles	m_2 moles
H	5.58	0.9015	0.0984	0.9162	0.0837
I	4.20	0.7991	0.2008	0.8541	0.1458
K	2.59	0.6432	0.3567	0.6657	0.3342
M	5.01	0.5572	0.4427	0.5881	0.4118
Q	25	0.4090	0.5905	0.527	0.472

Con los datos anteriores se calcularon las relaciones de reactividad por el método de Finneman Ross y Kelen Tudos utilizando las siguientes fórmulas y graficando.

$F = M_1/M_2$	$f = m_1/m_2$	$G = F(f-1)/f$	$H = F^2/f$	$\eta = G/\alpha + H$	$\epsilon = H/\alpha + H$	$\alpha = \sqrt{H_{\min} * H_{\max}}$
---------------	---------------	----------------	-------------	-----------------------	---------------------------	---------------------------------------

Fórmula 11. Ecuaciones utilizadas en el método de Finneman Ross y Kelen Tudos.

5.6 Evaluación de la Actividad Óptica de los Copolímeros Fotoactivos.

5.6.1 Preparación General de las Disoluciones de los Diferentes Copolímeros.

En un matraz de aforación de 10 mL se añadieron 0.002 g de los diferentes co(PMMA-*r*-PSPO) y se aforaron con Tetrahidrofurano. De esta manera se obtuvieron soluciones de concentración 1×10^{-5} M. La relación de monómeros de los copolímeros utilizados se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 6. Relación de monómeros utilizada en cada copolímero para las pruebas ópticas.

Copolímero	Fotocromático	MMA
H	10	90
I	20	80
K	35	65
M	45	55
P	50	50
Q	60	40

5.6.2 Obtención de los Espectros Ópticos.

De las seis soluciones preparadas se adquirió el espectro ultravioleta en el estado basal. Estas soluciones fueron irradiadas durante 20 segundos con ayuda de una lámpara ultravioleta de arco de mercurio Ocean Optics. Al término de este tiempo se adquirió de nuevo su espectro ultravioleta.

A continuación, se obtuvo una cinética de coloración monitoreando la banda de absorción con longitud de onda de 594 nm y un ciclo de 0.1 segundos. Colocando la celda de cuarzo en un porta celdas termostataado que garantiza una variación de temperatura de $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Las soluciones anteriores se irradiaron en forma constante con ayuda de una lámpara ultravioleta en una geometría perpendicular a la óptica del espectrofotómetro, al mismo tiempo en que se adquiría su espectro ultravioleta.

De igual manera se llevó a cabo la cinética de decoloración con una longitud de onda de 594 nm y un ciclo de 0.1 segundos. Colocando la celda de cuarzo en un porta celdas termostataado que garantiza una variación de temperatura de $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. Las soluciones anteriores se irradiaron en forma constante con ayuda de una lámpara ultravioleta en una geometría perpendicular a la óptica del espectrofotómetro e inmediatamente después de haber sido irradiadas se obtuvieron los espectros.

A continuación se muestran las fórmulas utilizadas:

$A = \epsilon \cdot l \cdot C$	$[] = \frac{\text{Peso Fotocromático}}{(\text{PM Fotocromático})(0.01)} = M$	$\text{Ln}\left(\frac{M_0}{M}\right)$
--------------------------------	---	---------------------------------------

Fórmula 12. Ecuaciones utilizadas en las pruebas ópticas.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

6.1 Generalidades.

Los compuestos fotocromáticos tienen un alto valor comercial debido a que gracias a la propiedad de producir un cambio de color reversible bajo un control fotoquímico, encuentran un gran número de aplicaciones en diversas áreas que van desde los cosméticos hasta dispositivos ópticos. Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones, el compuesto activo debe encontrarse inmerso en una matriz polimérica. Preparar polímeros fotoactivos por polimerización radicalica convencional no es lo más conveniente, ya que resulta difícil lograr el control sobre el peso molecular y estructura final del polímero obtenido. Por tal motivo, una opción interesante para la preparación de materiales fotoactivos es el empleo del método de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP).

De las moléculas fotocromáticas disponibles en la literatura, se seleccionó a los derivados de la espiro-naftoxazina por presentar mayor potencial comercial, para lograr incorporarlo a la matriz polimérica se decidió realizar una reacción de copolimerización con metacrilato de metilo por medio de la técnica de ATRP empleando catálisis de cobre. El trabajo se dividió en cinco secciones las cuales se muestran a continuación:

1. Desarrollo de la metodología de síntesis de la 1(-2-metacriloxietil)espiro indolino naftoxazina, su purificación y caracterización.
2. Estudio de la reacción de homopolimerización de metacrilato de metilo bajo condiciones de ATRP.
3. Estudio de la reacción de copolimerización del 1(-2-metacriloxietil)espiro indolino naftoxazina con metacrilato de metilo por ATRP.
4. Estudio de las relaciones de reactividad de la reacción de copolimerización del 1(-2-metacriloxietil)espiro indolino naftoxazina con metacrilato de metilo por ATRP.
5. Estudio de las propiedades fotocromáticas y térmicas de los copolímeros (metacrilato de metilo-*r*-1(-2-metacriloxietil) espiro indolino naftoxazina).

6.2 Síntesis de las Moléculas Fotocromáticas.

La primera etapa de este proyecto de investigación consistió en la síntesis de la molécula fotocromática, para lograr este propósito existen dos rutas posibles (Figura 7). La ruta (a) muestra que la preparación del 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetilspiro (Indolina-2,3-(3H)-naft-(2,1b)-(1,4)-oxazina puede ser llevada a cabo por medio de la reacción de condensación del bromuro de N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolenina y del 1-nitroso-2-naftol. La ruta (b) muestra la preparación del monómero fotocromático por medio de la reacción de esterificación del N-(2-hidroxietil)-3',3'-dimetil espironaftoxazina indolina con el cloruro de metacrililo.

Sin embargo debido a la experiencia adquirida en la síntesis de moléculas similares derivadas de las espiro benzopirano indolinas⁶¹ en donde se obtuvieron las condiciones óptimas de reacción, se decidió sintetizar la molécula por medio de la ruta (a).

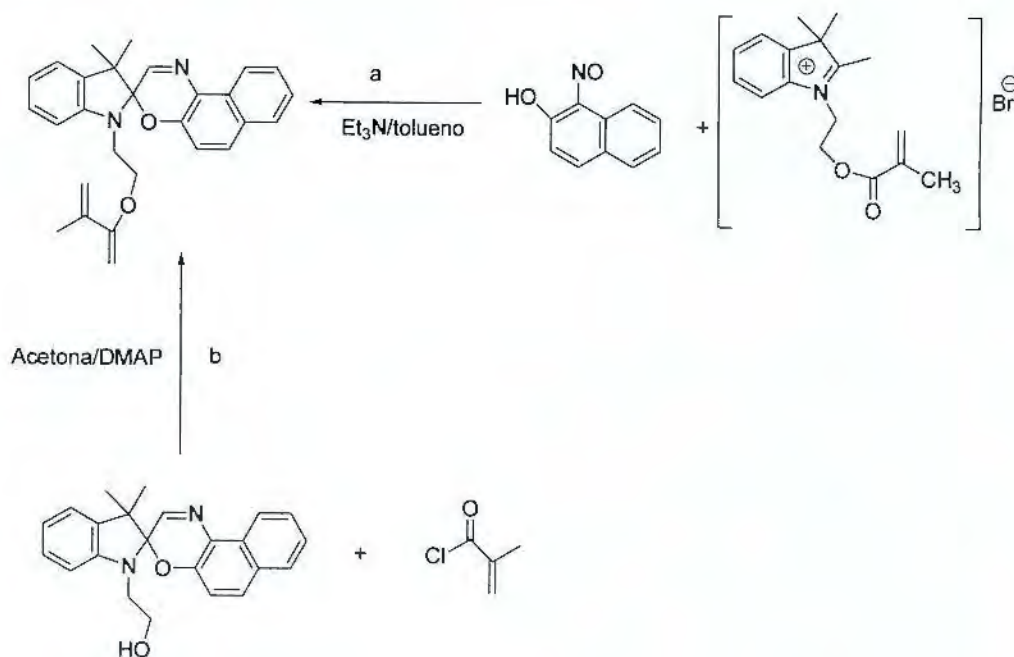


Figura 7. Síntesis de la molécula fotocromática, por medio de dos rutas posibles.

6.2.1 Síntesis del 1,3,3-trimetilespiro[Indolina-2,3'-[3H]-naft-[2,1-b]-[1,4]oxazina].

Analizando, la información encontrada en la literatura, se encontró que no existen reportes previos referentes a la preparación del monómero fotocromático derivado de espiroxazina. Por tal motivo, la etapa inicial de la investigación, se centró en la evaluación de las condiciones requeridas para la reacción de condensación entre el 2-nitrosoaftol y los derivados de la indolenina, para el efecto, se tomó como referencia la síntesis de una molécula análoga, la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina-2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina utilizando una metodología previamente descrita. Esta molécula se preparó por medio de la condensación entre la 2-metilen-1,3,3-trimetilindolina y 2-nitrosoaftol, tomando en cuenta como parámetros a evaluar el disolvente, temperatura y tiempo de reacción. El esquema de reacción se muestra a continuación en la Figura 8:

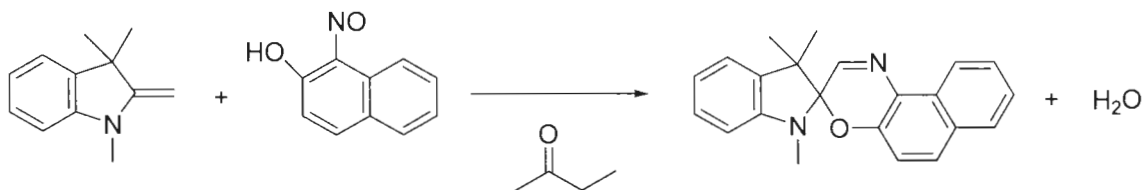


Figura 8. Síntesis de la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina, utilizando metiletilcetona como disolvente.

Al término de la reacción se obtuvo un producto de color rojo-ladrillo, el cual se purificó por medio de una columna cromatográfica preparativa de sílica gel empleando como eluyente la mezcla hexano:acetato de etilo 8:2. El producto de condensación tiene un factor de referencia (Rf) de 0.8 y presenta fluorescencia al ser irradiado con luz UV de onda corta (256 nm), el resultado se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados de la síntesis de la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina utilizando metiletilcetona como disolvente.

Disolvente	Gramos de producto teóricos	Gramos de producto prácticos	% de Rendimiento
Metil etil cetona	3.77	2.83	75.06

La identificación del producto de reacción se realizó por $^1\text{H-NMR}$. El espectro muestra un par de singuletes en 1.25 ppm que corresponden al par de metilos en la posición 3',3' del anillo de la indolina. En 2.78 ppm aparece un singulete que integra para tres hidrógenos perteneciente al metilo enlazado al nitrógeno del mismo heterociclo. El hidrógeno de la oxazina en la posición 3 aparece como singulete en 7.76 ppm. El hidrógeno perteneciente al anillo de naftaleno en la posición 9 aparece como un doblete en 8.58 ppm con una constante de acoplamiento de 8.55 Hz que está acoplado con el hidrógeno 8 de este mismo ciclo y aparece en 7.58 ppm. Los protones 4, 5 y 6 aparecen como multipletes en el rango de 6.9 a 7.70 ppm. El hidrógeno 4' tiene un desplazamiento de 6.56 ppm y aparece como un doblete de constante de acoplamiento de 7.94 Hz. Estos datos pueden ser observados en la Figura 9.

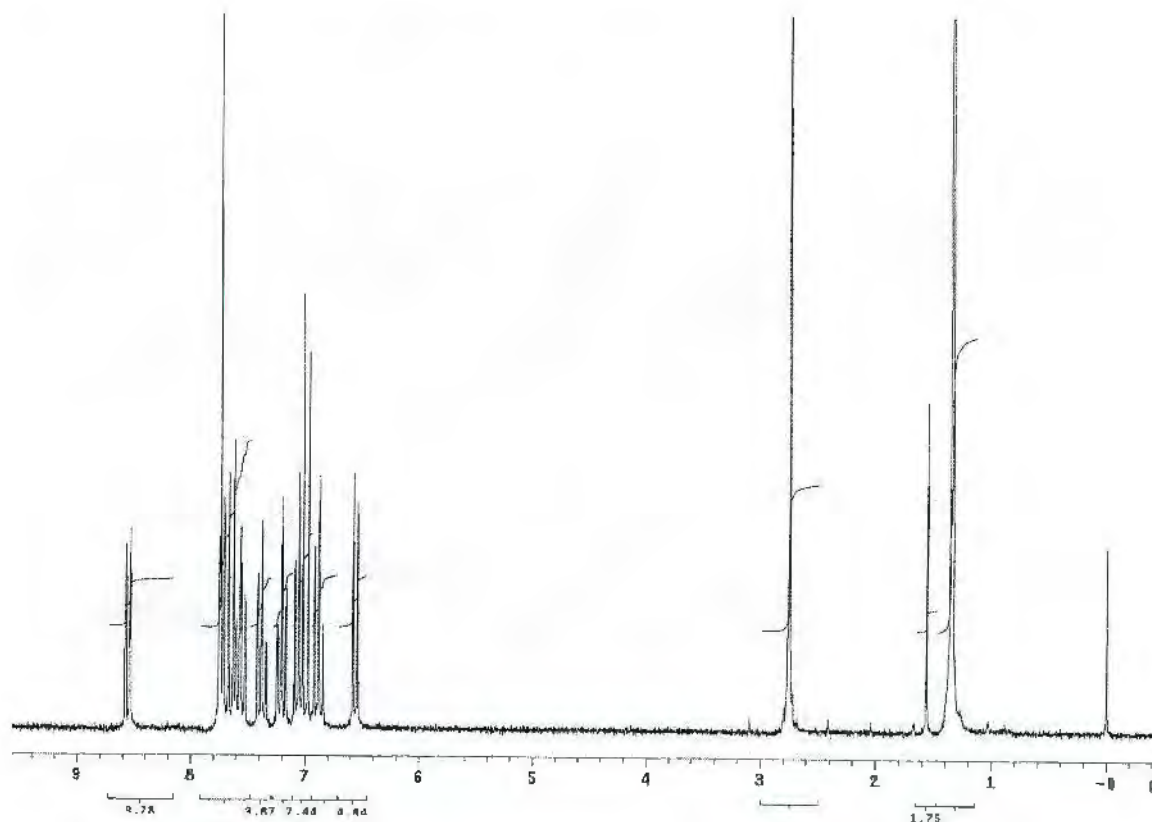


Figura 9. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de la 1,3,3-trimetilspiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina, utilizando metiletilcetona como disolvente.

Con el fin de optimizar las condiciones se decidió, en base a su mecanismo de reacción, remover el agua generada en el transcurso de la síntesis. Por lo que se decidió emplear tolueno ya que con este disolvente se logra formar un azeótropo con el agua producida en la reacción de condensación, misma que puede ser retirada fácilmente del medio al utilizar una trampa Dean Stark. Dada la eficiente remoción del agua generada, el equilibrio se desplaza hacia la formación de los productos, dando como resultado un mejor rendimiento que el obtenido con la metil etil cetona.

Se utilizó el mismo procedimiento descrito anteriormente, haciendo una reacción de condensación entre la 2-metilen-1,3,3-trimetilindolina y 2-nitroso-naftol, sólo que esta vez se utilizó tolueno como disolvente. El esquema de reacción se muestra a continuación:

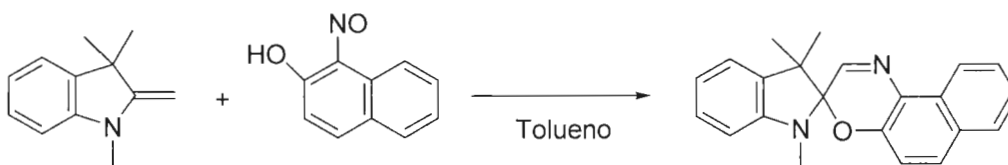


Figura 10. Síntesis de la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina utilizando tolueno como disolvente.

Después de 24 horas de reacción se obtiene un producto de color rojo-ladrillo igual al que se obtuvo en la condensación anterior. A continuación se muestran los resultados de la reacción:

Tabla 8. Síntesis de la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina utilizando tolueno como disolvente.

Disolvente	Gramos de producto teóricos	Gramos de producto prácticos	% de Rendimiento
Tolueno	3.77	3.41	90.45%

En base a los resultados espectroscópicos de ambas reacciones se comprueba que se logró obtener el producto deseado, aunque los rendimientos variaron entre un disolvente y otro.

Como se puede comprobar con los datos de las Tablas 7 y 8, la reacción que da el mejor rendimiento es la que utiliza tolueno como disolvente.

El espectro de ^{13}C -RMN de este mismo producto muestra las señales que corroboran la presencia del mismo.

6.2.2 Síntesis del 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetilspiro(Indolina-2,3-(3H)-naft-(2,1b)-(1,4)-oxazina).

Una vez preparado el compuesto a utilizarse como referencia, se procedió a sintetizar la molécula análoga funcionalizada con el grupo metacriloxietil pendiente del átomo de nitrógeno heterocíclico de la fracción indolina.

Para poder formar el monómero fotocromático es necesario sintetizar la sal de bromo de la N-metacriloxietil-2,3,3-trimetil-indolenina. En esta primera etapa, se utilizó la metodología reportada en la sección experimental haciendo reaccionar el 2-bromo etanol, con 2, 3, 3-trimetilindolenina en metiletilcetona como disolvente en una relación molar 1:1. La mezcla se colocó en un tubo Shlenk y se desgasificó a presión reducida enfriando con nitrógeno líquido. La mezcla de reacción se llevó a 140°C , el esquema se muestra a continuación (Figura 11):

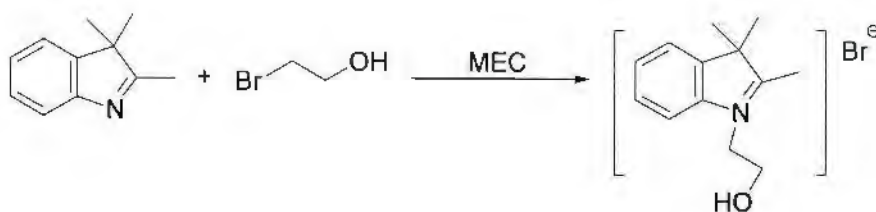


Figura 11. Síntesis de la sal de bromo de la N-metacriloxietil-2,3,3-trimetil-indolenina.

En un periodo de 10 horas, se obtiene como producto un sólido de color violeta el cual se purificó por medio de una extracción Soxhlet con benceno para posteriormente ser secado a vacío por 24 horas. Se obtuvo un rendimiento de 95.44%.

El producto se analizó por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , en el cual se observa una señal en 1.2 ppm que integra para 6 protones que corresponden a los dos metilos sobre el carbono cuaternario, en 2.5 ppm se observa un triplete cuya integral corresponde para dos protones asignados al metileno vecino al nitrógeno, en 3.0 ppm se encuentra otro triplete para el metileno unido al grupo hidroxilo, y por último las señales de 6.0 a 6.2 ppm en forma de multiplete correspondientes a los protones aromáticos.

El siguiente paso consistió en la esterificación de la sal de bromo obtenida en la etapa anterior, la cual se llevó a cabo haciendo reaccionar la sal de bromo con cloruro de metacrililo adicionado gota a gota y en acetona seca como disolvente, conforme al procedimiento descrito en la sección experimental. La ecuación de la reacción se muestra a continuación:

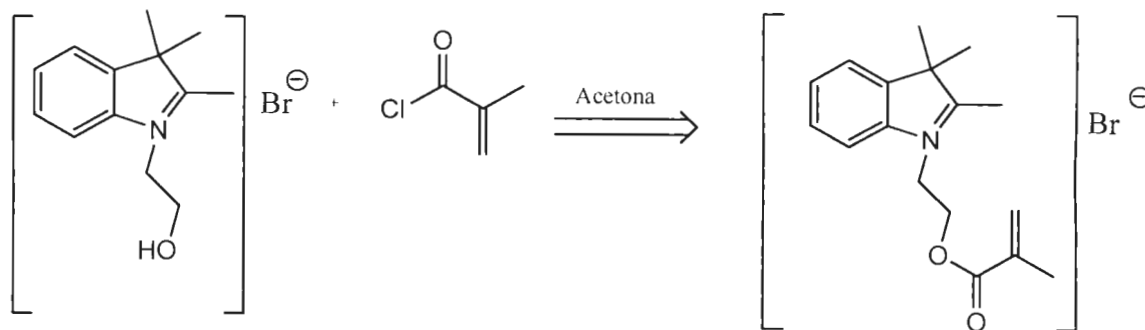


Figura 12. Síntesis de la sal de bromo de la *N*-metacriloxietil-2,3,3-trimetil-indolenina esterificada.

La reacción se completó después de 36 horas y se obtuvo un producto de color café con 94.4% de rendimiento, el cual se purificó precipitándolo en hexano.

El producto obtenido se analizó por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear ^1H (Figura 13) donde se observa una señal en 1.6 ppm como un singulete que integra para seis protones atribuidos a los dos metilos en la posición 3 de la indolina, en 4.95 ppm se presenta un triplete del grupo metileno unido al nitrógeno y en 5.25 ppm se encuentra el triplete del metileno unido al oxígeno. Las señales más características de esta estructura son las de los protones vinílicos localizadas en 5.56 y 5.95 ppm. También se presentan las señales de los protones aromáticos de la indolina.

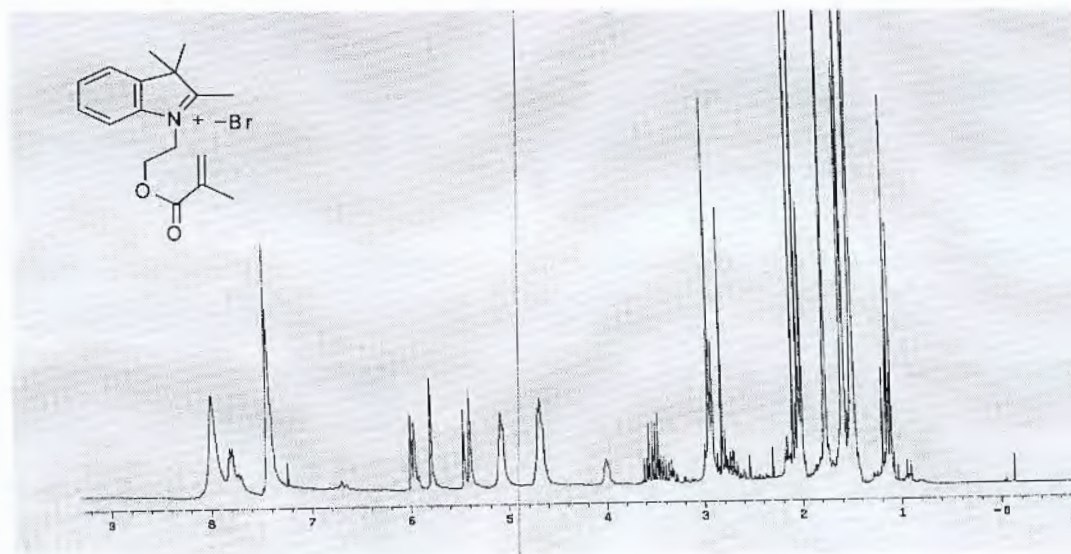


Figura 13. Espectro de ^1H -RMN de la sal de bromo de la *N*-metacriloxietil-2,3,3-trimetil-indolenina esterificada.

Una vez obtenido el producto de esterificación del intermediario en forma de sal de bromo, se procedió al objetivo del trabajo que es sintetizar el monómero fotocromático llamado 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina, el cual se utilizará posteriormente en la copolimerización con un monómero acrílico. Para llevar a cabo la síntesis, se colocó el nitroso naftol seguido de la sal de bromo, después se añadió tolueno como disolvente y trietilamina, la reacción se muestra a continuación:

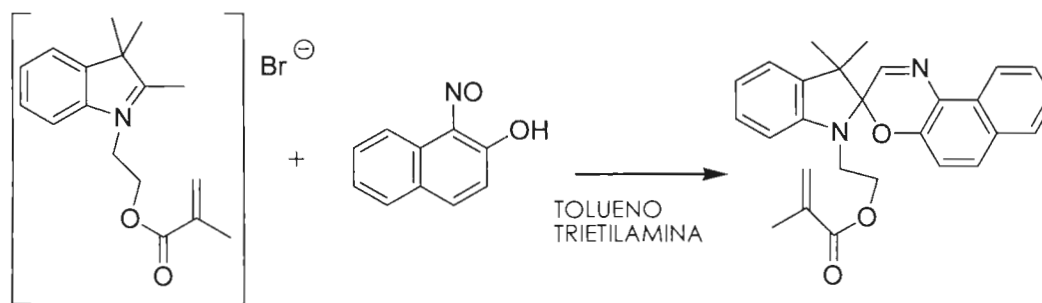


Figura 14. Síntesis del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina.

Al cabo de 24 horas de reacción y monitoreando permanentemente por cromatografía en capa delgada (CCD), se obtuvo el producto esperado de un color café oscuro. Se destiló el tolueno y el residuo se disolvió en cloroformo para realizar su extracción con una solución al 10% (w/v) de NaOH. De esta manera, en medio básico, es posible remover el 2-nitrosonaftol que no reaccionó, en forma de su correspondiente sal de sodio, eliminando así la mayor parte de las impurezas presentes. El producto fue purificado por medio de una columna cromatográfica para lo cual se evaluaron diferentes condiciones:

- Diferente relación de eluentes hexano: acetato de etilo: 8:2 y 9:1.
- Diferentes fases estacionarias: sílica y alúmina.

Con la relación de eluente 9:1 y con la fase estacionaria de sílica se obtuvo la mejor pureza. Esto se debe a que en la sílica los contaminantes no polares son absorbidos y retenidos mientras que el compuesto fotocromático eluye a través de la columna y de esta manera emerge con tal pureza que se forman cristales.

Este producto ya purificado se analizó por Resonancia Magnética Nuclear ^1H en donde se encontró una señal en 1.4 ppm como un singlete que integra para los seis protones atribuidos a los dos metilos en la posición 3'. En 2.0 ppm se presenta un singlete que integra para tres protones correspondientes al metilo del metacrilato en la posición 3'', en 3.6 ppm aparece un multiplete que integra para dos protones del metileno vecino al nitrógeno, en 4.5 ppm se presenta un multiplete que integra para dos protones del metileno vecino al oxígeno. En 5.7 y 6.3 se encuentran dos singletes que integran para un hidrógeno vinílico del grupo metacrilato en la posición 4''. En la región entre 6.8 a 7.6 ppm se encuentran las señales que corresponden a los protones aromáticos. En 7.89 aparece un singlete que integra para un protón que fue asignado al hidrógeno perteneciente a la naftoxazina en la posición 3. El espectro de ^1H se presenta en la Figura 15.

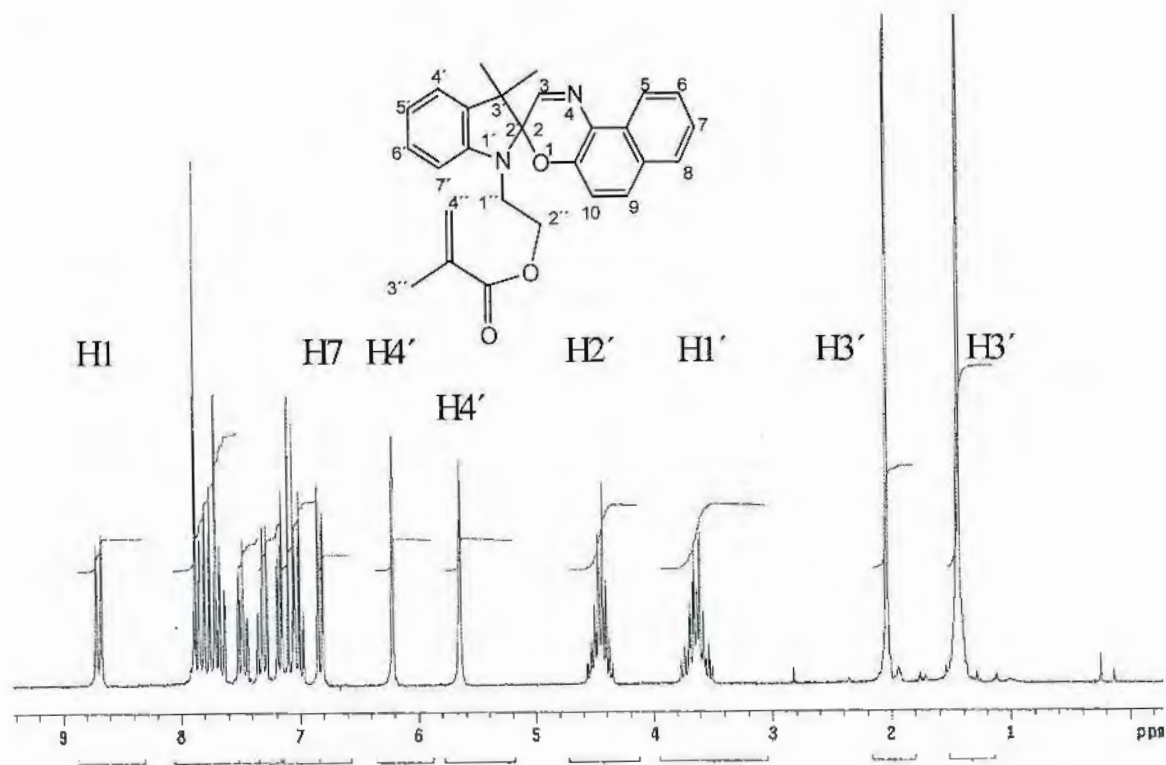


Figura 15. Espectro de ^1H -RMN del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)nafi(2,1b)(1,4)oxazina.

Con el fin de poder asignar correctamente los hidrógenos aromáticos se obtuvo su espectro de hidrógeno por medio de espectroscopia correlacional (COSY), que se muestra en la Figura 16. En este espectro se muestra que las señales con desplazamiento químico de 5.7 y 6.3 ppm que se reportaron como dos singuletes, presentan un acoplamiento débil y realmente deben ser un par de dobletes de constante de acoplamiento menor a 1.5 Hz para el acoplamiento geminal. El hidrógeno con desplazamiento de 6.81 ppm, aparece como doblete de constante de acoplamiento de 7.69 Hz, este protón se asignó al que se encuentra en la posición 7' del anillo de la indolina, esta asignación se realizó en base a experiencia previa con sistemas similares²¹ ya que este hidrógeno se encuentra acoplado con el multiplete que tiene un desplazamiento químico de 7.32 que se asigna al hidrógeno 6' del mismo anillo. En el espectro correlacionado, el hidrógeno que aparece como multiplete en 6.95 ppm fue asignado como el hidrógeno 6, que esta acoplado con el doblete que aparece en 7.71 ppm con constante de acoplamiento de 8.60 Hz, asignado al hidrógeno en la posición 5. El hidrógeno en la posición 8 con constante de acoplamiento de 8.06 Hz que aparece con un desplazamiento químico de 7.79 ppm se encuentra acoplado con la señal múltiple que tiene desplazamiento químico de 7.45 ppm que fue asignada como el hidrógeno en la posición 7. El doblete que tiene un desplazamiento químico de 7.13 ppm con constante de acoplamiento de 8.68 Hz fue asignado al hidrógeno en la posición 4' y presenta acoplamiento con la señal múltiple que aparece en 7.05 ppm. Por último en 8.69 ppm se presenta un doblete con constante de acoplamiento de 8.8 Hz, que integra para un protón, asignado al hidrógeno en la posición 10 de la estructura y se encuentra acoplado con el doblete en 7.62 ppm asignado al hidrógeno 9. Con este estudio se corroboró la presencia del producto deseado.

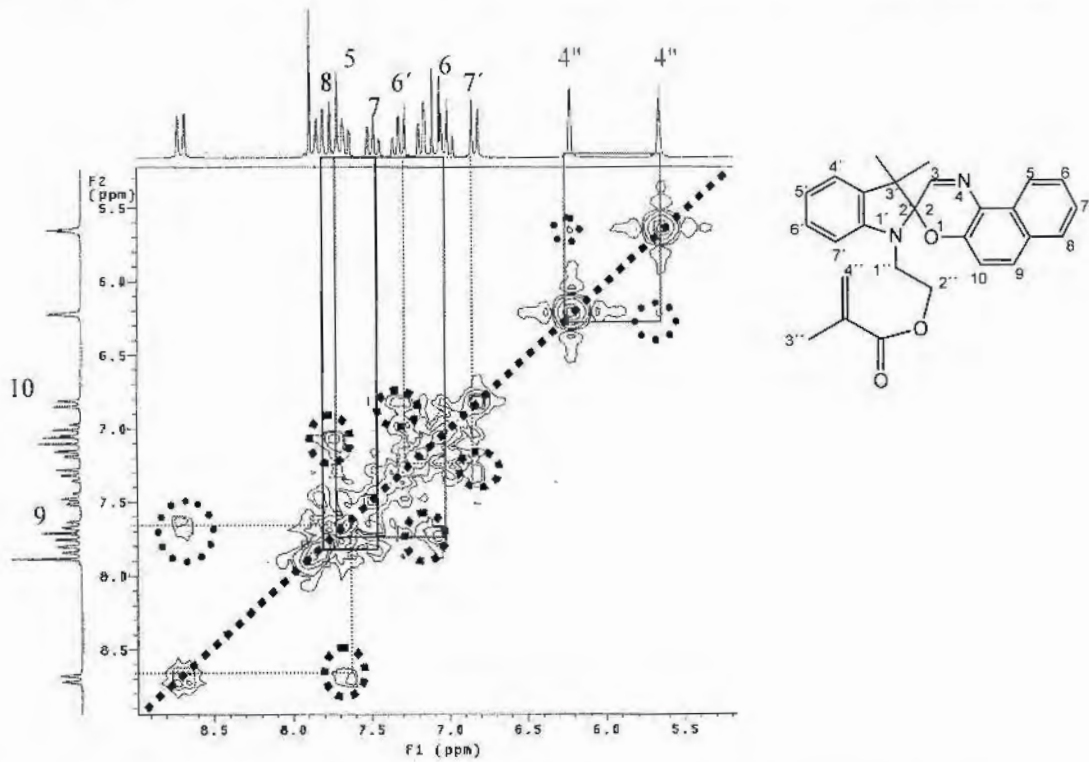


Figura 16. Espectro de COSY del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina.

Otra evidencia de la asignación es la espectroscopia de ¹³C.

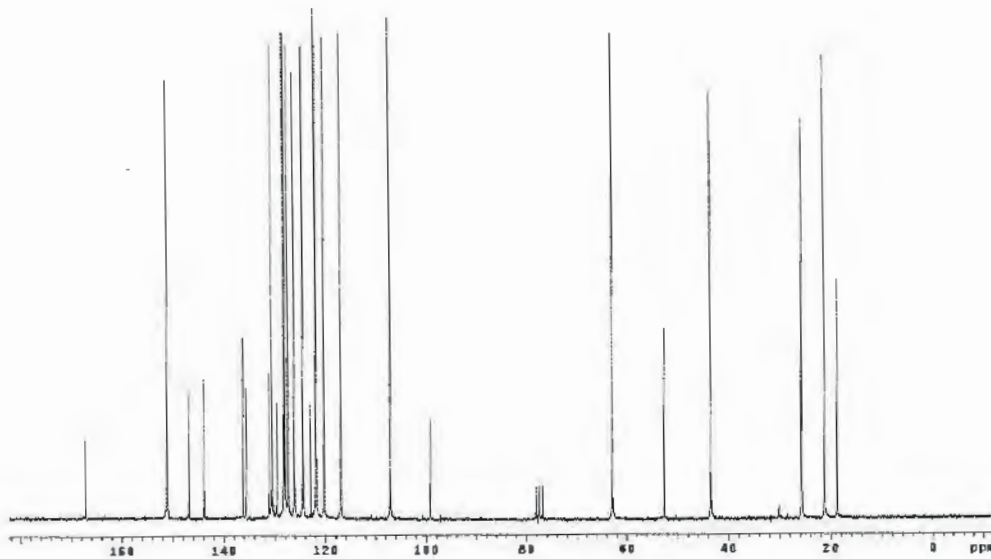


Figura 17. Espectro de ¹³C del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina.

6.3 Homopolimerización de Metacrilato de metilo Empleando la Técnica de ATRP.

Uno de los objetivos del presente trabajo de investigación es la copolimerización radicalica por ATRP del metacrilato de metilo y el monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4) oxazina. Con el fin de obtener las mejores condiciones para la copolimerización, en primer instancia, se llevó a cabo la homo-polimerización de metacrilato de metilo empleando un ligante activo, se decidió utilizar bases nitrogenadas como 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriétilentetramina (HMTETA) o N,N,N',N',N''-Pentametildietilentriamina (PMDETA) las cuales han demostrado ser muy activas en la polimerización de monómeros acrílicos. Como metal de transición se utilizó el bromuro de cobre y como iniciador se empleó el 2-bromo-2-metil propianato de etilo, de acuerdo al siguiente esquema:

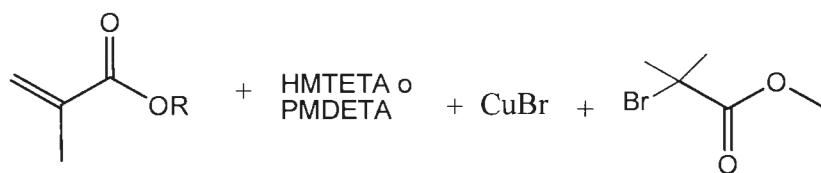


Figura 18. Esquema de la homopolimerización del MMA.

La metodología que se siguió para este conjunto de polimerizaciones fue la siguiente: Se coloca en un matraz en atmósfera inerte el bromuro de cobre, el cual se purificó previamente con ácido acético, seguido de lavados con éter etílico, el sólido obtenido se secó durante tres días a vacío. A la cantidad pesada de CuBr se le agregó disolvente seco y posteriormente el ligante. Para asegurar la formación del complejo, esta mezcla se agitó por 30 min., durante este tiempo se observó la formación del complejo, el cual se caracterizó por un visible cambio de color y por la aparición de una tonalidad verdosa en diferentes intensidades. Una vez formado el complejo se agregó el monómero de MMA y por último el iniciador seleccionado. Se empleó tolueno como disolvente, formando así una solución madre de la cual se transfieren aproximadamente 2 mL con ayuda de una cánula a una serie de cinco tubos de ignición previamente pesados y evacuados. Después de la adición de la solución madre cada tubo es pesado de nuevo con ayuda de una balanza analítica. A continuación, estos tubos se desgasificaron en un baño de nitrógeno

líquido empleando un vacío de 0.01 mmHg. Después fueron sellados y colocados en un baño de aceite con temperatura controlada. Los tubos sellados fueron retirados del baño en lapsos de tiempo de 45 minutos entre cada uno. Una vez que los tubos alcanzaron la temperatura ambiente al ser puestos en un baño de hielo, se quebraron y se adicionó una solución al 0.1% de hidroquinona en tetrahidrofurano. A continuación se disolvió cada polímero en 8mL de tetrahidrofurano y cada solución se precipitó sobre hexano. Por último el producto se filtró y se secó durante 12 horas.

Empleando esta metodología, se buscaron las mejores condiciones para la homopolimerización controlada del MMA, con el fin de poder emplearlas en la reacción de polimerización al azar del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4) oxazina y MMA.

Las condiciones que se probaron en estas homopolimerizaciones fueron las que se describen a continuación:

6.3.1 Evaluación del Ligante.

Con el fin de evaluar el desempeño de el N,N,N',N',N''-Pentametildietilentriamina (PMDETA) y el 1,1,4,7,10,10-Hexametil trietilen tetramina (HMTETA) como ligantes del Cobre (I) para la formación del complejo y asegurar la función activa en la reacción de homopolimerización de MMA. Se decidió realizar una cinética de homopolimerización con MMA de acuerdo al procedimiento anteriormente descrito. Como principal parámetro de desempeño se consideraron las especificaciones para una reacción de polimerización controlada, es decir tener una cinética de propagación de primer orden, una baja polidispersidad y un peso molecular controlado.

Análisis de PMDETA como Ligante.

El análisis del desempeño del ligante en la reacción de polimerización se centro en la evaluación de la cinética de polimerización, empleando una relación molar de MMA:

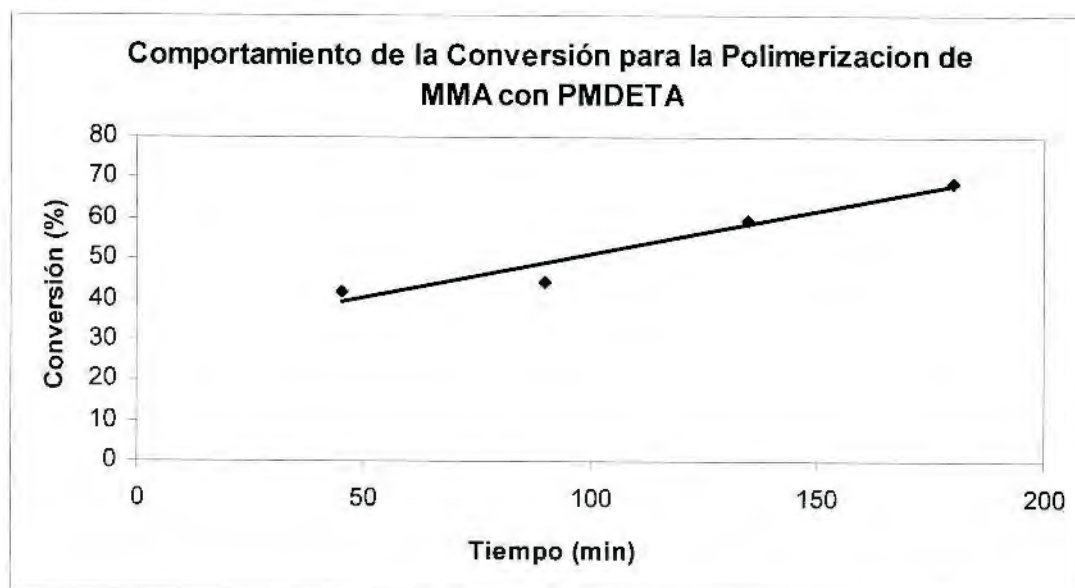
iniciador (2-Bromo-2-metil propionato de etilo): Bromuro de cobre (I): PMDETA de 100:1:1:1. Al término de las reacciones de polimerización, los polímeros obtenidos disueltos en tetrahidrofurano, fueron purificados por medio de una columna de sílica gel ya que los productos de la homopolimerización se obtuvieron con un color verde-azul. Después de pasar por la columna se obtiene una solución incolora que se precipitó en metanol. El polímero obtenido se filtró y se secó por medio de una estufa de vacío. Empleando el peso del polímero obtenido y la cantidad de monómero en cada tubo de ignición, se calculó el porcentaje de conversión de cada polímero, los resultados se muestran en la Tabla 9.

Con el fin de poder comparar los resultados obtenidos con los ligantes, en este caso el PMDETA, se realizó una corrida “blanco” en la que en un tubo de ignición se adicionó sólo MMA destilado, el tubo se desgasificó y selló con ayuda de nitrógeno líquido y vacío. A continuación se introdujo, de igual manera, a un baño de temperatura constante en tiempos iguales a los probados en la cinética de polimerización de MMA catalizada por PMDETA-Cu(I). Este experimento tiene el objetivo de evaluar la magnitud de la reacción de auto polimerización de MMA por efecto de temperatura, que pudiera tener un efecto sobre la conversión y peso molecular en la cinética de polimerización por ATRP. Después de realizar esta reacción se obtuvo que la conversión de PMMA después de 250 minutos es no mayor al 2% por lo que esta reacción se considera no afecta los datos obtenidos durante el proceso de polimerización del MMA bajo condiciones de ATRP a 75°C.

Tabla 9. Porcentaje de conversión de la homopolimerización de MMA utilizando PMDETA como ligante a 75°C.

Polímero	Tiempo (min)	% de Conversión
1	45	41.81
2	90	44.11
3	135	59.61
4	180	68.7

Con el fin de conocer el comportamiento de la reacción de polimerización de MMA, se graficaron los resultados de la conversión vs el tiempo, esto se muestra en la Gráfica 1. En este gráfico, se puede observar un comportamiento lineal de la conversión con respecto al tiempo, de una manera muy preliminar se puede hablar de un crecimiento lineal de la masa de polímero, con lo que se tiene indicios de que durante el proceso de polimerización, se logró cierto control, ya que el comportamiento observado indica que no existe un período de inducción y otro de crecimiento característico de las polimerizaciones radicálicas. En este comportamiento lineal mostrado en la Gráfica 1 se puede afirmar que el crecimiento es controlado y es un indicio de que el sistema catalizado por PMDETA:Cu(I):2-bromo-2-metil propianato de metilo funcionó adecuadamente.



Gráfica 1. Comportamiento de la conversión para la reacción de polimerización de MMA empleando el complejo PMDETA:Cu(I) a 75°C.

Uno de los parámetros a considerar dentro de una polimerización controlada es la relación que tiene el consumo de monómero en la reacción de propagación, una vía adecuada es que siga un modelo cinético de primer orden, dado que de acuerdo al mecanismo propuesto para una reacción de polimerización controlada por ATRP, la iniciación debe ser rápida y cuantitativa, seguido de la adición de una molécula de

monómero que genera un radical que rápidamente debiera ser desactivado por el complejo metálico en su estado de oxidación más alto generando una especie “durmiente” que es capaz de reaccionar de nuevo con el complejo metálico y generar el radical activo que puede consumir de nuevo otra molécula de monómero, para ser desactivado de nuevo, así la reacción determinante de la cinética de polimerización será el modelo cinético de primer orden con respecto al consumo de monómero.

Considerando la cantidad de monómero inicial y de polímero obtenido y empleando el método para una cinética de primer orden, se calculó la cantidad “instantánea” de monómero, los datos se muestran en la Tabla 10.

En esta misma Tabla 10 se muestran los datos de peso molecular teórico y experimental con el fin de poder observar el control del peso molecular obtenido en la reacción de polimerización, el peso molecular teórico se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$PM \text{ teórico} = \frac{[Moles \text{ MMA}]}{[Moles \text{ Iniciador}]} * PM \text{ MMA} * \% \text{ conversión}$$

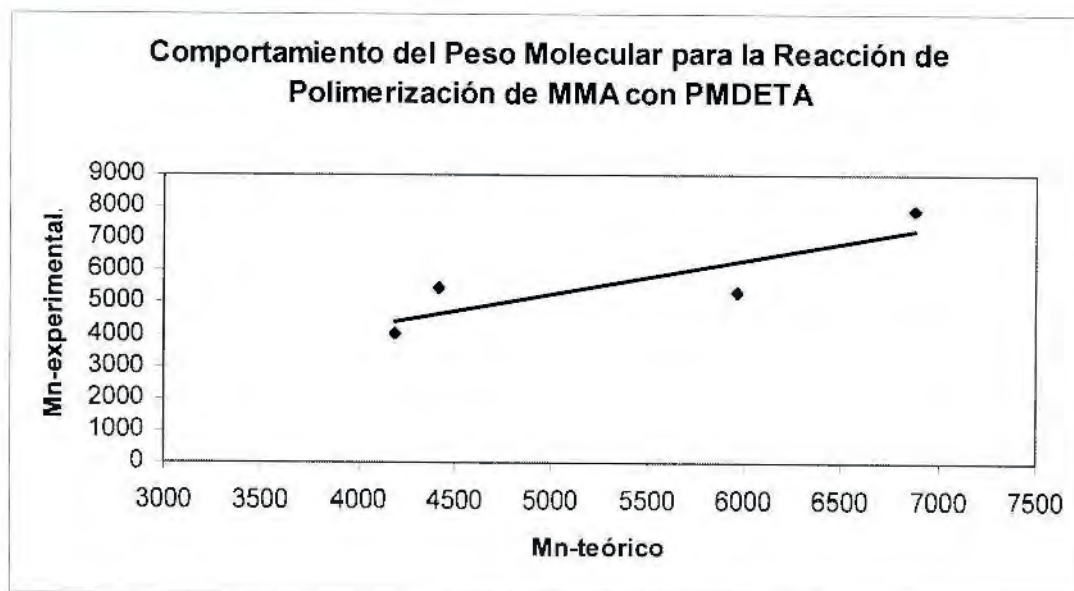
Fórmula 13. Ecuación para el cálculo del peso molecular teórico.

Los pesos moleculares experimentales y su índice de polidispersidad se determinaron a través de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), empleando una solución a una concentración de 1mg/mL de polímero en THF.

Tabla 10. Datos de Ln(M₀/M), PM teórico, Mn, Mw*, IDP* obtenidos de la homopolimerización de MMA utilizando PMDETA como ligante. *Datos experimentales obtenidos por GPC.*

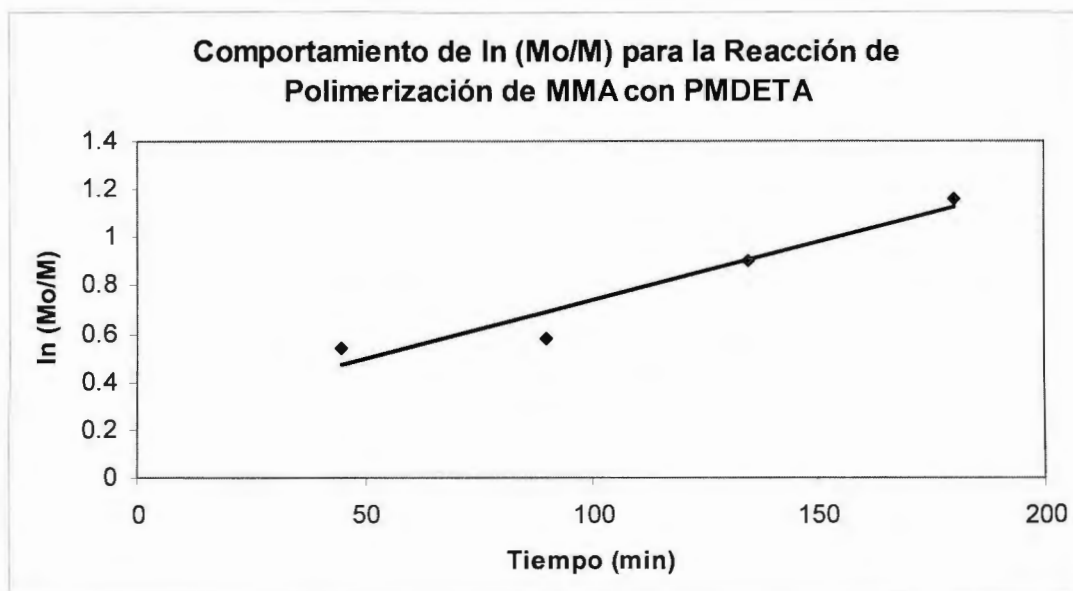
Tiempo (min)	Ln (M ₀ /M)	PM teórico	Mn* (gr/mol)	Mw*(gr/mol)	IDP*
45	0.54144	4188.75	4047	6070	1.500
90	0.58195	4417.86	5440	7904	1.453
135	0.90667	5970.47	5343	8358	1.564
180	1.161661	6880.70	7864	12315	1.566

En los resultados mostrados en la Tabla 10 se puede observar que los pesos moleculares obtenidos experimentalmente tienen una ligera diferencia cuando son comparados con los pesos moleculares teóricos, lo que corrobora la presunción del control del proceso de polimerización, adicionalmente el índice de polidispersidad oscila alrededor de 1.5 que es un parámetro para asegurar el control por ATRP. El comportamiento del peso molecular experimental con respecto al teórico se muestra en la Gráfica 2. En donde se puede observar un comportamiento casi lineal.



Gráfica 2. Mn teórico vs Mn experimental para la homopolimerización de MMA con PMDETA a 75°C.

De igual manera, se modeló la reacción de primer orden con respecto al monómero, graficando $\ln(M_0/M)$ vs tiempo en minutos a una determinada temperatura, este resultado se muestra en la Gráfica 3. En donde se puede observar un comportamiento lineal, corroborando que cumple con este modelo, la constante aparente de propagación tiene el valor de 0.0049 min^{-1} .



Gráfica 3. $\ln (Mo/M)$ contra tiempo para la homopolimerización de MMA con PMDETA a 75 °C.

Al observar las Gráfica 1 y la Tabla 10 se puede observar que el mayor punto de conversión es de 68 % , además de que los índices de polidispersidad son muy altos. En base a estos experimentos se comprueba que este ligante no es el más adecuado para este tipo de homopolimerización. Al no obtener buenos resultados con este ligante se procedió a usar el ligante 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriethylentetramina (HMTETA) al mismo tiempo que se iba variando el control de la temperatura, utilizándose tres temperaturas 50, 75 y 100 °C.

Análisis de HMTETA como Ligante.

Para observar el comportamiento del sistema catalítico que involucra el empleo del ligante HMTETA, de igual manera que el caso anterior, se realizó la evaluación de la cinética de polimerización, empleando una relación molar de MMA:iniciador (2-Bromo-2-metil propionato de etilo):Bromuro de cobre (I):HMTETA de 100:1:1:1.

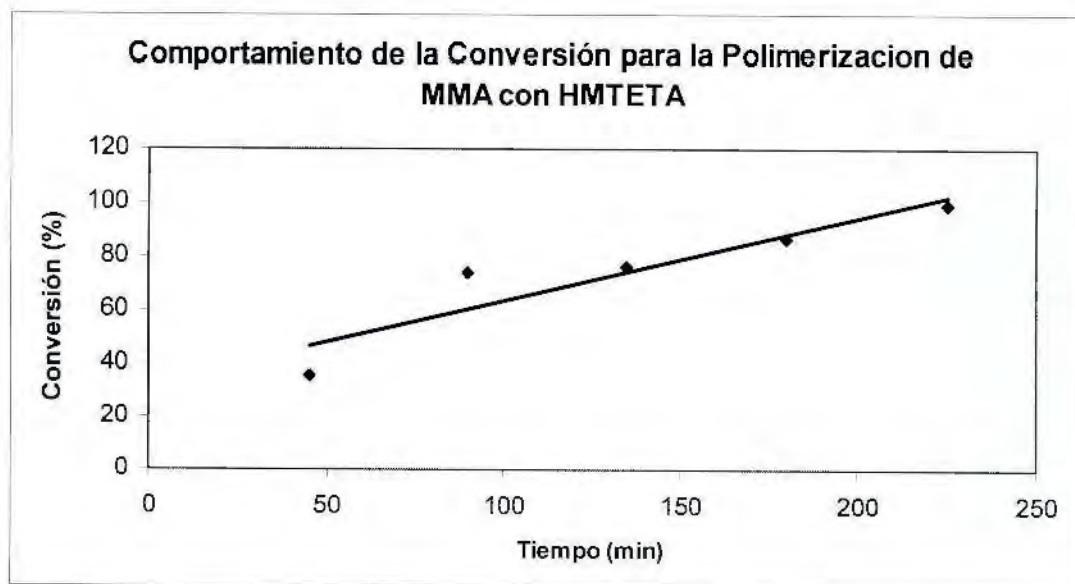
El sistema de reacción se realizó a 75 °C y se utilizó tolueno como disolvente. De la misma manera que las homopolimerizaciones anteriores se obtuvieron los pesos moleculares y los índices de polidispersidad a través de la técnica de GPC. A

continuación se muestra la tabla de resultados de la conversión obtenida para el caso del empleo de HMTETA como ligante.

Tabla 11. Porcentaje de conversión de la homopolimerización de MMA utilizando HMTETA como ligante.

Polímero	Tiempo (min)	% de Conversión
1	45	35.76
2	90	74.18
3	135	76.04
4	180	86.44
5	225	99.40

Al comparar los datos de la Tabla 11 con los de la Tabla 9, se puede observar que el empleo del catalizador HMTETA es más activo ya que se puede obtener un rendimiento mayor, al graficar los datos de conversión con respecto al tiempo se puede observar que de igual manera se obtiene un comportamiento lineal, que indica un control sobre el peso molecular durante el proceso de polimerización.

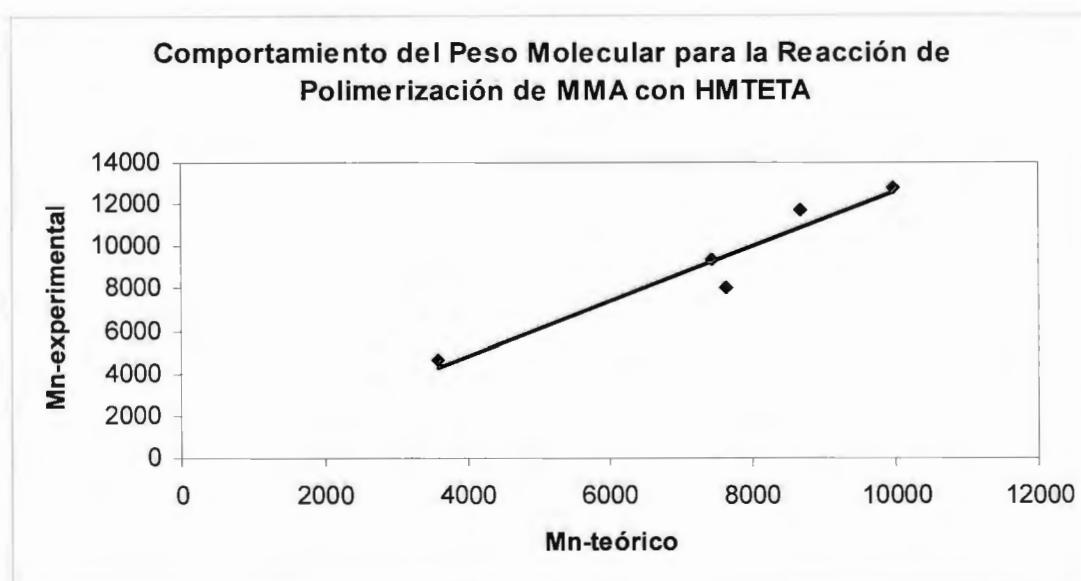


Gráfica 4. Comportamiento de la conversión para la reacción de polimerización de MMA empleando el complejo HMTETA:Cu(I) a 75°C.

El control del comportamiento del peso molecular experimental con respecto al peso molecular teórico se puede observar en la Tabla 12, en donde se ve que los índices de polidispersidad son más bajos que los obtenidos con PMDETA y demuestran que se tiene un mejor control en el proceso de polimerización, así también lo corroboran la diferencia entre los pesos moleculares teóricos y experimental. De igual manera, con el objetivo de observar este comportamiento de una manera gráfica se consideraron estos dos parámetros los cuales se muestran en la Gráfica 5.

Tabla 12. Datos de $\ln(M_0/M)$, PM teórico, M_n^ , M_w^* , IDP* obtenidos de la homopolimerización de MMA utilizando PMDETA como ligante. *Datos experimentales obtenidos por GPC.*

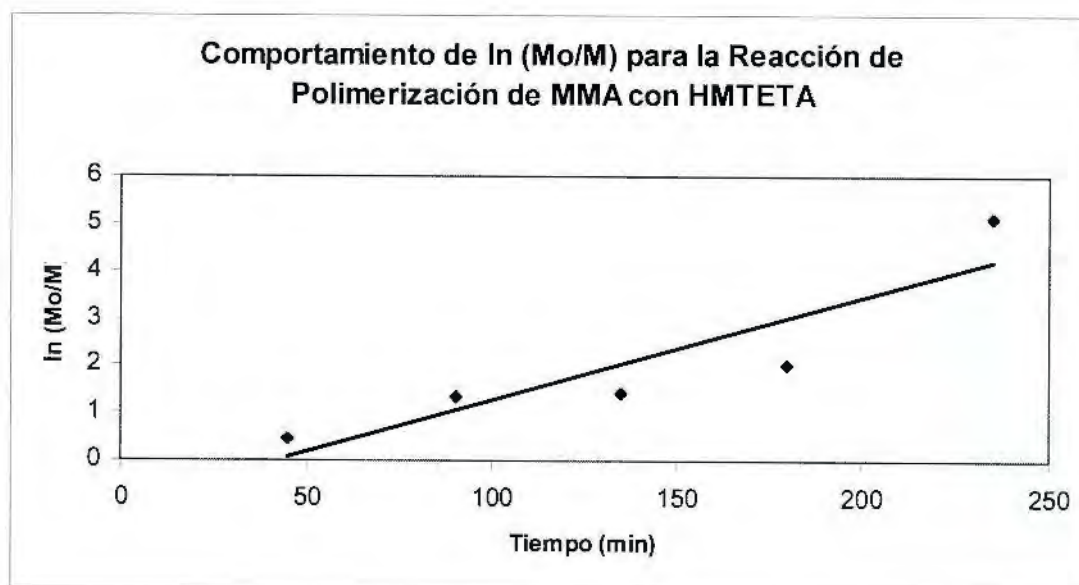
Tiempo (min)	$\ln(M_0/M)$	PM teórico	M_n^* (gr/mol)	M_w^* (gr/mol)	IDP*
45	0.442597	3588.67	4590	6790	1.479
90	1.3543641	7444.69	9393	12063	1.304
135	1.428828	7631.66	8097	10615	1.284
180	1.998274	8675.16	11691	15612	1.314
235	5.1213	9975.81	12775	18096	1.416



Gráfica 5. M_n teórico vs M_n experimental para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 75°C.

Como puede observarse en la figura anterior, existe un mejor ajuste de los datos a un modelo lineal lo que demuestra un control sobre el peso molecular alcanzado por el empleo del complejo HMTETA-Cu(I) bajo condiciones de ATRP.

De igual manera, se calculó la cantidad instantánea del monómero y se modeló para un modelo cinético de primer orden. A continuación se muestran las gráficas correspondientes a los datos de la Tabla 12:



Gráfica 6. $\ln (M_0/M)$ contra tiempo para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 75 °C.

El incremento lineal de la gráfica de $\ln M_0/M$ contra tiempo es determinante para conocer si se tiene o no el control en el peso molecular. Del análisis de regresión lineal se obtuvo que el valor de la constante aparente de velocidad, la k aparente de polimerización es de $2.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Es una constante aparente ya que es la suma de las diferentes reacciones que se llevan a cabo. Sin embargo esta es la gráfica que se apega más a la linealidad, lo cual se acerca más a una ecuación de primer orden. Esto implica que la reacción que domina es la del consumo del monómero haciendo que las otras reacciones sean casi despreciables, por lo tanto se tiene un mayor control del peso molecular.

En base a los resultados obtenidos y observando que se logra un mayor control empleando el ligante HMTETA a 75 °C se decidió realizar la homopolimerización del MMA con el objetivo de poder copolimerizar el compuesto fotocromático bajo estas condiciones.

6.3.2 Evaluación del efecto de la temperatura en la reacción de homopolimerización de MMA.

Con el fin de observar el efecto de la temperatura sobre la reacción de homopolimerización del MMA, se decidió realizar una serie de reacciones empleando el sistema de reacción del que se obtuvieron los mejores resultados, es decir el empleo del complejo HMTETA-Cu(I) obtenido de bromuro de cobre I, utilizando 2-bromo-2-metilpropionato de etilo y tolueno como disolvente, las temperaturas que se evaluaron fueron 50, 75 y 100°C. Hay que recordar que la reacción de polimerización por ATRP se ve afectada por este parámetro ya que la temperatura tiene un efecto directo sobre la solubilidad del catalizador, así como en las reacciones de iniciación, propagación y terminación.

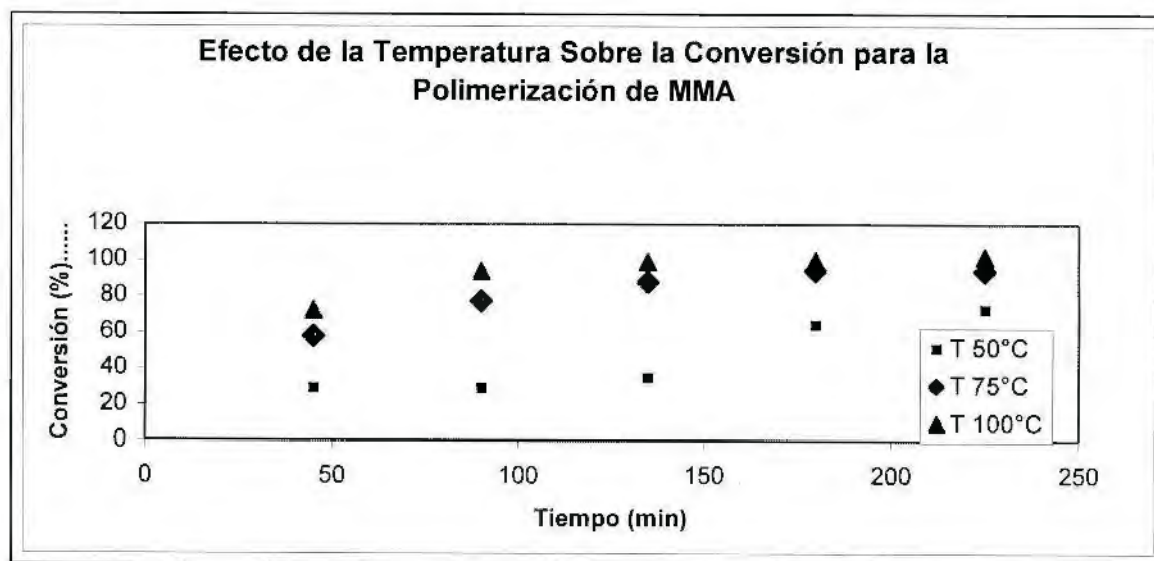
De igual manera que en el caso anterior, se evaluó la magnitud de la autopolimerización por efecto de la temperatura del MMA al hacer reaccionar un “blanco” de MMA bajo las mismas condiciones de nuestro sistema de reacción. Los resultados obtenidos a 250 minutos de reacción muestran que a 50°C se obtiene el 0% de conversión del MMA por efecto de la temperatura, para 75°C se tiene el 2% y para 100°C el 4%, por lo que se considera que la temperatura no tiene influencia en la reacción de polimerización de MMA bajo las condiciones de reacción evaluadas para la polimerización ATRP.

Las reacciones de polimerización de MMA se realizaron a 50, 75 y 100°C, utilizando el ligante HMTETA y la metodología anteriormente descrita. Al término de cada una de las polimerizaciones se obtuvieron los pesos de los polímeros resultantes. Con este dato se obtuvo el porcentaje de conversión que se reportan en la Tabla 13.

Tabla 13. Porcentaje de conversión de la homopolimerización de MMA utilizando HMTETA como ligante a 50, 75 y 100°C.

Polímero	Tiempo (min)	% Conversión a 50°C	% Conversión a 75°C	% Conversión a 100°C
1	45	29.06	35.76	72.27
2	90	29.04	74.18	93.76
3	135	34.67	76.04	99.13
4	180	64.18	86.44	99.82
5	225	72.68	99.40	100

Se puede observar en esta Tabla 13, que a una temperatura de 50°C se obtiene una conversión máxima a 225 minutos de 72% la cual se obtiene a los 90 minutos utilizando 75°C. Gráficamente se puede observar este comportamiento en la Gráfica 7 que se construyó con los datos obtenidos en la Tabla 13.



Gráfica 7. Efecto de la temperatura sobre el % de conversión en la polimerización de MMA utilizando HMTETA como ligante.

Como se puede observar en la Gráfica 7, las polimerizaciones a las diferentes temperaturas tienen un comportamiento lineal lo que muestra que aparentemente siguen

el mecanismo sugerido para una reacción de polimerización en condiciones de ATRP. A una temperatura de 100 °C se observa que la reacción de polimerización es muy activa, ya que se obtienen rendimientos muy altos, a partir de los 90 minutos. Además, podemos mencionar que la reacción a 75°C es la que presenta un comportamiento que se acerca más a la linealidad debido muy probablemente a que se tiene un mayor control en el proceso de polimerización.

También, a partir de los resultados obtenidos en los experimentos relacionados en la evaluación del efecto de la temperatura, se obtuvieron los pesos moleculares y los índices de polidispersidad a través de la técnica de GPC, a continuación se muestra la tabla de resultados obtenidos. Este efecto puede ser visualizado en la Gráfica 8 de peso molecular vs conversión.

Tabla 14. Comportamiento del peso molecular para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 50 °C.

Tiempo (min)	Ln (M ₀ /M)	PM teórico	Mn* (gr/mol)	Mw*(gr/mol)	IDP*
45	0.3432	2877.96	6438	10145	1.576
90	0.3426	2874.58	6428	9130	1.420
135	0.4251	3432.65	7389	11818	1.599
180	1.0265	6353.88	12251	21160	1.727
235	1.2974	7197.94	12103	20544	1.697

Tabla 15. Comportamiento del peso molecular para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 75°C.

Tiempo (min)	Ln (M ₀ /M)	PM teórico	Mn* (gr/mol)	Mw*(gr/mol)	IDP*
45	0.442597	3588.67	4590	6790	1.479
90	1.3543641	7444.69	9393	12063	1.304
135	1.428828	7631.66	8097	10615	1.284
180	1.998274	8675.16	11691	15612	1.314
235	5.1213	9975.81	12775	18096	1.416

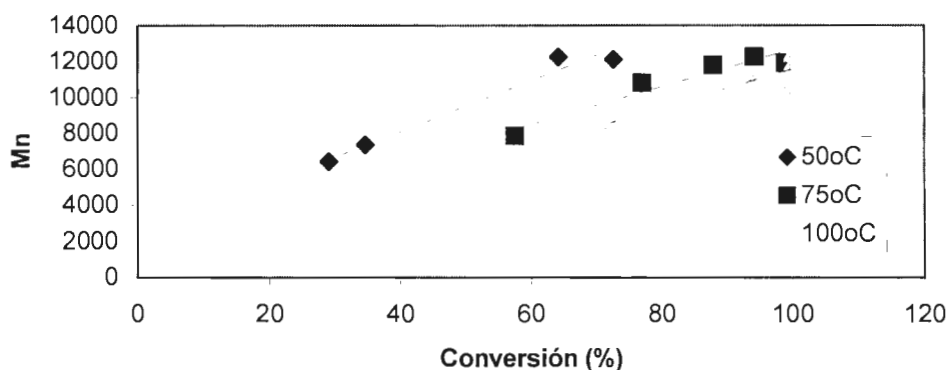
Tabla 16. Comportamiento del peso molecular para la homopolimerización de MMA con HMTETA a 100°C.

Tiempo (min)	Ln (M ₀ /M)	PM teórico	Mn* (gr/mol)	Mw*(gr/mol)	IDP*
45	1.2828	7278.96	8642	12431	1.438
90	2.7745	9448.86	10813	17052	1.577
135	4.7477	9982.32	10298	18090	1.757
180	6.3224	10052.04	11836	19372	1.637
235		10279.13	12483	20129	1.612

Con respecto al peso molecular, podemos mencionar que al comparar los datos obtenidos experimentalmente cuando se emplea la temperatura de 50°C se obtienen pesos moleculares más altos que los correspondientes pesos moleculares teóricos así como altas polidispersidades las cuales son ligeramente mayores a las obtenidas en una reacción de polimerización controlada.

Sin embargo al incrementar la temperatura a 75°C se observa que existe un mayor control sobre el peso molecular y el índice de polidispersidad. El índice de polidispersidad adecuado para una reacción de polimerización controlada es < 1.5 . Esta observación nos conduce a suponer que el incremento de temperatura ayuda al incremento de la solubilidad del complejo HMTETA-Cu(I), el tener este complejo en una sola fase pudiera provocar que la reacción de consumo de los radicales activos por efecto del complejo en su estado de oxidación más alto sea más eficiente lo cual lleva a lograr un control de la reacción de polimerización. Por otro lado, suponemos que la pérdida de solubilidad del complejo HMTETA-Cu(I) es el principal causante de la pérdida del control en la polimerización, ya que suponemos que el mayor peso molecular obtenido es debido a una alta concentración de radicales durante el proceso de propagación lo cual también provoca un incremento en el índice de polidispersidad.

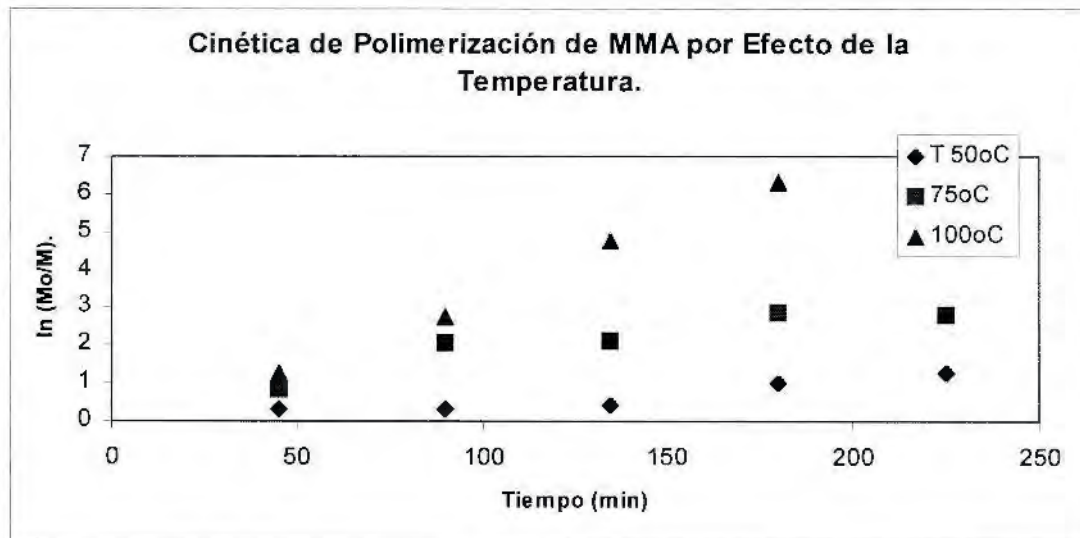
Efecto de la Temperatura Sobre la Reacción de Polimerización de MMA



Gráfica 8. Efecto de la temperatura sobre el Mn.

De acuerdo a las observaciones anteriores, habría de esperarse un mayor control sobre el peso molecular al incrementar la temperatura de polimerización a 100°C, ya que el complejo de HMTETA-Cu en ambos estados de oxidación debería ser más soluble en tolueno que a 75°C, por lo que la reacción de desactivación de los radicales debería ser más eficiente, logrando un control en el peso molecular, sin embargo el peso molecular experimental que se obtiene cuando se emplea una temperatura de 100°C es muy similar al obtenido cuando se trabaja a una temperatura de 75°C. Es difícil evaluar este comportamiento ya que los resultados pudieran ser atribuidos a que se logró un control sobre la reacción de polimerización del MMA, sin embargo se puede pensar que la reacción es muy rápida por lo que después de 90 minutos, casi se consumió todo el monómero, observando una mayor polidispersidad muy probablemente atribuida a este efecto del incremento en la reactividad del sistema catalítico HMTETA-Cu(I).

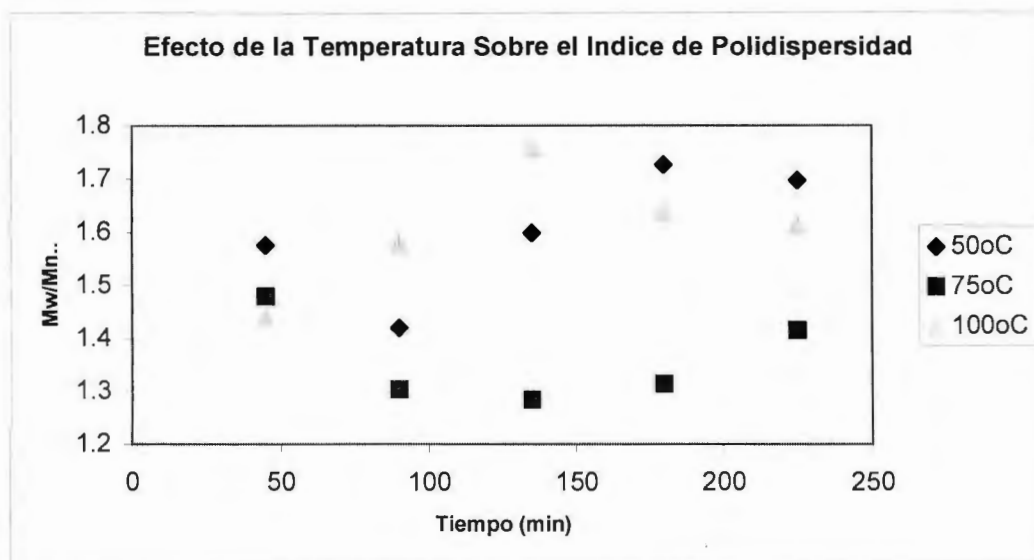
Con el fin de observar los efectos de la temperatura sobre la reacción de polimerización se realizó el estudio cinético, de igual manera haciendo un modelo cinético por el método integral al calcular la concentración “instantánea” de MMA y graficando el $\ln(M_0/M)$ vs tiempo, los resultados se muestran en la Gráfica 9.



Gráfica 9. Efecto de la temperatura sobre la concentración instantánea de monómero.

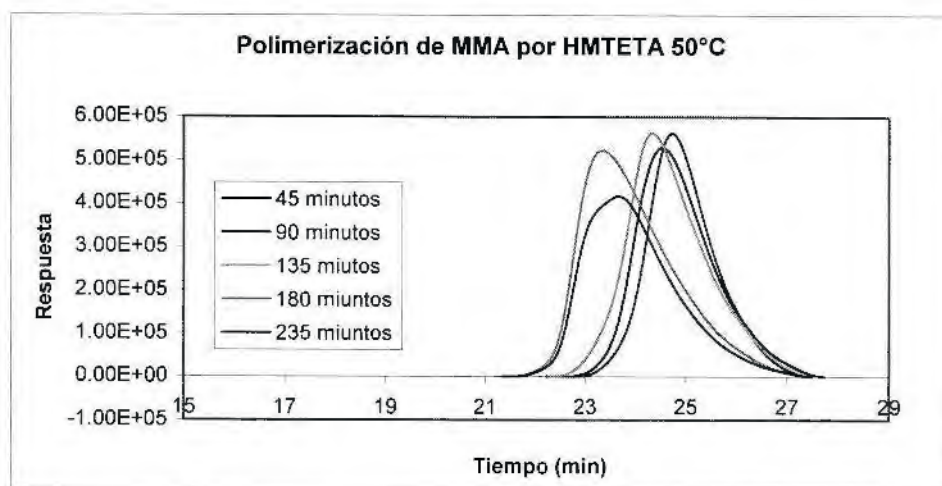
Como se puede observar en la Gráfica 9, las tres temperaturas evaluadas tienen un comportamiento lineal, o sea que cumplen con un modelo cinético de primer orden, lo que supone el consumo de monómero sigue un modelo de primer orden, lo que nos conduce a suponer un control sobre la reacción de polimerización a las tres diferentes temperaturas. Sin embargo el mejor modelo se obtiene a 75°C.

Sin embargo al observar el comportamiento de la polidispersidad para las tres temperaturas evaluadas (Gráfica 10), se puede observar que las polidispersidades que se obtienen son un poco altas para ser una reacción radicalica controlada, el menor valor que se obtiene es cuando se emplea la temperatura de 75°C. Este efecto pudiera ser atribuido a una terminación súbita de las cadenas en crecimiento, tal vez a una baja solubilidad del complejo HMTETA a 50°C que conlleva al incremento de la concentración de radicales activos durante el proceso de propagación y una terminación por recombinación de radicales a 100°C cuando se tiene una alta reactividad.



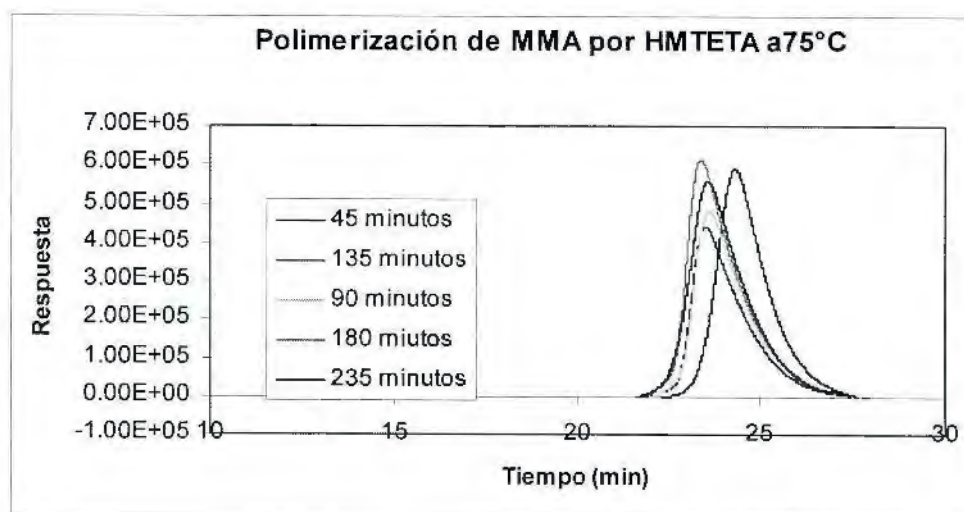
Gráfica 10. Efecto de la temperatura sobre el índice de polidispersidad.

El efecto del incremento de la polidispersidad para el caso donde se emplea el complejo HMTETA a 50°C, se ha explicado en una baja solubilidad del complejo en el sistema de reacción, esta hipótesis pudiera soportarse al observar las curvas de elusión obtenidas en GPC, mostradas en la Gráfica 11. Aquí se puede observar un ensanchamiento de las curvas con polímeros de bajo peso molecular al incrementar el tiempo de reacción, este efecto pudiera ser atribuido a una terminación súbita de las cadenas en crecimiento, tal vez por la baja solubilidad del complejo, lo que trae consigo una disminución en la reacción de desactivación de radicales activos, provocando un incremento en la polidispersidad.



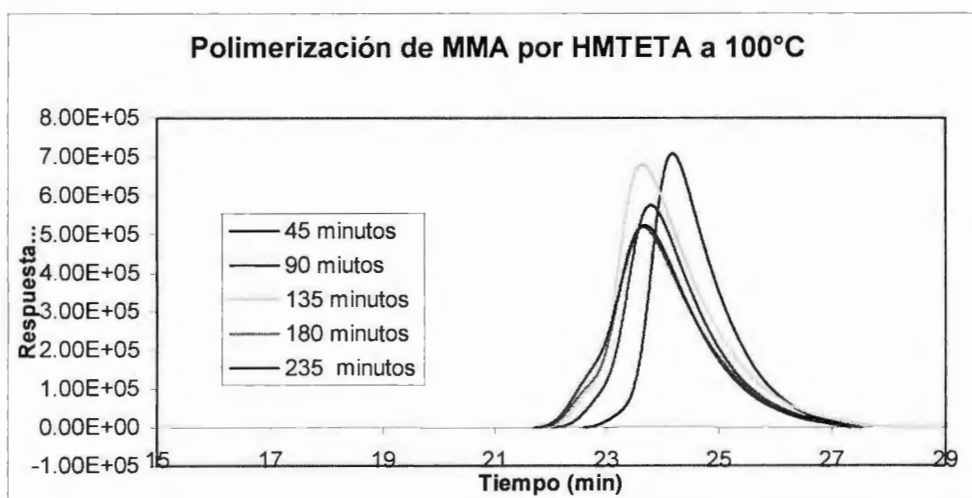
Gráfica 11. Curvas de elución obtenidas por GPC en la polimerización de MMA por HMTETA a 50°C.

Con respecto al empleo del sistema HMTETA-Cu a 75°C, se puede observar un mayor control sobre la reacción de polimerización debido a que la curva de elución permanece en forma simétrica, lo que implica un proceso de propagación y terminación controlado por el complejo HMTETA-Cu.



Gráfica 12. Curvas de elución obtenidas por GPC en la polimerización de MMA por HMTETA a 75°C.

En la reacción de polimerización a 100°C, como se ha mencionado, tiene una alta reactividad, por lo que la reacción se completa casi a los 90 minutos y podemos intuir que se logró cierto control en la reacción de polimerización, esto se puede observar en las curvas de elusión de GPC para los 45 y 90 minutos, mostrada en la Gráfica 13. Sin embargo, al estar presente el sistema de reacción, las especies durmientes pueden generar un radical que conlleva al incremento de la especies activas durante el proceso a 100°C y sin estar presente el monómero, predominó la terminación por recombinación de radicales, esto puede ser observado en la Gráfica 13 en donde se muestra un incremento en los polímeros de más alto peso molecular, provocando un incremento en la polidispersidad.



Gráfica 13. Curvas de elusión obtenidas por GPC en la polimerización de MMA por HMTETA a 100°C.

En base a los resultados anteriores podemos concluir que las mejores condiciones para la homopolimerización controlada de MMA se lograron con el ligante HMTETA a 75°C empleando tolueno como disolvente, bromuro de cobre I y 2-bromo-metil propionato de metilo, condiciones que se consideraron para poder realizar la reacción de copolimerización con el compuesto fotocromático fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4) oxazina.

6.4 Copolimerización de MMA con el Monómero Fotocromático.

Una vez definidas los parámetros de reacción en donde se logró tener condiciones controladas de polimerización para el MMA, se procedió a realizar las reacciones de copolimerización al azar por la técnica de ATRP del MMA y de la 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4) oxazina, compuesto fotocromático que se abreviará como Fc(SO) , La reacción completa se muestra a continuación:

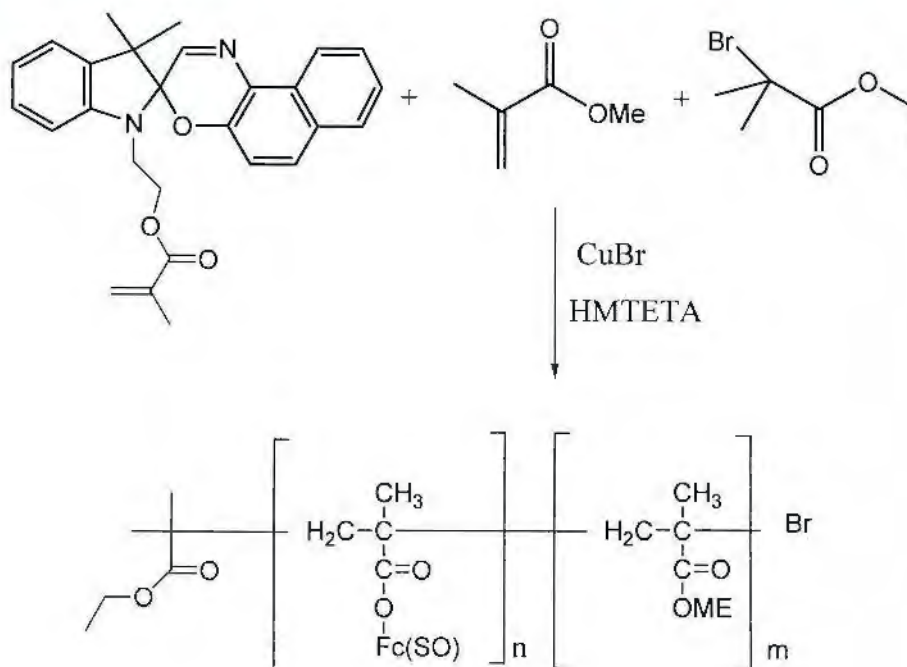


Figura 19. Esquema de la copolimerización entre el monómero Fc(SO) y MMA.

Para poder realizar esta reacción de copolimerización, se siguió la metodología descrita en la sección de parte experimental, es decir se colocó en un matraz bajo atmósfera inerte el bromuro de cobre seguido por el HMTETA y tolueno como disolvente. A continuación, se agregaron los dos monómeros que en este caso son el MMA y el compuesto Fc(SO) previamente sintetizado, por último se agregó el 2-bromo-2-metilpropionato de etilo como iniciador. La relación molar empleada de monómeros es MMA:Fc(SO) de 100:2 y de iniciador:Cu:HMTETA de 1:1:1 La solución madre así obtenida, se divide en cinco partes y cada parte se coloca en un tubo de ignición

previamente pesado, de tal manera que se conoce de forma exacta el peso de la mezcla de reacción que se adiciona a cada tubo, así como su composición en peso. Posteriormente cada tubo se colocó en un baño de aceite a 75°C del cual son removidos en intervalos de tiempos preestablecidos.

Después de que cada tubo fue removido del baño de temperatura, se sumergió en un baño de hielo para posteriormente ser quebrado en su parte superior con el fin de extraer la mezcla de reacción, que se disolvió en 5 mL de THF, seguido de una precipitación en hexano, el polímero fue recuperado por filtración, secado y pesado con cuidado. Con estos datos se calculó la conversión que se reporta en la Tabla 17. Posteriormente se analizó una solución de 1mg/mL del copolímero en THF por medio de cromatografía en permeación en gel. Los datos de la cinética de esta copolimerización se muestran a continuación.

Tabla 17. Porcentaje de Conversión en la cinética de copolimerización de MMA-Fc(SO).

Tiempo (min)	% de Conversión
53	66.31
90	78.37
135	88.56
180	91.24
225	98

En primer lugar se discute la caracterización del copolímero obtenido, la asignación de su estructura principalmente se basó en espectroscopia de resonancia magnética nuclear, a manera demostrativa se muestra el espectro del copolímero obtenido a los 90 minutos de reacción, el cual se presenta en la Figura 20.

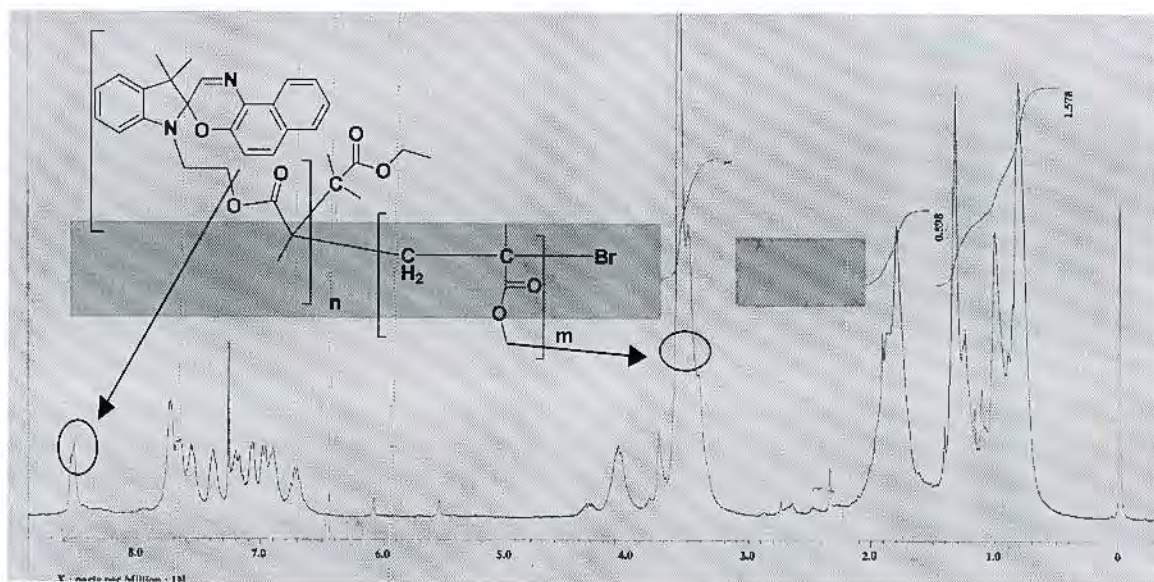


Figura 20. Espectro de ^1H -RMN de la cinética de copolimerización de MMA con Fc(SO).

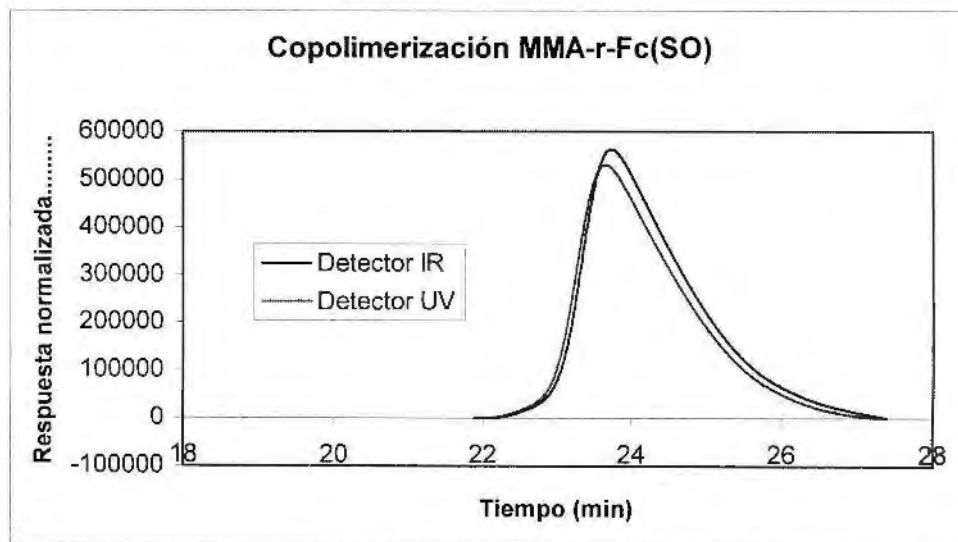
En la figura anterior se observa en 8.5 ppm una señal compleja que previamente se había asignado al hidrógeno 9 de la molécula de la espirooxacina, en esta misma región se observan señales complejas en el intervalo de 7.90 a 6.80 ppm que corresponden al conjunto de señales aromáticas restantes del comonomero fotocromático. En 4.38 ppm se observa una señal compleja correspondiente a la molécula 2-metil-propionato de etilo que se encuentra unida a la cadena del copolímero, la señal en 4.10 ppm corresponde a los hidrógenos metilénicos del grupo metacriloxietilo vecinos a oxígeno, corroborando la presencia de esta molécula en el copolímero obtenido.

El singulete mostrado en 3.5 ppm corresponde a los hidrógenos del grupo metóxido del metacrilato de metilo de metilo, así como el conjunto de señales de 2 a 0.8 ppm corresponden a los hidrógenos metilénicos de la cadena polimérica. Con los anteriores resultados podemos mencionar que en el copolímero obtenido se encuentran presentes moléculas de ambos comonomeros, lo que da indicios que la reacción de copolimerización fue exitosa.

Aunque la eficiencia de la caracterización por RMN no tiene duda, una interrogante sin respuesta es como están presentes ambos comonomeros en el producto obtenido, es decir

tienen una unión química entre los dos comonómeros?. Esta respuesta la podemos encontrar al emplear la cromatografía de exclusión por tamaño por gradiente, que es una técnica que recientemente se ha empleado para la caracterización de copolímeros⁶², sin embargo en CIQA no se cuenta con esta técnica pero puede emplearse, bajo un término similar la cromatografía de exclusión por tamaño empleando dos detectores en línea de diferentes características. El equipo de GPC de CIQA cuenta con un detector de índice de refracción, el cual es capaz de generar respuesta cuando un compuesto pasa a través de su celda de detección, la mayoría de los compuestos químicos disueltos en un disolvente son capaces de hacer un cambio en el índice de refracción por lo que se le considera un detector universal. El otro detector con el que se cuenta es un detector de ultravioleta que genera respuesta cuando un compuesto químico altamente conjugado o con grupos aromáticos absorbe este tipo de radiación, en nuestro caso, el monómero de la espirooxacina. Este arreglo de detectores ayuda a la caracterización de un copolímero cuando uno de los comonómeros absorbe radiación ultravioleta y el otro comonómero no.

En la Gráfica 14 se muestra el cromatograma de GPC del copolímero obtenido a los 90 minutos de reacción, empleando las dos señales de los detectores. En esta gráfica se muestra que la respuesta obtenida en la distribución de pesos moleculares del copolímero es similar con ambos detectores, esto presupone que la composición en todos los polímeros que constituyen la muestra de copolímero es homogénea, sólo existe un ligero desfaseamiento entre los dos volúmenes de elusión, muy probablemente debido al volumen muerto que existe al acoplar los dos detectores empleados. Con esta evidencia podemos mencionar que la reacción de copolimerización para la preparación de PMMA-r-Fc(SO) fue exitosa, sin embargo no menciona como se comportó el proceso de polimerización que discutiremos a continuación.



Gráfica 14. Cromatograma de GPC del copolímero obtenido a los 90 minutos de reacción.

Una vez que se determinaron los pesos moleculares y los índices de polidispersidad por medio de GPC, se procedió a calcular los pesos moleculares teóricos. Los resultados se muestran en las tablas siguientes:

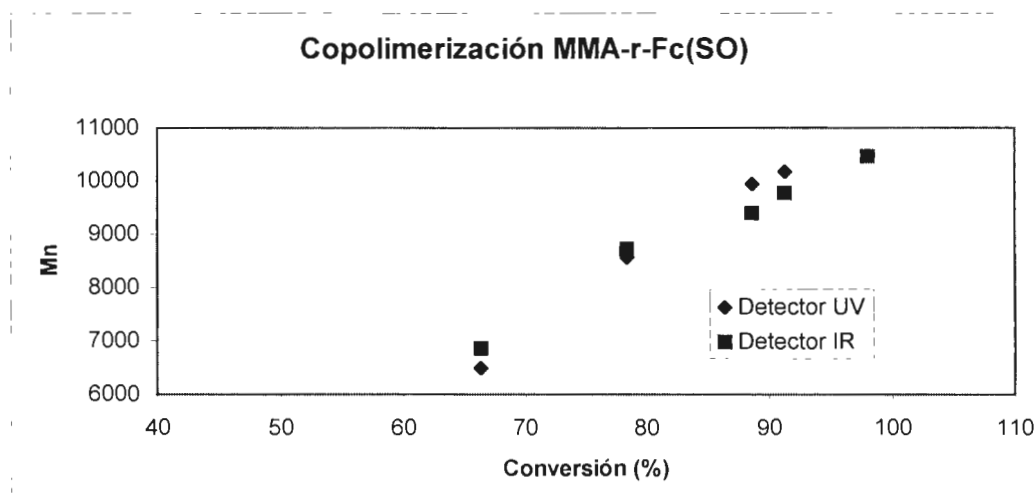
Tabla 18. Peso molecular experimental obtenido empleando detección de UV para los copolímeros MMA-Fc(SO).

Tiempo (min)	Ln (Mo/M)	PM teórico	Mn* (gr/mol)	IDP*
45	1.088	6455.77	6489	1.860
90	1.3673	7259.82	8562	1.388
135	1.5313	7630.2	9940	1.521
180	2.1681	8621.05	10177	1.412
235	2.4355	8879.32	10481	1.489

Tabla 19. Peso molecular experimental obtenido empleando detección de IR para los copolímeros MMA-Fc(SO).

Tiempo (min)	Ln (Mo/M)	PM teórico	Mn* (gr/mol)	IDP*
45	1.088	6455.77	6850	1.317
90	1.3673	7259.82	8714	1.525
135	1.5313	7630.2	9402	1.75
180	2.1681	8621.05	9781	1.554
235	2.4355	8879.32	10464	1.86

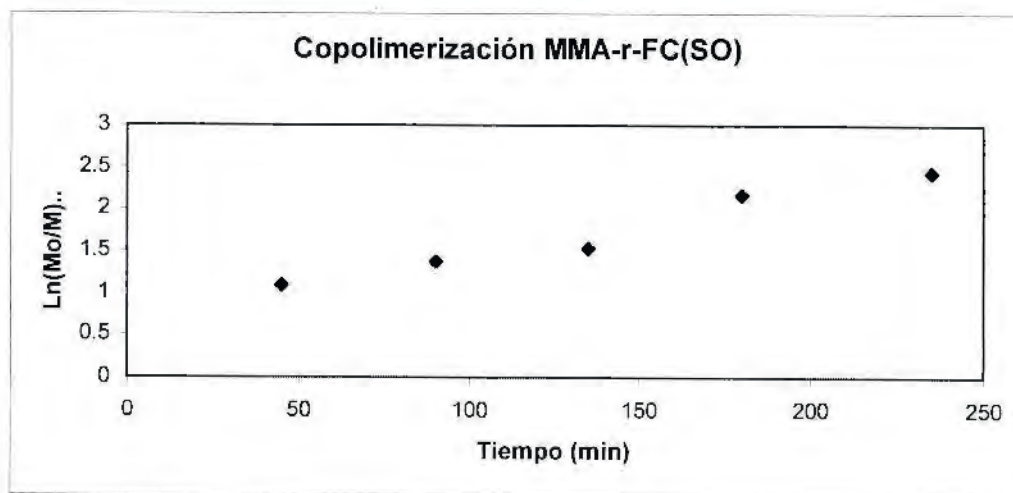
A continuación se graficó el comportamiento del peso molecular con respecto a la conversión, estos datos se muestran en la Gráfica 15. En donde se observa el incremento lineal del peso molecular con respecto a la conversión lo que muestra un control sobre la reacción de polimerización, otra observación importante es que la diferencia entre el peso molecular obtenido por índice de refracción y ultravioleta no muestran diferencias sustanciales, por lo que es de suponerse la homogeneidad del copolímero obtenido.



Gráfica 15. Efecto del % de conversión sobre el Mn en la copolimerización de MMA-Fc(SO).

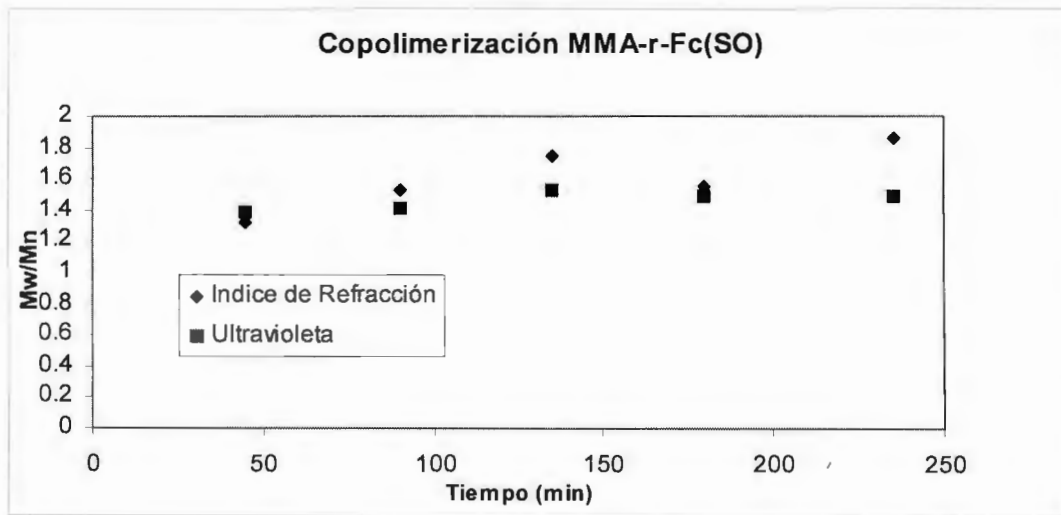
Otro dato importante para evaluar el control sobre el proceso de copolimerización es el considerar la cinética de copolimerización en base a la concentración de monómeros como la suma de los dos comonómeros, ya que la concentración molar del comonómero fotocromático es muy baja.

A través de la cantidad inicial de comonómeros se calculó el logaritmo de la concentración instantánea de monómeros sobre la concentración inicial de los mismos, con estos datos se construyó la Gráfica 16. En donde se observa un comportamiento lineal que valida un modelo cinético de primer orden, lo que nos dice que el consumo de monómeros siguió este modelo cinético, demostrando el control sobre el proceso de propagación, en donde es de suponerse una baja concentración de especies activas y una mayor concentración de las especies durmientes, con lo que se pudo controlar adecuadamente el peso molecular.



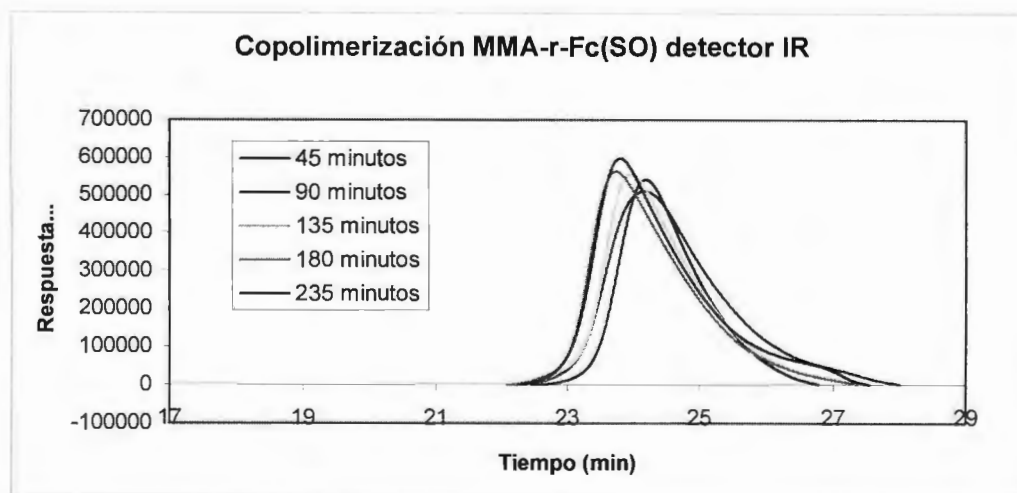
Gráfica 16. $\ln Mo/M$ contra tiempo de la cinética de copolimerización.

Con respecto al índice de polidispersidad, se graficó el resultado de M_w/M_n con respecto al tiempo, observando un ligera diferencia en los resultados obtenidos en los detectores empleados. En el detector de índice de refracción los valores encontrados son mayores que los obtenidos al emplear detección ultravioleta.

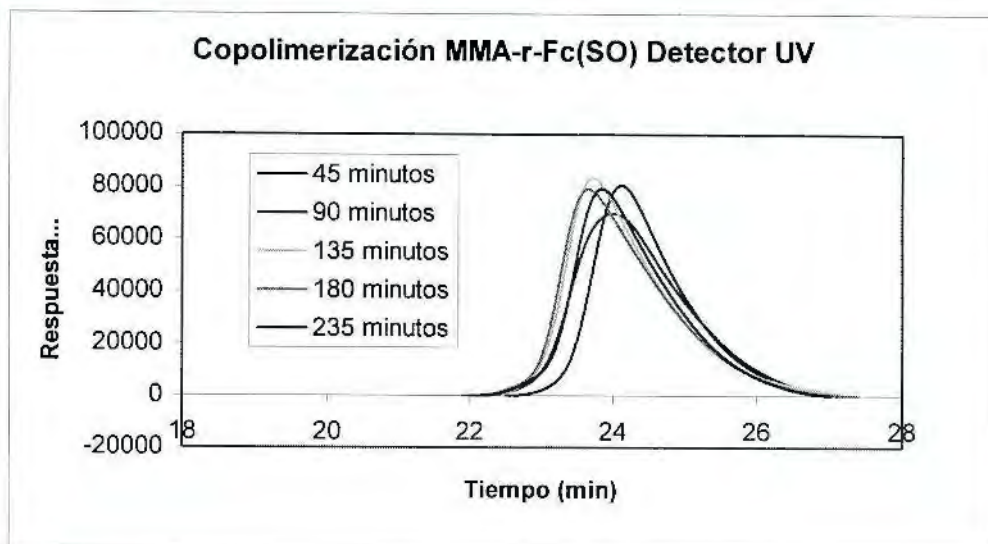


Gráfica 17. M_w/M_n contra tiempo de la cinética de copolimerización.

Para poder ponderar estas diferencias en el índice de polidispersidad se muestran en las Gráficas 18 y 19 las curvas de elusión obtenidas durante el proceso de copolimerización empleando los dos detectores.



Gráfica 18. Curvas de elusión obtenidas al emplear un detector de índice de refracción para copolímeros MMA-Fc(SO).



Gráfica 19. Curvas de elución obtenidas al emplear un detector de índice de refracción para copolímeros MMA-Fc(SO).

Al observar ambas curvas de elución es evidente que los cromatogramas obtenidos con el detector de índice de refracción muestran cierta cantidad de polímeros de bajo peso molecular, muy probablemente estos polímeros están ausentes de la molécula fotocromática, ya que este comportamiento no se observa en las curvas obtenidas por el detector de ultravioleta. La presencia de estos polímeros de bajo peso molecular es asignada a la terminación súbita de las cadenas en crecimiento de MMA, probablemente debido a una interacción con los grupos funcionales del monómero fotocromático, provocando una transferencia a esta molécula y desactivando el radical propagante. Aunque este fenómeno no se observó en forma alarmante, marcó la pauta para el aumento del índice de polidispersidad.

Una forma de evaluar el efecto que tiene el compuesto fotocromático es el realizar copolimerizaciones con diferentes concentraciones de monómero y observar los cambios en reactividad, así como también es posible calcular las relaciones de reactividad de ambos comonómeros.

6.5 Calculo de las relaciones de reactividad para la reacción MMA Fc(SO).

Existen muchas razones por las cuales se necesitan las relaciones de reactividad. Primero para predecir la composición del copolímero y la microestructura para cualquier mezcla inicial. Segundo para clasificar las reactividades relativas de varios monómeros hacia los macrorradicales libres y la última pero no la menor para entender los elementos relacionados con la velocidad de copolimerización, peso molecular y la distribución del peso molecular.

De acuerdo con las condiciones experimentales descritas anteriormente, se llevaron a cabo las diferentes copolimerizaciones con diferentes concentraciones de MMA y de monómero fotocromático en el intervalo de concentraciones de 90 a 40 % en peso de metacrilato de metilo. Los tiempos de reacción oscilaron entre 20 y 40 minutos con el fin de obtener bajas conversiones. Las concentraciones que se utilizaron se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Cantidad molar de cada monómero 1-MMA y 2-Fc(SO) en la alimentación-M y en el polímero obtenido-m.

Polimerización	% de Conversión	% de MMA	% de Fc(SO)	m ₁ (MMA)	m ₂ (FcSO)	M ₁ (MMA)	M ₂ (FcSO)
1	5.58%	90	10	.9162	.0837	.90159	.09840
2	4.20%	80	20	.8541	.1458	.7991	.20086
3	2.59%	65	35	.6657	.3342	.64326	.35673
4	5.01%	55	45	.5881	.4118	.5572	.4427
5	25%	40	60	.527	.472	.40903	.5905

Para la serie de copolimerizaciones se calculó cantidad exacta experimental agregada de cada monómero en la alimentación (M1 y M2). Al término de cada una de las reacciones los productos se purificaron y se calculo el porcentaje de conversión con el objetivo de validar el procedimiento. De cada polímero resultante se obtuvo su espectro de Resonancia Magnética Nuclear ¹H y de está manera se calculo la relación de monómeros

en los polímeros resultantes (m_1 y m_2). En el espectro de resonancia magnética nuclear, se consideró para el cálculo la integración del hidrógeno 10 del anillo del naftaleno que tiene un desplazamiento en 8.69 ppm que integra para un hidrógeno y corresponde a parte de la molécula fotocromática, y los tres protones del metilo del metacrilato de metilo que tienen desplazamiento en 3.50 ppm. Se calculó la fracción molar para cada composición de copolímero empleando esta metodología.

Una vez que se contaba con los datos de la relación de cada monómero tanto en la alimentación de la reacción como en los polímeros resultantes, se calcularon los datos mostrados en la siguiente tabla por medio de las siguientes fórmulas:

Tabla 21. Cálculo de los valores F y f .

Polimerización	$F = M_1/M_2$	$f = m_1/m_2$
1	9.1625	10.9462
2	3.9783	5.8580
3	1.80321	1.9919
4	1.258640	1.4281
5	0.69268	1.11652

Estos valores se utilizaron para obtener los factores que se utilizaron en el método de Fineman-Ross (F-R) y Kelen-Tudos (K-T).

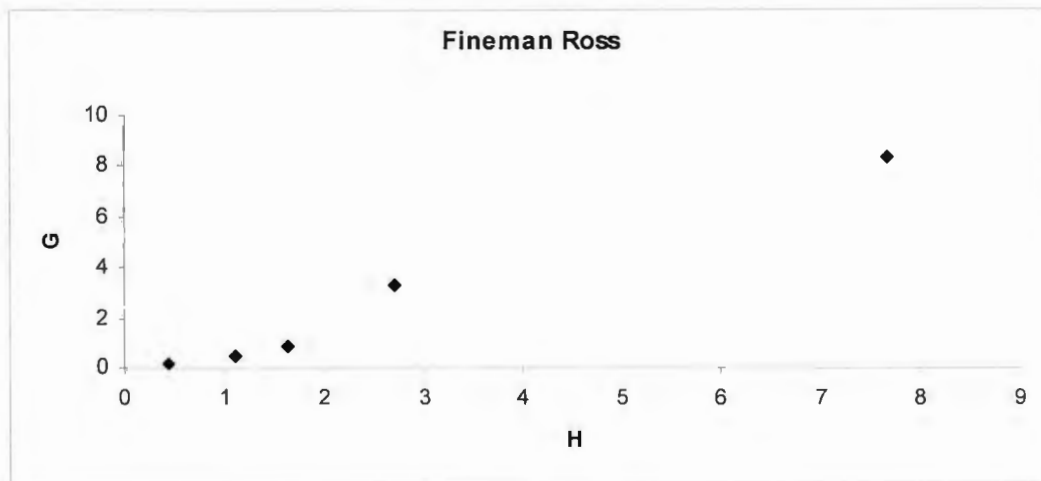
6.5.1 Método de Fineman-Ross.

En el método de Fineman Ross se requieren los parámetros G y H . Utilizando los valores de la Tabla 21 y las fórmulas ya reportadas se obtiene la siguiente tabla de resultados:

Tabla 22. Factores G y H utilizados para el método de Fineman Ross.

Polimerización	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$
1	8.3254	7.6694
2	3.2991	2.70175
3	.89793	1.6323
4	.48573	1.0928
5	.18777	0.4348

Estos valores (G y H) son graficados y los valores de r_1 y r_2 se obtienen de la pendiente y del punto de intersección en el origen respectivamente. La gráfica se muestra a continuación:



Gráfica 20. G vs H en el método de Fineman Ross.

De la Gráfica 20 se obtuvieron los siguientes valores para r_1 y r_2 :

Tabla 23. Valores de r_1 y r_2 obtenidos por el método de Fineman Ross.

r_1	1.1671
r_2	0.523

La Gráfica 20 obtenida del método de Fineman Ross da un factor de correlación de 99.1% el cual es un resultado óptimo sin embargo se probó con el método de Kelen Tudos con el fin de comprobar los resultados de r_1 y r_2 .

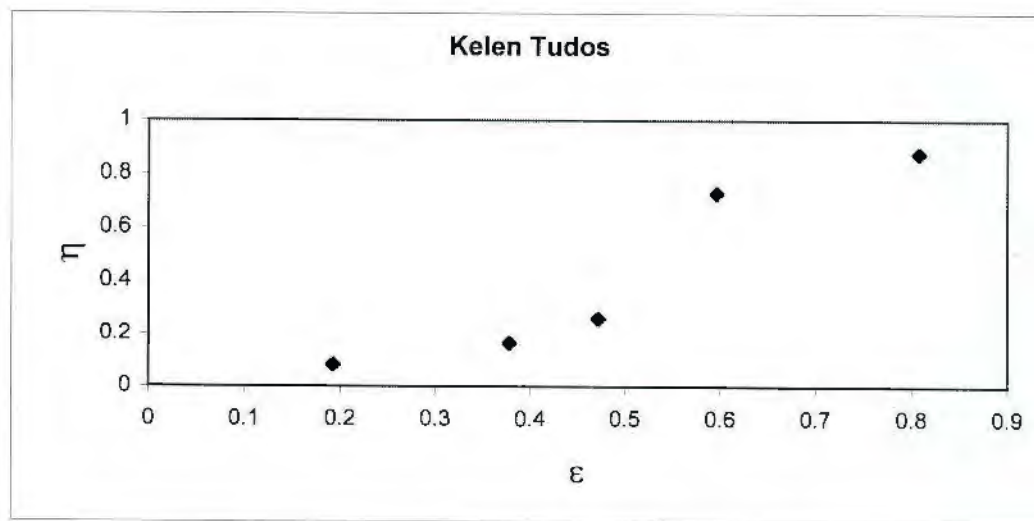
6.5.2 Método de Kelen-Tudos.

Para poder utilizar el método de K-T es necesario calcular los factores α , η , ε . Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 24. Factores η y ε utilizados para el método de Kelen-Tudos.

Polimerización	α	η	ε
1	1.82610	.87677	.80768
2		.72862	.59669
3		.25963	.47190
4		.16547	.3779
5		.08305	.1923

Los valores de η y ε son graficados. Y los valores de r_1 y r_2 se obtienen de la pendiente y de la intersección con el origen:



Gráfica 21. η vs ε en el método de Kelen Tudos.

De la Gráfica 21 se obtienen los valores de r_1 y r_2 utilizando las siguientes fórmulas:

Tabla 25. Valores de r_1 y r_2 obtenidos por el método de Kelen-Tudos.

$r_1 = \text{Pendiente} - r_2/\alpha$	$r_1 = 1.1627$
$r_2 = (\text{Ordenada al origen}) (\alpha)$	$r_2 = 0.5224$

La gráfica del método de Kelen Tudos da un factor de correlación de 94.0%.

Como se puede observar ambos pares de r_1 y r_2 son muy parecidos. El valor de r_1 indica la reactividad para el monómero MMA y el valor r_2 indica la reactividad para el monómero Fc(SO). De esta manera podemos observar que el MMA es más reactivo, lo que indica que aparentemente los radicales en crecimiento con terminaciones de Fc(SO) o de MMA tendrán una tendencia ligeramente alta de añadirse al monómero MMA. Es decir el monómero que reacciona primero es el MMA por lo que será el primero en consumirse. Estos valores también indican que la polimerización se lleva a cabo al azar.

La literatura no muestra una metodología de selección para el mejor método de obtención de las relaciones de reactividad, sino que cada autor utiliza el método que de un mejor coeficiente de correlación sin dar una razón específica, en nuestro caso el método de Fineman Ross da un muy buen porcentaje de correlación de los datos por lo que las relaciones de reactividad de los monómeros con los radicales libres relativamente deben ser confiables, así como también la composición del copolímero.

6.6 Propiedades Fotoquímicas de los Copolímeros MMA-r-Fc(SO) .

Con el fin de poder observar las propiedades fotoquímicas de los copolímeros obtenidos se procedió a establecer un estudio soportado por espectroscopia de ultravioleta, empleando un espectrofotómetro marca Hewlett Packard modelo 5482 que está provisto de un porta celdas en donde se puede regular la temperatura con un error de 0.5°C. Con el fin de poder ubicar la reacción que sufre el copolímero MMA-Fc(SO) en presencia de la radiación ultravioleta, se muestra en la Figura 21.

El estudio inició al preparar una solución 10^{-4} molar del copolímero MMA-r-Fc(SO) en THF, estas soluciones se colocaron en una celda de cuarzo de 1cm de espesor y se tomó su espectro de ultravioleta empleando THF como la solución blanco. Del espectro de ultravioleta se determinó la longitud de onda de máxima absorción, en su forma cerrada esta longitud de onda se encuentra en la región ultravioleta (compuesto A en el esquema de la Figura 21). Se determinó el coeficiente de absorptividad molar 12567 L/mol cm.

Seguido, se irradió la celda que contenía el copolímero con ayuda de una lámpara ultravioleta de cátodo de mercurio, que se encuentra provista de fibra óptica, la irradiación se realizó en forma perpendicular con respecto a la geometría del detector. Las muestras se irradiaron por espacio de 180 segundos y después se determina su espectro de ultravioleta, el cual muestra una absorción en 592 nm que le da una tonalidad azul a la solución, el espectro de la forma cerrada y de la forma abierta se muestran en la figura. Con ayuda del dato de la absorbancia, se determinó el coeficiente de absorptividad molar a 1345 L/mol cm.

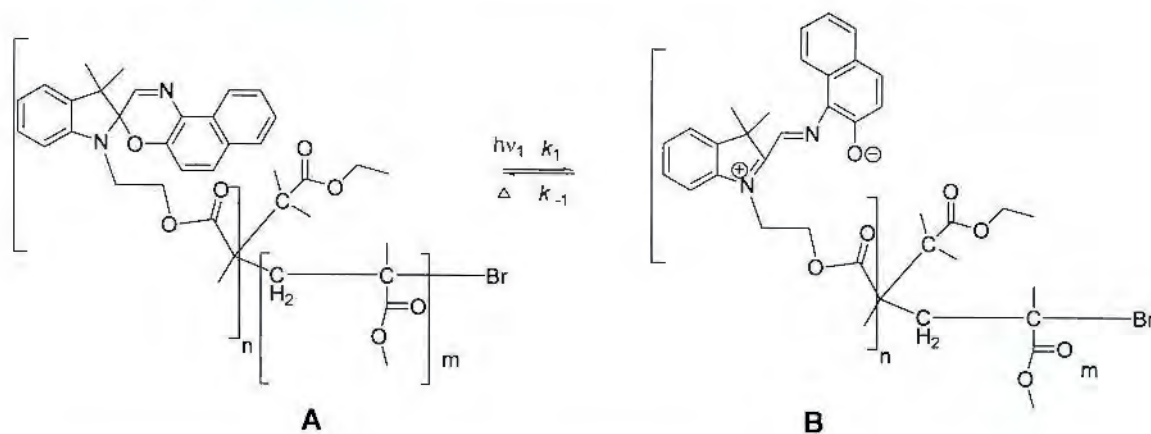


Figura 21. Esquema de reacción promovida por radiación ultravioleta ($h\nu_1$) del copolímero MMA-r-Fc(SO).

Una vez determinados los coeficientes de absorptividad molar, se procedió a determinar la influencia de la cantidad de compuesto fotocromático sobre las reacciones fotoquímicas que sufre el copolímero como lo son las reacciones de ruptura anular en donde el mecanismo que sigue es una reacción electrocíclica $4n + 2$ promovida por la radiación ultravioleta y la reacción de ciclación en donde de acuerdo a las condiciones

experimentales siguió el mecanismo netamente térmico (la reacción de desvanecimiento del color se determinó en ausencia de luz visible).

Las condiciones experimentales se fijaron en el espectrofotómetro que adquirió un dato de absorbancia a 594 nm cada 100 milisegundos por espacio de 90 segundos y empleando una portaceldas termostatado fijando la temperatura en 278, 286, 293 y 308 °K, la celda permaneció por espacio de 3 minutos antes de irradiar la solución para poder obtener el dato de la velocidad de formación de color. Esta misma solución se irradió por espacio de 180 minutos y después se dejó que se revirtiera el color de forma espontánea, al abrigo de la luz visible.

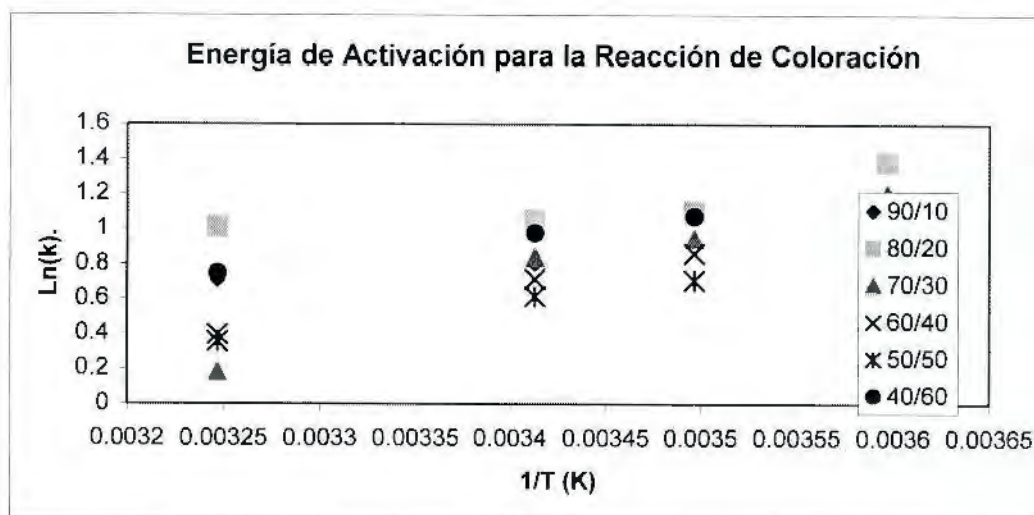
Con ayuda de los datos registrados cada 100 milisegundos y con la absortividad molar, se construyeron los gráficos de $\ln(C_0/C)$ vs tiempo (segundos), modelando una reacción de primer orden, que suponemos se lleva a cabo, en la mayoría de los datos obtenidos al realizar la regresión lineal para cada conjunto de datos se obtienen correlaciones mayores a 0.9, lo que confirma que la reacción es unimolecular. El dato de la pendiente es considerado como la constante de velocidad, los datos para cada una de las soluciones se muestra en las Tablas 26 y 28 de coloración y decoloración.

Tabla 26. Determinación de las constantes de Coloración para la reacción de apertura anular, de acuerdo a un modelo cinético de primer orden.

Composición en peso (%)		Constante cinética de velocidad (seg^{-1})			
X MMA	X Fc(SO)	278°K	286°K	293°K	308°K
90	10	0.3117	0.3297	0.4484	0.4922
80	20	0.2514	0.3333	0.3498	0.3645
65	35	0.3009	0.3897	0.4317	0.8346
55	45	0.39205	0.4226	0.4901	0.6727
40	60	0.4323	0.4932	0.5403	0.6999
10	90	0.31175	0.3419	0.3767	0.4731

La tendencia mostrada en la Tabla 26 al comparar los datos a una misma temperatura es que la constante de velocidad de coloración se incrementa ligeramente con el incremento de la concentración de la espirooxacina en el copolímero, sin embargo estos cambios no representan un cambio sustantivo como para poder asegurar una tendencia generalizada. Empleando los valores obtenidos de las constantes de velocidad de coloración, se calculó el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) que es el tiempo en que la concentración del compuesto coloreado se ha convertido en un 50%, estos valores oscilan entre uno y dos segundos, los mayores velocidades de coloración se observan en el intervalo de concentraciones de 35 a 60% en peso de la espirooxacina en el copolímero.

Como es de esperarse, con el incremento en la temperatura de reacción, la constante de velocidad se incrementa, sin embargo este efecto no es muy marcado, atribuyendo este efecto a que el proceso es netamente fotoquímico y la temperatura tiene efecto pero en menor grado que la principal variable a considerar debería ser la potencia de la radiación suministrada al copolímero fotoactivo. Con los cambios observados fue posible evaluar su energía de activación, al graficar el inverso de la temperatura absoluta vs el logaritmo de la constante de velocidad. El resultado se muestra en la Gráfica 22.



Gráfica 22. Cálculo de la energía de activación para la reacción de apertura anular del copolímero MMA-r-FC(SO).

De la Gráfica 22 obtenida para $\ln(k)$ vs $1/T$, se calcularon las energía de activación para cada composición de copolímero MMA-r-Fc(SO), al determinar el valor de la pendiente de la línea recta por medio de regresión lineal, los datos se muestran en la Tabla 27.

En la Tabla 27, también se puede ver que las energías de activación son muy similares entre sí, lo que presupone que el mecanismo por el cual transcurre la reacción de apertura anular es netamente fotoquímico y los requerimientos energéticos son muy similares y oscilan entre las 1,500 y 2500 calorías por mol para poder alcanzar su estado de transición. Dato interesante es el que se obtiene en el copolímero que contiene el 35% en peso de espirooxacina ya que es la composición que tiene la mayor velocidad de reacción a todas las temperaturas, sin embargo es la requiere la mayor cantidad de energía para poder realizar la reacción de apertura anular.

Tabla 27. Energías de Activación para la reacción de coloración para la apertura anular, de acuerdo a la teoría de Arrhenius.

X MMA	X Fc(SO)	Energía de Activación (Cal/mol)
90	10	2,816.9
80	20	1,902.8
65	35	5,711.9
55	45	3,155.86
40	60	2,720.9
10	90	2,390.7

Con el fin de poder evaluar la estabilidad de las fotomercianinas en los copolímeros obtenidos y su efecto con el contenido de espirooxacina, se realizó un estudio espectroscópico de las muestras irradiadas por 180 segundos y dejadas libremente a que retornen a su estado incoloro en donde la energía que interviene para esta transformación es sólo la térmica. Se registraron las absorbancias obtenidas a los 594 nm cada 100 milisegundos y con ayuda de la absortividad molar, calculada anteriormente, se

construyeron los gráficos de $\ln(\text{Co}/\text{C})$ vs tiempo (segundos). Para poder llevar a cabo este cálculo se supone que el mecanismo de reversión es unimolecular por lo que la reacción de ser de primer orden. Para calcular la constante de velocidad, se calculó la pendiente de cada una de las curvas obtenidas, los datos para cada una de las soluciones se muestra en la Tabla 28.

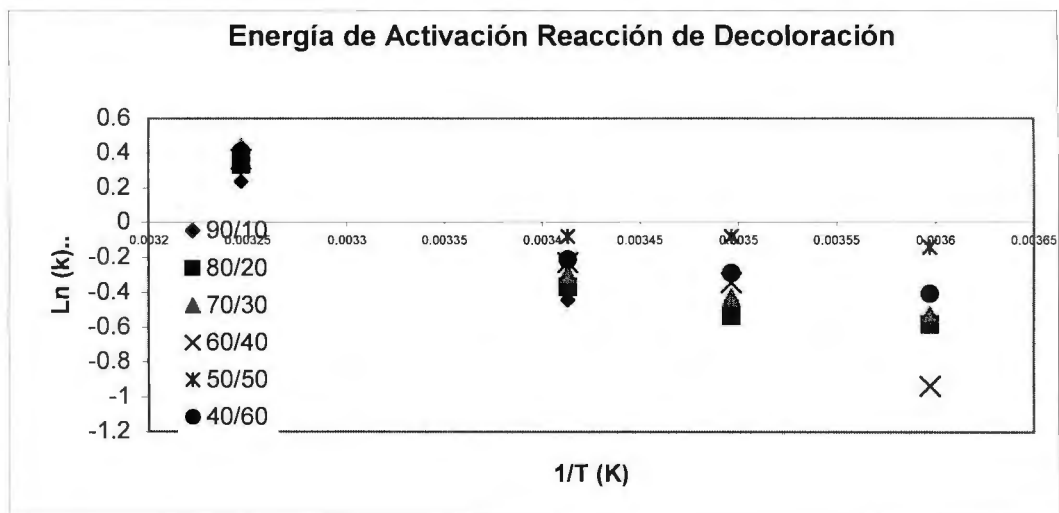
A diferencia de las reacciones de apertura anular, se observa un incremento en las constantes de velocidad con el incremento de la cantidad de espirooxacina lo que puede conducir a inferir que la fotomerocianina obtenida en estos materiales es menos estable, por lo que tiende a revertir su estado más estable (forma cerrada) más rápidamente.

Otra observación importante es el incremento de la constante de velocidad de termodecoloración por efecto de la temperatura en casi el doble cuando se compara con la reacción de apertura anular, lo que nos conduce a afirmar que con el incremento de la temperatura la estabilidad de la fotomerocianina es menor y el tiempo de vida media oscila en los 0.46 a 0.55 segundos. Estas velocidades de reacción son más altas que las velocidades de formación de color, esta observación permite aseverar que las fotomerocianinas son inestables en todos los intervalos de concentración evaluados.

Tabla 28. Determinación de las constantes de decoloración para la reacción ciclación, de acuerdo a un modelo cinético de primer orden.

Composición		Constante cinética de velocidad (seg^{-1})			
X MMA	X Fe(SO)	278°K	286°K	293°K	308°K
90	10	0.5833	0.6406	0.6441	1.2669
80	20	0.5598	0.5860	0.6925	1.3928
65	35	0.5909	0.6518	0.7443	1.5471
55	45	0.6507	0.7112	0.7964	1.4387
40	60	0.8686	0.9208	0.9223	
90	10	0.6674	0.7509	0.8115	1.5052

Con ayuda de los datos reportados en la Tabla 28, se calculó la energía de activación, de igual manera que en el caso de la reacción de ruptura anular, gráficamente la variación del logaritmo de la constante de velocidad con respecto al inverso de la temperatura absoluta se muestra en la Gráfica 23. De esta relación, se obtiene para cada copolímero evaluado, la energía de activación para la transformación de ciclación por vía térmica.



Gráfica 23. *Calculo de la energía de activación para la reacción de ciclación del copolímero MMA-r-FC(SO).*

Los datos obtenidos de energía de activación para la reacción de reversión térmica se muestran en la Tabla 29. Se puede observar que la energía de activación incrementa con el aumento de la relación de la espírooxacina en el copolímero, esto se puede entender como un efecto desestabilizante por la presencia de grupos voluminosos en el seno de la reacción ya al tener una mayor cantidad de grupos espírooxacina pudiera ciclar intramolecularmente por efecto estérico del entorno o por la ciclación cruzada intermolecular dada la cantidad de grupos presentes, efecto que se ha soportado anteriormente en moléculas fotocromáticas derivadas de la espírobenzopirán indolinas.⁶³

Tabla 29. Energías de Activación para la reacción de coloración para la apertura anular, de acuerdo a la teoría de Arrhenius.

X MMA	X Fc(SO)	Energía de Activación (Cal/mol)
90	10	-4,389
80	20	-5,344.2
65	35	-5,560.7
55	45	-7,003.1
40	60	-7,618.78
10	90	-8,611.7

7. CONCLUSIONES.

Después de haber discutido los resultados obtenidos durante este trabajo de tesis, y habiendo cumplido con los objetivos planteados, se puede concluir lo siguiente:

Con respecto al proceso de síntesis:

- La ruta de síntesis en la que se prepara la sal de bromo del 1-(2-hidroxi-etil)-2,3,3-trimetilindolenina, seguido de su esterificación con un haluro de acilo que tiene una fracción de un monómero en su estructura es probada con éxito en la síntesis de monómeros fotoactivos.
- Se logró obtener con éxito el monómero fotoactivo 1'-[2-(metacriloxi)etil]- la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina, con un rendimiento alto y una excelente pureza. Estableciendo su estructura por medio de RMN de ^1H y ^{13}C . Una vez obtenido este producto, se prosiguió con la reacción de co-polimerización con el metacrilato de metilo.

Con respecto al proceso de polimerización.

- Se logró encontrar las mejores condiciones para la homopolimerización controlada del MMA empleando tolueno como disolvente, HMTETA como ligante, 2-metil-2-bromo-propionato de etilo como iniciador a temperatura de 75°C .
- Cuando se incrementa la temperatura de polimerización se tiene un proceso de recombinación de radicales dato corroborado por GPC.
- Se logró obtener con éxito co-polímeros al azar del MMA y la [2-(metacriloxi)etil la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina, bajo condiciones ATRP. Esta reacción resulto exitosa, lográndose comprobar la presencia de los dos co-monómeros mediante el análisis por GPC empleando el detector Ultravioleta.

Con respecto a la determinación de las relaciones de reactividad.

- Se lograron determinar las relaciones de reactividad para el 1'-(2-metacriloxietil la 1,3,3-trimetilespiro(Indolina- 2,3-(3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina, y el metacrilato de metilo, empleando los métodos de Kelen-Tüdös y Finneman- Ross. Los valores de las relaciones de reactividad, empleando ambos métodos es similar, encontrando un valor de 1.163 para el monómero fotocromático es de 0.5224 y de 1.1627 para el MMA
- Ambos modelos evaluados (KT y FR) presentan un comportamiento lineal, lo que indica la validez de los datos.
- Los resultados obtenidos de las relaciones de reactividad muestran, en ambos casos, una mayor velocidad relativa de polimerización para el MMA con respecto a la del fotocromático que podemos decir que a etapas tempranas de polimerización el co-polímero tendrá un ligero exceso de MMA con respecto al Fc(SO), predominando, sin embargo un copolímero al azar.

Con respecto a la evaluación de los co-polímeros por espectroscopio ultravioleta.

- En el intervalo de temperaturas evaluado para la reacción de apertura anular las velocidades de reacción son muy similares entre los copolímeros con diversa concentración de monómero Fc(SO). Los tiempos de coloración al 50% oscilan entre 1 y 2 segundos en el intervalo de concentraciones evaluado.
- En cuanto a las Energías de activación para la reacción de apertura anular podemos decir que requiere de 1500 a 2500 calorías para poder alcanzar el estado de transición.
- Para la reacción de ciclación de la fotomerocianina se concluye que al incrementar la cantidad de moléculas fotocromáticas se incrementa la velocidad de reversión probablemente por reversión cruzada.
- Los materiales obtenidos de acuerdo a sus velocidades de reversión y formación de color pueden tener aplicación en dispositivos ópticos como guías de onda o interruptores ópticos.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1.- G.H. Brown, *Photocromism Wiley-Interscience* **1971**, 1-11.
- 2.- Torres, A. *Sintesis y evaluacion de compuestos fotocromaticos derivados de espiropiranos y su aplicacion para la obtencion de materiales hibridos fotoactivos. tesis de licenciatura*, **2003**.
- 3.- H. Ono and C. Osada, *Photocromic spiro compounds, Grat Britain Pat. 1*, **1970**, 186, 987 .
- 4.- G. Arnold and H.P. Vollmer, *Photocromic spiro benzotiazole-2,3-3Hnaft2,1-b1,4 oxazinas German Offen 1*, **1970**, 927,849.
- 5.- J.Crano; D. Knowles; P. Kwiatkowski; T. Flood; R. Ross; L. Chiang; J. Lasch; R. Chadha; C. Siuzdak. *Structure of three novel photochromic compounds: X-Ray crystallographic and teoretical studies, Acta Cryst*, **1994**, B50, 772-779 .
- 6.- P. Lareginie; V. Lokshin; A. Samat; R. Guglielmetti; G. Pepe. *First permanent opened forms in spiro indolina-oxazina series: synthesis and structural elucidation, J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1996**, 2, 107-111.
- 7.- S. Maeda; K. Mitsuhashi; Y. T. Osano; S. Nakamura; M. Ito. *The molecular design and applications of spirooxazinas, Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 246, 223-230.
- 8.- S. Nakamura; K. Uchida; A. Murakami; M. Irie. *Ab initio MO and H NMR NOE studies of photochromic spironaphthoxazine, J. Org. Chem.*, **1993**, 58 (20), 5543-5545.
- 9.- H. Durr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and systems* **1990**, 1-14.
- 10.- S. A. Krysanov and M.V. Alfimov, *Ultrafast formation of transients in spiroopyran photochromism, Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91 77-80 .
- 11.- N. P. Ernsting; B. Dick; T. Arthen-Engeland. *The primary photochemical reaction step of unsubstituted indolino-spiropyran, Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1483-1488.
- 12.- C. Bohne; M. G. Fan; Z. J. Li; J. Luszytk; J.C. Scaiano. *Photochromic processes in spiro (1,3,3-trimetilindolino-2,2 naft (1,2-b)-1,4-oxazina) studied using two-laser two-color techniques, J. Chem Soc. Chem Commun.*, **1990**, 571-573.
- 13.- S. Aramaki and G.H. Atkinson, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 170, 181-186.
- 14.- N. Tamai and H. Masuhara, *Intersystem crossing of benzophenone by femtosecond transient grating spectroscopy, Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 198, 413-418.
- 15.- S. Shneider; A. Mindl; G. Elfinger; M. Melzig. *Ber. Bunzengs Phys. Chem.*, **1987**, 91, 1222-1224.
- 16.- F. Wilkinson; D. R. Worrall; J. Hobley; L. Jansen; S. L. Williams; A.J. Langley; P. Matousek. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 1331-1336.
- 17.- V. Malatesta; R. Millini; L. Montanari. *J Am, Chem. Soc*, **1995**, 117, 6258-6264.
- 18.- V. Malatesta; F. Renzi; M. L. Wis; L. Montanari; M. Milosa; D. Scotti. *J. Org Chem*, **1995**, 60, 5446-5448.
- 19.- M. Irie and S. Maeda. *Spirooxazine compounds; photochromism, U.S. Pat. 4*, **1998**, 719, 296.
- 20.- Matyjaszewski, K; Gaynor, S. *G In Applied Polymer Science*, **2000**, 929.

- 21.- Demirelli K; Coskun M; Kaya E; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, 42, 5964-5973.
- 22.- Matyjaszewski, K. *Controlled Radical Polimerization American Chemical Society*, **1998**, 685.
- 23.- Matyjaszewski, K. *Controlled/ Living Radical Polimerizatioon: Progress in ATRP, NMP, and RAFT American Chemical Society* **2000**, 768.
- 24.- Fisher, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* **1999**, 37, 1885.
- 25.- Patten, T.E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 901.
- 26.- Matyjaszewski, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3095.
- 27.- Beom S; Russell A; Matyjaszewski K; *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1386-1393.
- 28.- Grimaud, T Matyjaszewski, K *Macromolecules* **1997**, 30, 2216.
- 29.- L.Xue; U.S. Agarwal; P.J. Lemstra *Macromolecules* **2002**, 35, 8650-8652.
- 30.- Matyjaszewski, K; Shipp, D; Wang J; Grimaud T; Patten T *Macromolecules* **1998**, 31, 6836.
- 31.- Ando, T; Kamigaito, M; Sawamoto, M. *Tetrahedron* **1997**, 53, 15445.
- 32.- Matyjaszewski K; Nanda A; Tang W. *Macromolecules* **2005**, 38, 2015-2018.
- 33.- Wang, J.S; Matyjaszewski, K. *Macromolecules.* **1995**, 28, 7901.
- 34.- Xia, J; Zhang, X; Matyjaszewski K. *ACS Symp Ser* **2000**, 760, 207.
- 35.- Xia J; Matyjaszewski K; *Macromolecules* **1997**, 30, 7697-7700 .
- 36.- Matyjaszewski, K; Davis K; Patten, T; Wei, M. *Tetrahedron* **1997**, 53, 15321.
- 37.- Percec, V; Barboiu, B; Neumann, A; *Ronda Macromolecules* **1996**, 29, 3665.
- 38.- Matyjaszewski K; *ACS Symp. Ser* **2000**, 768, 2.
- 39.- Kato M; Kamigaito, M; Sawamoto, M; Higashimura T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
- 40.- Ando, T; Kamigaito, M; Sawamoto M. *Macromolecules* **2000**, 33, 6732.
- 41.- Matyjaszewski K; Patten T; Xia J. *J. Am. Chem. Soc* **1997**, 119, 674.
- 42.- F.R. Mayo and F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc* **1994**, 66, 1594-1601.
- 43.- Coskun Faith M; Demirelli K; Erol C; Coskun M. *Journal of Macromolecular Science A39*, **2002**, No9, 889-900.
- 44.- P. W. Tidwell and G.A. Mortimer. *J. Macromol. Sci. rev Macromol. Chem. C* **1970**, 4(2), 281-312.
- 45.- C. Hagiopol; O. Frangu; L. Dumitru. *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1989**, 26 (10), 1363-1397.
- 46.- A.S. Brar Sunita; C.V.V. Satyanarayana. *Polym. J.* **1992**, 24, 879-887.
- 47.- J. San Roman; B. Levenfed; E.L. Madruga; J.P Vairon. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1991**, 29, 1023-130.
- 48.- F. Tudos and T. Kelen. *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1981**, 16(7), 1283-1297.
- 49.- M. Fineman and S.D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, 5 (2), 259-262.
- 50.- S.H. El-Hamouly; M. M. Azab; O.A. Mansour. *Polymer* **1994**, 35, 3329-3331.
- 51.- M. Negre; M. Bratholin; A. Guyot. *Angew. Makromol. Chem.* **1979**, 80, 19-51.

- 52.- A. Piloz; Q. T. Pham; J. Y. Decroix; J. Guillot. *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1975**, 9(4), 517-537.
- 53.- W.M. Pasika and D. J. Chen. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1991**, 29, 1475-1482.
- 54.- J. Furukawa; T Tsuruta; N. Yamamoto; H. Fukutani. *J. Polym. Sci.* **1959**, 37, 215-227.
- 55.- E.R. Mayo; C. Walling; F.M. Lewis; W.F. Hulse. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1523-1525.
- 56.- V. Jaacks. *Makromol. Chem.* **1972** 161, 161-172.
- 57.- C.S. Marvel; G. D. Jones; T. W. Mastin; G.L. Schertz. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2356-2362.
- 58.- S.M. Deng and F.M. Meng, *J Macromol. Sci. Pure Appl. Chem A* **1994**, 31(9), 1289-1301.
- 59.- Ziaee F. and Nekoomanesh M. *Polymer* **1998**, 39 203-207.
- 60.- Mao R. and Huglin M.B. *Polymer*, **1993**, 34, 1709.
- 61.- L.E. Elizalde; R. Ledezma; R.G. López. *Síntesis of Photochromic Monomers Derived from 1'-(2-Methacryloxyetyl)-3,3-Dimethyl-2-(2H)-Spirobenzopyran Indoline.*
- 62.- Lars-Christian H; Harald P. *Polymer* **2005**, 46, 12040).
- 63.- Krongauz, V; Weiss V; Berkovic G. *Chem. Rev*, **2000**,100, 1741.

