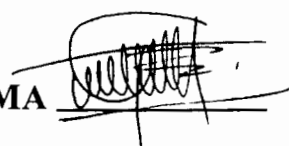


TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: YOLIRIA VÁZQUEZ MARTÍNEZ FIRMA Yoliria Vázquez Mtz.

TITULO: Síntesis de copolímeros en bloque poli(estireno-b-4-fenildiazenil) fenetil metacrilato) por ATRP.

ASESORES: Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera FIRMA 

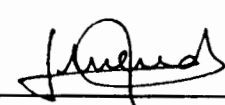
M.C. Gladys de los Santos Villarreal FIRMA 

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 27 de Febrero de 2009


Sello de la Institución


Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



TESIS

Síntesis de copolímeros en bloque poli(estireno-b-4-(fenildiazenil) fenetil metacrilato) por ATRP

Presentada por:

LCQ. YOLIRIA VAZQUEZ MARTINEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dr. Luís Ernesto Elizalde Herrera

MC. Gladys de los Santos Villarreal

Saltillo, Coahuila

Febrero de 2009.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis de copolímeros en bloque poli(estireno-b-4-(fenildiazenil)
fenetil metacrilato) por ATRP**

Presentada por:

YOLIRIA VÁZQUEZ MARTÍNEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

M.C. Gladys de los Santos Villarreal

SINODALES



Dr. José Román Torres Lubián
Presidente



Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Secretario



Dra. Aidé Sáenz Galindo
Vocal

Saltillo, Coahuila

Febrero, 2009

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 27 de febrero de 2009

*Yoliría
Vqz. Mtz.*

YOLIRIA VÁZQUEZ MARTÍNEZ

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al Centro de investigación en Química Aplicada y a su director el Dr. Juan Méndez Nonell, por la oportunidad de realizar mi trabajo de tesis en las instalaciones del centro.

A mis asesores el Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera y la M.C. Gladys de los Santos Villarreal, por su apoyo constante, atención y seguimiento a este trabajo, por compartir sus conocimientos y sus consejos conmigo. Agradezco a la vida por la oportunidad que me dio al trabajar con personas tan eficientes, dedicadas, respetuosas. Muchas Gracias.

A mis sinodales: Dra. José Román Torres Lubian, Dra. Ramón Enrique Díaz de León Gómez y la Dr. Aidé Sáenz Galindo, por dedicarme parte de su tiempo en la revisión del documento. Gracias por sus consejos, observaciones y sugerencias.

A todas las personas que contribuyeron en el análisis cromatográfico y espectroscópico durante la realización este trabajo:

A la L.C.Q. Julieta Sánchez Salazar por su apoyo en los análisis de cromatografía de gases y espectrometría de masas, y a la L.C.Q. Lourdes Guillen Cisneros por su ayuda en la caracterización por infrarrojo además de cromatografía de gases por headspace.

A los M.C. Pablo Acuña Vázquez, M.C. Hortensia Maldonado Textle y M.C. Silvia Torres Rincón por su colaboración en el análisis por GPC.

A la L.C.Q. Judith Cabello por su capacitación en la caracterización por RMN y al M.C. José Guadalupe Telles Padilla por su apoyo en la realización de los experimentos, por su apoyo y singular entusiasmo.

Lic. Nancy Guadalupe Espinoza Pinales y a C.P. Irma Imelda Vargas García por su disponibilidad en el área administrativa.

A todas las personas que trabajan en el laboratorio por brindarme su amistad y apoyo durante la realización de mi trabajo. En especial a Mildred, Geraldina y Marisol por su entusiasmo y compañerismo.

A todos mis amigos en especial a Ángeles, Chayito, Caro, Clara, Joaquín, María Elena y Cristina por su compañía, gran amistad y por los momentos que pasamos juntos. ¡Los aprecio mucho!

A mis padres:

María de Jesús Martínez y Francisco Javier Vázquez.

Myrna Vázquez Martínez y Manuel Zapata Pérez.

Gracias por el apoyo, confianza y amor que me han brindado en todo momento. *Por ser mi motivo para seguir adelante.*

Amis hermanos:

Hermínio, María Luisa, Mario Alberto, Javiera Sarahí.

Por estar a mi lado en ocasiones difíciles, por su colaboración.

Gracias por su Cariño.

Muchas Gracias.

ÍNDICE DE CONTENIDO.

	Pag.
<u>RESUMEN</u>	i
I <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
II <u>ANTECEDENTES</u>	3
2.1. <i>Azocompuestos</i>	3
2.1.1. Métodos de preparación de azo compuestos	4
2.1.1.1. Diazotación	4
2.1.1.2. Acoplamiento o Copulación	5
2.1.2. Isomerización	6
2.2. <i>Azopolímeros</i>	8
2.2.1 Propiedades derivadas de la isomerización en azopolímeros	9
2.2.1.1. Cristales líquidos a partir de azopolímeros por transiciones de fase inducidas fotoquímicamente	10
2.2.1.2. Propiedades de óptica no-lineal (NOL)	11
2.3. <i>Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP)</i>	13
2.3.1. Generalidades	13
2.3.2. Componentes de sistema ATRP	16
2.3.2.1. Monómeros	16
a) Estirenos	16
2.3.2.2. Catalizadores	17
2.3.2.3. Iniciadores	18
2.3.2.3. Importancia del iniciador	19
2.3.2.4. Peso molecular y polidispersidad	20
2.3.2.5. Ligantes	20
2.4. <i>Copolímeros en bloque</i>	22
2.4.1. Método de copolimerización en bloque	24
2.4.2. Métodos empleados para la síntesis de copolímeros fotocromáticos en bloque	27
2.5. <i>Modalidad AGET</i>	27

III	<u>DEFINICIÓN DEL PROBLEMA</u>	30
IV	<u>HIPOTESIS</u>	32
V	<u>OBJETIVO GENERAL</u>	33
VI	<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	34
	6.1. <i>Equipo analítico</i>	34
	6.2. <i>Solventes y reactivos</i>	35
	6.3. <i>Síntesis de monómeros</i>	37
	6.3.1. Síntesis de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato	37
	6.3.1.1. Obtención de 4-((4 nitrofenil)diazenil)fenol	37
	6.3.1.2. Obtención del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato	38
	6.3.2. Síntesis de 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato	39
	6.3.2.1. Preparación del nitrosobenceno	39
	6.3.2.2. Preparación de 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol	39
	6.3.2.3. Preparación de 4-(fenildiazenil)fenetilmecrilato	40
	6.4. <i>Preparación de copolímeros en bloque</i>	41
	6.4.1. Procedimiento general para la preparación de los polímeros	41
	6.4.2. Preparación de los macroniciadores por ATRP-AGET	41
	6.4.3. Preparación de los macroniciadores por ATRP	43
	6.4.3.1. Polimerización de St empleando el sistema	43
	Cu(I)Br/HMTETA en acetonitrilo	
	6.4.3.2. Polimerización de estireno empleando el sistema	43
	Cu(I)Br/HMTETA en acetonitrilo	
	6.4.3.3. Polimerización de estireno empleando el sistema	44
	Cu(I)Cl/HMTETA en acetonitrilo	
	6.4.4. Preparación de copolímeros en bloque con MMA	44
	6.4.4.1. Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br y PSt-Cl con	44
	MMA en MEK en presencia de Cu (II)	
	6.4.4.2. Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con MMA en	45
	MEK	
	6.4.5. Preparación de los macroniciadores por ATRP con sales de Cu (II)	45
	6.4.5.1. Polimerización de St por ATRP empleando el sistema	45
	CuCl(I)/CuBr(II)/HMTETA en MEK	
	6.4.6. Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con MMA en MEK	46
	6.4.7. Copolímeros en bloque con monómeros tipo Azo	46

6.4.7.1.	Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con 4- (fenildiazenil)fenetil metacrilato en MEK a 85°C	46
6.4.7.2.	Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con 4- (fenildiazenil)fenetil metacrilato a 85°C	46
6.4.8.	Homopolimerizaciones de monómeros tipo Azo	47
6.4.8.1.	Homopolimerización de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil	47
6.4.8.2.	Homopolimerización de 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato	47
VII	<u>RESULTADOS Y DISCUSION</u>	48
7.1.	<i>Síntesis de Azo monómeros</i>	49
7.1.1.	Síntesis de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato	50
7.1.2.	Síntesis de 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato	59
7.2.	<i>Desarrollo de los métodos de preparación de los copolímeros en bloque.</i>	68
7.2.1.	Homopolimerización de St vía ATRP-AGET	69
	a) Importancia del ligante	69
	b) Efecto de la concentración de Sn (II)	75
7.2.2.	Preparación de los macroniciadores por ATRP	78
	a) Polimerización de St empleando el sistema Cu (I)/HMTETA en acetónitrilo	78
	b) Comparación de las técnicas de polimerización ATRP-AGET y ATRP clásica	80
	c) Funcionalidad de los sistemas catalíticos mediante ATRP-AGET y ATRP clásica	82
7.2.3.	Polimerización de estireno empleando los sistemas Cu(I)Br/HMTETA y Cu(I)Cl/HMTETA en acetónitrilo	84
7.2.4.	Preparación de copolímeros en bloque con MMA	86
	a) Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br y PSt-Cl con MMA en MEK en presencia de Cu (II)	86
	b) Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con MMA en MEK	90
7.3.	<i>Copolimerización con los monómeros tipo Azo</i>	94
	a) Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con 4-((4- nitrofenil)diazenil)fenilmetacrilato en MEK a 85°C	94
VIII	<u>CONCLUSIONES</u>	103
IX	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	105
X	<u>ANEXO (Índice de Figuras y Tablas)</u>	108

RESUMEN.

Este trabajo de investigación describe la preparación de copolímeros en bloque por ATRP, en los cuales uno de los bloques está formado por azo compuestos, que imparten al material polimérico nuevas propiedades (isomerización cis-trans) para su posible aplicación en dispositivos ópticos. Considerando que existen pocos reportes en los que se describe la preparación de este tipo de materiales, es decir, copolímeros en bloque del tipo azo compuesto, en primera instancia, se desarrolló la obtención de un macroiniciador de poliestireno sintetizado por la misma técnica (ATRP) que posteriormente fue utilizado para su copolimerización con un monómero del tipo azo compuesto.

El desarrollo experimental se divide en 3 etapas principales. La primera de ellas consistió en sintetizar los monómeros 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato (Azo 1) y 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato (Azo 2) empleando básicamente las reacciones de diazotización y copulación. Este proceso permitió la obtención de moléculas que en su estructura contienen la fracción $-N=N-$, la cual es la responsable de inducir las propiedades ópticas deseadas en estos materiales. Además, dado que los azo compuestos sintetizados fueron empleados para la preparación de polímeros, fue necesario introducir en su estructura química una fracción polimerizable, así, fueron funcionalizados con una porción acrílica. La caracterización de estas moléculas se realizó empleando diversas técnicas espectroscópicas, tales como IR, MS y RMN de 1H y ^{13}C .

Posteriormente, la segunda etapa de la investigación consistió en preparar los macroiniciadores de poliestireno por ATRP, para lo cual fue necesario encontrar las condiciones óptimas de reacción que den lugar al material con las características específicas

que se deseaba obtener. Dentro de estas características importantes destacan, el peso molecular controlado, la estrecha polidispersidad y principalmente, el grado de funcionalización. Este último parámetro es por demás importante dado que es quien define el éxito de la siguiente y última etapa, los copolímeros en bloque. El peso molecular y polidispersidad de los macroiniciadores fue determinado por GPC, mientras que la cantidad de cadenas poliestirénicas que conservan la funcionalidad C-Br al extremo fue determinada por ^1H RMN. Los macroiniciadores fueron obtenidos en un rango de peso molecular de 8,000 a 12,000 g/mol con polidispersidades menores a 1.5, lo que indica una polimerización radicalica controlada.

Por último, durante la tercera etapa se trabajó con la preparación de los copolímeros en bloque. Empleando dos macroiniciadores de poliestireno (M_n : 10,869g/mol y 12,2279 g/mol con IPD de 1.379, 1.438 respectivamente) y los azo monómeros previamente sintetizados se procedió a diseñar un esquema bajo las condiciones de ATRP para obtener los copolímeros. El análisis por ^1H -RMN del material obtenidos muestra una composición del 11.59 % para el monomero azo 2 y el 88.40 % para el macroiniciador de estireno. Por espectroscopia UV-vis se observa una banda de absorción en la región del visible en 430 nm correspondiente al estado excitado del copolímero obtenido luego de irradiar durante algunos segundos una solución en THF del copolímero fotoactivo. Por otra parte, el copolímero fue también analizado por GPC encontrándose que el M_n se incrementa muy lentamente a medida que transcurre la reacción. Sin embargo se observa el comportamiento de una polimerización radicalica controlada.

I. INTRODUCCIÓN.

En los últimos años, los polímeros que en su estructura contienen grupos cromóforos (azobencenos) han atraído la atención debido a sus interesantes propiedades relacionadas con la fotoisomerización reversible, entre los isómeros cis y trans del cromóforo.^{1(a)} Dentro de la familia de los azopolímeros se pueden incluir a los polímeros amorfos,¹ polímeros del tipo cristales líquidos,² copolímeros en bloque³ y dendrímeros, todos ellos conteniendo el grupo azo en su estructura.⁴ Estos materiales han sido usados en diversas aplicaciones, incluyendo nuevos switches ópticos,⁵ materiales con óptica no lineal⁶ y en la preparación de hologramas.^{1(c), 7}

La Polimerización Radicállica por Transferencia de Átomo (ATRP),⁸ es uno de los sistemas que sigue un comportamiento viviente/controlado dentro de las polimerizaciones radicállicas. Esta técnica, se ha utilizado como una poderosa herramienta para el diseño de estructuras poliméricas complejas bien definidas en las últimas décadas. El proceso de ATRP puede ser empleado con una amplia gama de monómeros funcionales y requiere de condiciones experimentales menos estrictas al compararla con otros procesos como por ejemplo las polimerizaciones iónicas.⁸ ATRP o una combinación de ATRP con otros métodos se ha utilizado para sintetizar polímeros y copolímeros que contienen azobencenos.^{2(b), 2(c), 3(a), 9} Zhao y colaboradores,^{3(a), 9(a), 9(b)} reportaron la preparación de una serie de copolímeros dibloque o tribloque del tipo cristales líquidos que contienen una molécula de azobenceno en un extremo de la cadena. Xi y colaboradores¹⁰ publicaron la copolimerización del 4-[N-etil-(2-metacrilóiloxietilamino)-4'-nitroazobenceno] con metacrilato de metilo utilizando poli(*p*-clorometil estireno) como iniciador multicéntrico por ATRP.

Tal y como es posible apreciar, existen pocos trabajos de investigación reportados relacionados con la obtención de copolímeros en bloque por una técnica controlada que en su estructura contengan un azocompuesto. Por tal motivo, resulta por demás interesante profundizar en el tema y preparar materiales que puedan ser utilizados en la fabricación de una serie de dispositivos con aplicaciones en diversas áreas de la óptica. Por ejemplo, en la fabricación de sensores que respondan frente al estímulo provocado por un cambio energético generando una modificación en la estructura química del material.

Con base a lo ya mencionado, este trabajo de investigación describe la preparación de copolímeros en bloque por ATRP, partiendo de un macroiniciador de poliestireno que reacciona de manera controlada con el monómero 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato sintetizado como parte de la etapa experimental de la investigación.

II. ANTECEDENTES.

Los compuestos fotoactivos orgánicos han generado mucho interés, debido a sus numerosas aplicaciones en dispositivos ópticos tales como filtros de transmisión variable, interruptores moleculares fotorregulados, etc.¹¹ Una de las razones por las que los compuestos fotocromáticos son considerados muy atractivos, es porque además de promover cambios en el espectro de absorción, ocasionados por su interacción con la radiación electromagnética, también se provocan otros eventos como fluorescencia, cambios en el índice de refracción además de propiedades de óptica no lineal. Existen diversas familias de compuestos fotocromáticos orgánicos como los derivados de estilbenos, azo compuestos, fulguros y espiro compuestos.¹²

Este trabajo se centra en los azo compuestos ya que desde su descubrimiento, una amplia variedad de propiedades han sido encontradas. Recientemente, un número importante de nuevas aplicaciones han sido desarrolladas, extendiendo su uso mucho más allá de los agentes colorantes. En conjunto con diferentes polímeros, más propiedades han sido estudiadas para aplicaciones prácticas. La combinación de muchas propiedades especiales de los azo polímeros ofrece la posibilidad para la multifuncionalización de los materiales y la posibilidad de su uso práctico en una gran cantidad de aplicaciones.

2.1. Azo compuestos

Son compuestos que se caracterizan por tener en su estructura el enlace $-N=N-$, los cuales están enlazados a átomos de carbono con hibridación sp^2 y cuya fórmula general es $Ar-N=N-Ar$. Una de sus principales propiedades es que absorben luz visible (400 a 700 nm) por lo que son intensamente coloreados: pueden ser amarillos, anaranjados, rojos, azules y

verdes, y depende de una estructura molecular bien definida.¹³ Se clasifican en: orgánicos, inorgánicos y órganometálicos. Entre los azo compuestos orgánicos, se encuentran diferentes tipos dependiendo de los grupos enlazados por el grupo azo: compuestos azo alifáticos, aromáticos o mezcla de ambos.¹²

2.1.1. Métodos de preparación de azo compuestos

Entre los métodos para producir moléculas que contienen un grupo azo, destaca la copulación azo, es decir la reacción de compuesto diazo aromático o heteroaromático con un agente copulante. Este proceso, se lleva a cabo en dos etapas: Diazotación y Copulación,^{13, 14} las cuales se describen a continuación.

2.1.1.1. Diazotación

La diazotización de aminas primarias aromáticas y heteroaromáticas es la primera de dos etapas de reacción por la que prácticamente se preparan todos los compuestos azo. El procedimiento está en función del estado físico en el cual se utilizará el azo compuesto; en solución o en forma sólida. La primera variante es la más utilizada dado que las sales de diazonio por lo general no se aíslan, ya que la mayoría de ellas tienden a generar gases (N₂) al secarse los cuales pueden resultar explosivos. Normalmente, una solución acuosa de la amina es convertida en el ión diazonio a una temperatura cercana a 0°C por la acción del nitrito de sodio en presencia de un ácido mineral. El uso de al menos dos equivalentes (usualmente ≥ 2.5) de ácido mineral de acuerdo con la figura 2.1, es esencial para que la reacción ocurra.

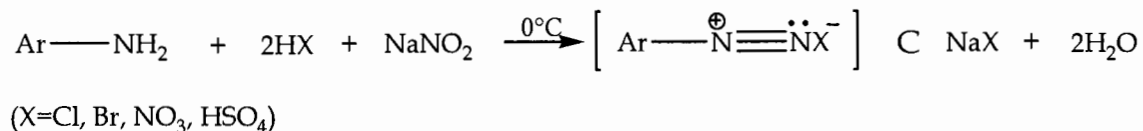


Figura 2.1. Reacción general de diazotación.

Cuando se realiza la diazotización de aminas débilmente básicas, es necesario asegurar una alta porción de iones hidrógeno, tal como se indica en la ecuación (figura 2.1), de tal manera que el equilibrio en la solución de ácido nitroso se desplace hacia la generación de una mayor cantidad de moléculas electrófilas.

2.1.1.2. Acoplamiento o Copulación

Bajo condiciones adecuadas, las sales de diazonio reaccionan con compuestos aromáticos con anillos activados (como aminas y fenoles), figura 2.2, en donde el anillo aromático (Ar'H) que experimenta el ataque del ión diazonio debe de tener sustituyentes electrodonantes fuertes (--OH, --NR₂, --NHR, --NH₂).

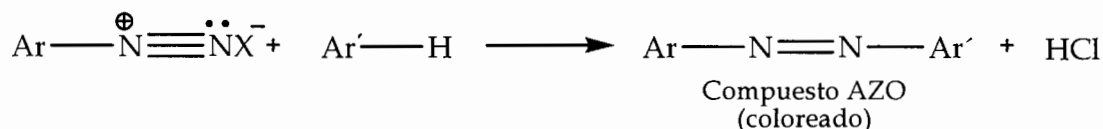


Figura 2.2. Reacción general de acoplación o copulación.

Usualmente, la sustitución ocurre en posición "para" con respecto al grupo activante. Para que esto se lleve a cabo y se logren buenos rendimientos, es muy importante que el medio de reacción utilizado en el acoplamiento se ajuste al grado exacto de acidez o alcalinidad necesario, lo cual se logra añadiendo cantidades apropiadas de hidróxidos o sales. La especie que actúa como electrófilo es el ión arildiazonio ArN₂⁺.

Cuando la copulación se realiza en presencia del ión hidróxido, este ión existe en equilibrio con un compuesto no ionizado (Ar-N=N-OH) y sales (Ar-N=N-ONa) derivadas de él. Así, la presencia de hidróxido no favorece la generación del agente electrófilo, por lo que el acoplamiento se ve favorecido únicamente cuando existe una baja concentración de ión hidróxido.

La copulación con fenoles se realiza en un medio moderadamente alcalino (pH<10), mientras que con aminas terciarias se hace en medio ligeramente ácido (pH 5-7). El fenol puede ser considerado como una molécula ácida, y en soluciones acuosas existe en equilibrio con el ión fenóxido, el cual es un fuerte electrodonador mucho más reactivo a la sustitución electrófila aromática que el fenol no ionizado, por lo que para el fenol una ligera basicidad en el medio, favorece el acoplamiento.

De la misma forma, un medio excesivamente ácido tiende a convertir a la amina en su correspondiente sal. El grupo amino es un fuerte donador de electrones y activa enormemente el anillo aromático, mientras que al estar presente el grupo NH_3^+ éste desactiva al anillo haciéndolo poco reactivo a las sustituciones electrófilas aromáticas. A mayor acidez, mayor proporción de amina que existe en forma de sal de amonio, disminuyendo así la velocidad del acoplamiento.

2.1.2. Isomerización

Los azobencenos y sus principales derivados se caracterizan por experimentar por efecto de la radiación UV o por calor, transformaciones reversibles entre sus dos isómeros geométricos. Bajo el efecto de la irradiación electromagnética es posible transformar el isómero más estable trans o “E” a la forma cis o “Z” menos estable. A través de la radiación UV se genera una especie fotoestacionaria de alta energía, en su estado no enlazado, en donde puede rotar libremente siendo capaz de formar el isómero “Z” (figura 2.3).^{12,15} Esta interconversión, es dependiente de la longitud de onda de la radiación y la temperatura.

Estudios previos han demostrado que la isomerización fotoinducida da lugar a un gran cambio estructural en la molécula como reflejo en el momento dipolar y cambio en la geometría. La distancia entre las posiciones 4 y 4' del azobenceno trans es 1nm, mientras que para el azobenceno cis es 0.56nm. El momento dipolar incrementa de 0.5 a 3.1 Deby del isómero trans al cis. Las moléculas azoaromáticas se caracterizan espectroscópicamente por las transiciones entre las bandas $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ en el espectro electrónico. Las diferencias entre los isómeros cis y trans son revelados por la λ_{max} de estas absorbancias. Por lo tanto, la isomerización cis-trans puede ser monitoreada por el cambio de intensidad de λ_{max} en el espectro electrónico.^{12, 15, 16}

El **mecanismo de isomerización** ha sido ampliamente investigado desde los años 50's. Primero se sugirió que la isomerización de los grupos aromáticos azo se lleva a cabo por rotación del enlace $\text{N}=\text{N}$. Un mecanismo alternativo fue propuesto después, donde la isomerización ocurre vía la inversión de uno o ambos nitrógenos por un estado de

transición hibridación sp -lineal en el cual se retiene el doble enlace. Cuando se lleva a cabo la isomerización de manera térmica, el mecanismo de inversión es quien está involucrado, mientras que ambos mecanismos son posibles en procesos de isomerización fotoquímica.^{15, 17}

Rau, clasifica los **azocompuestos** en tres categorías, basadas en el orden energético relativo de sus estados (n, π^*) y (π, π^*): moléculas de tipo azobenceno, moléculas de tipo

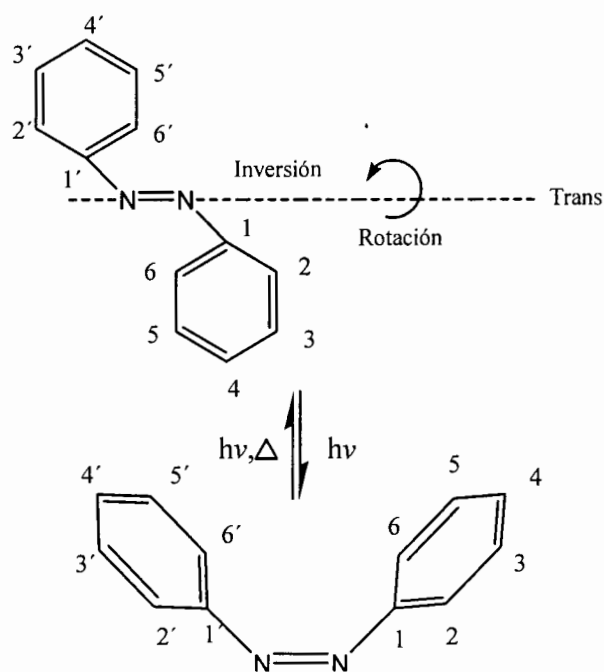


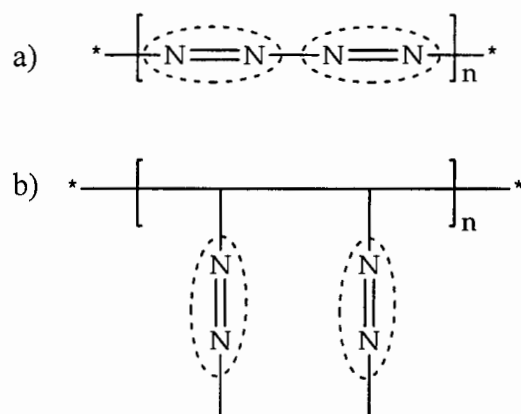
Figura 2. 3. Isomerización *trans-cis* de azobencenos.

aminobenceno y moléculas de tipo pseudo-estilbenos.¹² Las moléculas tipo azobenceno se caracterizan espectroscópicamente por una banda de baja intensidad $n-\pi^*$ en la región visible del espectro y una banda de alta intensidad $\pi-\pi^*$ en el UV. Con este tipo de moléculas, es posible aislar el isómero *cis* ya que la isomerización térmica *cis*-a-*trans* es relativamente baja. Las moléculas del tipo aminobenceno se caracterizan espectroscópicamente por una cerrada proximidad entre las bandas $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$, mientras que las moléculas tipo pseudo-estilbeno poseen una banda de gran longitud de onda $\pi-\pi^*$ y la transición entre los estados (n, π^*) y (π, π^*) requieren energía, en la misma magnitud que el estilbeno. La isomerización de moléculas del tipo aminobenceno y pseudo-estilbeno que contienen sustituyentes electronegativos regresan muy rápidamente (de orden de varios milisegundo) a su estado basal cuando el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente. Estas importantes diferencias en la cinética de isomerización térmica de *cis* a *trans* entre los diferentes grupos azo son críticas en la determinación de las propiedades de los compuestos azo incorporado a un polímero.

La incorporación en polímeros de moléculas fotocromáticas con características de azo compuestos, es muy atractiva por la posibilidad de crear nuevos materiales sensibles a la luz y dispositivos ópticos. Lo anterior debido a que las características de las pequeñas moléculas de azo compuestos pueden también conservarse a nivel macromolecular, lo que permite obtener materiales con propiedades especiales que están relacionados con la fotoisomerización reversible entre los isómeros trans y cis de la molécula.

2.2. Azopolímeros

Los azopolímeros son macromoléculas que tiene grupos azo $-N=N-$ dentro de la estructura del polímero. Según la posición del grupo $-N=N-$, estos pueden ser clasificados como azo polímeros de cadena principal y de cadena lateral (ver Figura 2.4).^{15, 16} Además de algunas otras funcionalidades de la cadena hidrocarbonada polimérica, los grupos aromáticos azo pueden estar presentes en polímeros tales como poliésteres, poliamidas, poliureas, polisilicones, policarbonatos, polifosfacenos, polisilanos, polisiloxanos, etc.



*Figura 2.4. Esquema general que muestra los tipos de azopolímeros.
 a) Azopolímeros de cadena principal b) Azopolímeros de cadena lateral.*

Los azopolímeros han atraído recientemente la atención debido a sus propiedades especiales y su potencial aplicación. Muchos estudios han sido realizados en lo que a la isomerización cis-trans de los grupos $-N=N-$ respecta y la isomerización de compuestos aromáticos azo en solución o en estado sólido ha sido revisados recientemente por Rau. Algunos derivados azobencenos han sido utilizados como dopantes para polímeros convencionales con la intención de preparar polímeros compositos y cambiar las

propiedades del polímero original. En este caso, los efectos son usualmente gobernados por la concentración del azo dopante y la compatibilidad de la mezcla. Por otra parte, también se ha visto incrementado el interés por azopolímeros en donde el grupo funcional azo se encuentra enlazado covalentemente dentro de los polímeros. La influencia de las propiedades de diversos polímeros azo, sobre el proceso de isomerización fotoquímica y térmica ha sido demostrada a través de estudios cinéticos y también mediante la evaluación de la velocidad de isomerización de los grupos azo conectados covalentemente a los polímeros.

Los azopolímeros también pueden comportarse como cristales líquidos,¹⁸ tener propiedades de óptica no-lineal¹⁹ y mostrar dicroísmo y birrefringencia inducida por luz. Los cambios conformacionales inducidos durante la isomerización fotoquímica trans-cis de los grupos azo y sus efectos sobre las propiedades del polímero en su forma sólida y en solución, fueron revisados en el año de 1989 por Kumar y Neckers.¹⁶

Paik y Morawetz y Eisenbach se han dado a la tarea de estudiar la cinética de la reacción de isomerización de un azobenceno y sus derivados poliméricos de cadena principal o lateral.^{17(a)} De estos estudios, realizados por espectroscopia UV-Vis, se ha logrado conocer un poco más sobre la isomerización cis-trans fotoinducida y la isomerización cis-trans térmica. Los estudios cinéticos de isomerización trans-cis de los grupos azos han provisto información sobre la estructura, morfología y movilidad segmental de algunos azo polímeros.^{16, 1(a)}

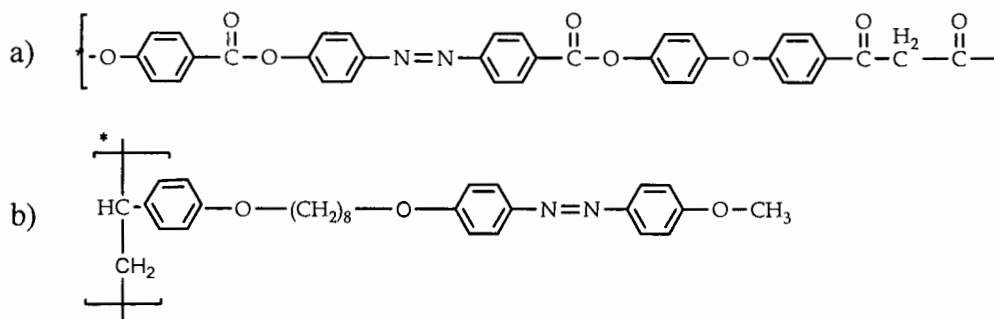
2.2.1. Propiedades derivadas de la isomerización en azopolímeros.

Recientemente se han incrementado los estudios relacionados con polímeros que contienen grupos azo aromáticos, debido a características como su color brillante y su alta estabilidad. La conjugación entre las propiedades de estos dos materiales (mecánicas, térmicas y su flamabilidad), abre la posibilidad para un sinfín de aplicaciones. Por otra parte, las reacciones de isomerización cis-trans van siempre acompañadas por cambios significantes en la fase, conformación y propiedades ópticas. La isomerización fotoinducida trans-cis de grupos azo da lugar a fotocromismo y dicroísmo óptico.

2.2.1.1. Cristales líquidos a partir de azopolímeros por transiciones de fase inducidas fotoquímicamente.

La cristalinidad líquida es una propiedad conocida de algunos azopolímeros. Los polímeros que se comportan como cristales líquidos (LC) representan una importante área de investigación por presentar anisotropía, además de sus propiedades mecánicas y eléctricas, lo que les ha permitido ser ampliamente analizados durante más de una década. Un polímero de tipo cristal líquido, generalmente requiere de grupos mesógenos rígidos y suficiente libertad conformacional para formar dominios altamente organizados. Los grupos aromáticos azo pueden ser usados para proveer unidades mesogénicas.

Los azopolímeros del tipo cristal líquido pueden ser preparados por dos caminos: en el primero de ellos, los grupos aromáticos azo se unen a la cadena polimérica principal utilizando grupos conector o espaciadores generando cristales líquidos con azopolímeros de cadena lateral. La cadena polimérica hidrocarbonada podría estar compuesta por simples hidrocarburos, ésteres, amidas, fosfazenos, etc. En la segunda ruta, los grupos aromáticos azo pueden estar enlazados a la cadena hidrocarbonada con espaciadores flexibles, tales como unidades metilénicas, por ejemplo, entre las unidades mesogénicas. Esto da polímeros del tipo cristal líquido de cadena principal, de acuerdo a la literatura, los más comunes son del tipo poliéster. En la figura 2.5, se muestran algunos ejemplos de ambos polímeros.



*Figura 2.5. Ejemplos de polímeros LC.
a) Polímero LC de cadena principal, b) Polímero LC de cadena lateral.*

Recientemente, se ha logrado preparar una gran variedad de azopolímeros LC con nuevas arquitecturas, en donde se combinan ambos tipos de polímeros de cadena principal y cadena lateral.²⁰ Este tipo de azopolímeros, pueden presentar mejores propiedades mecánicas y procesabilidad, además de resultar útiles en la fabricación de diversos dispositivos ópticos.

2.2.1.2. Propiedades de óptica no-lineal (NLO)

El primer descubrimiento de un fenómeno óptico no lineal tuvo lugar en 1691 cuando Franken observó la generación de una onda de frecuencia doble al hacer atravesar un cristal de cuarzo con un láser. A partir de ese momento, y a lo largo de esa década y de la siguiente se descubrieron un elevado número de efectos ópticos no lineales y de técnicas espectroscópicas para el estudio de estos fenómenos que impulsaron la investigación en esta área.

La actividad óptica no lineal se encontró en primer lugar en semiconductores y en cristales orgánicos e inorgánicos, como el LiNbO_3 , pero la aplicabilidad comercial de este tipo de materiales se encuentra muy limitada, ya que casi todos presentan bajas respuestas y son difíciles de incorporar a dispositivos microelectrónicos por su deficiente procesabilidad. Sin embargo a mediados de los años 80 los materiales orgánicos se revelaron como materiales apropiados para la obtención de altas y rápidas respuestas no lineales, siendo más fáciles de procesar e integrar en dispositivos ópticos.

Las propiedades de óptica no-lineal pueden ser alcanzadas solo en materiales que tengan por un lado un cambio en el momento dipolar muy grande (hiperpolarizabilidad) y de segundo orden, también a nivel molecular y por otro un ordenamiento en masa no centrosimétrico. Los sistemas poliméricos orientados proveen una atractiva posibilidad para propiedades NLO por su procesabilidad, buenas propiedades ópticas, amplia variedad y bajo costo.

Los materiales poliméricos de óptica no-lineal, pueden ser subdivididos en dos categorías en función del grupo cromóforo óptico no-lineal que posean. Es decir, si éste está enlazado

covalentemente al polímero o si está disuelto en la matriz polimérica. Los sistemas poliméricos huésped/anfitrión ópticos no lineales usualmente contienen bajas concentraciones de la molécula huésped debido a una limitada solubilidad y una baja estabilidad del mismo, lo cual ocurre por el cambio en la alineación de los azo compuestos en el polímero cuando su manipulación se realiza a altas temperaturas. Una manera de mejorar la solubilidad y estabilidad, consiste en unir covalentemente a especies NLO ópticamente activas a la cadena hidrocarbonada del polímero.

Los grupos azo aromáticos que forman parte de azopolímeros tanto de cadena principal ²¹, ^{19 (b)} como de cadena lateral ²², proveen una gran conjugación entre el grupo donador y el atractor, y ha resultado interesante sintetizar y analizar sus propiedades NLO desde el punto de vista científico. Existe reportada una gran variedad de polímeros, cuya cadena principal, puede ser del tipo poliéster, poliacrilatos, polifosfacenos, polisilanos, etc. ²³ En la Figura 2.6, se muestran dos ejemplos de estos polímeros.

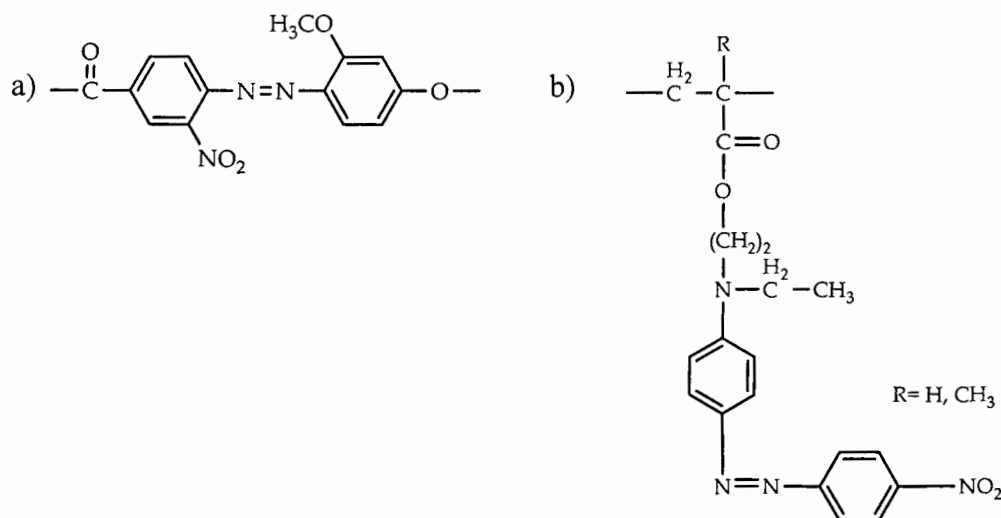


Figura 2.6. Azo polímeros NLO.

Una de las metodologías, mediante la cual es posible preparar tanto copolímeros como homopolímeros que contienen cadenas laterales y cadenas principales compuestas por azobencenos, es la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP). ^{3(a),9} Esta, es una de las técnicas mas utilizadas para la síntesis de macromoléculas funcionalizadas en donde es posible controlar en gran medida el peso molecular y su distribución de cadena la

cual afecta directamente las propiedades del polímero obtenido. A continuación se describen los aspectos generales, mecanismo y componentes de esta técnica.

2.3. Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP)

2.3.1. Generalidades

Aunque los polímeros preparados por reacciones radicálicas han encontrado desde su primera aparición una enorme cantidad de aplicaciones, su uso se ha visto limitado por la dificultad en controlar las reacciones de terminación entre radicales que ocurren en dichos procesos. Para eliminar ese inconveniente, se han desarrollado nuevas metodologías que permiten preparar productos de acoplamiento cruzado, sustitución y adición con altos rendimientos y sobre todo controlando las reacciones de terminación. Así, dada la necesidad de preparar diversos tipos de estructuras, que van desde polímeros simples de arquitectura controlada hasta copolímeros complejos con bloques bien definidos, estrellas, copolímeros tipo peine, etc., se desarrolló una técnica que permite preparar materiales con características similares a los obtenidos por los métodos iónicos pero de menor costo y con mayor flexibilidad en las condiciones de reacción. Este método se ha denominado “Polimerización Radicálica Viviente” (LRP por sus siglas en inglés), el cual ha desatado una gran cantidad de actividad científica en el área de la síntesis de polímeros en los últimos años ²⁴. Estos sistemas están basados en el efecto del radical persistente ²⁵ el cual reduce las concentraciones estacionarias de radicales reactivos, disminuyendo así la contribución de reacciones de terminación. ²⁶ Los radicales persistentes, son especies estables que pueden generarse a partir de especies organometálicas o algunos radicales orgánicos.

Uno de los sistemas de polimerización radicálica controlada más empleado, basado en el efecto del radical persistente, es la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP por sus siglas en inglés) por medio de metales de transición tales como Cu, Ni, Pd, Ru, Fe y otros. ATRP es una de las técnicas más versátiles dentro de los métodos

controlados de polimerización radicalica, cuyo nombre proviene de la etapa principal del mecanismo de reacción, en donde ocurre la transferencia de un átomo, misma que es la responsable del crecimiento homogéneo de las cadenas poliméricas. Esta metodología requiere del uso de un complejo integrado por un metal de transición y un ligante, un iniciador, en donde las condiciones de reacción tales como: disolvente, temperatura y relación molar, se establecen en función del tipo de monómero a polimerizar. De esta manera, es posible lograr que el peso molecular incremente de manera proporcional a la conversión y las polidispersidades obtenidas correspondan a las de un proceso viviente, es decir menores a 1.5.^{8(c), 27} La técnica ATRP puede ser usada para la polimerización de un gran número de monómeros, lográndose un buen control sobre la topología de las cadenas poliméricas, composiciones y funcionalidades.

El mecanismo general se observa en la figura 2.7, en donde se genera una especie propagante luego de un proceso óxido-reducción reversible promovido por un complejo metálico que experimenta la pérdida de un electrón con la subsecuente transferencia de un átomo de (pseudo)halógeno de la especie durmiente P_n-X hacia el complejo. Los radicales generados reaccionan con el monómero de manera similar a como sucede en un proceso radicalico tradicional²⁸ y la especie activa es capaz de reaccionar reversiblemente con los complejos metálicos oxidados.

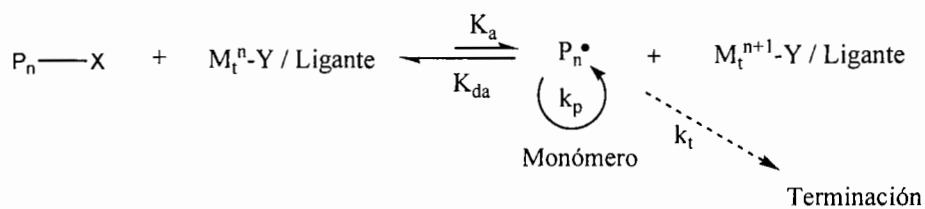


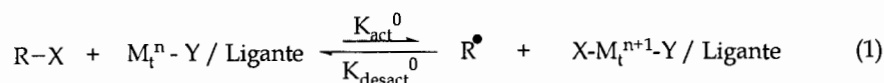
Figura 2.7. Esquema general de la polimerización ATRP.

El mecanismo ATRP^{24, 28} ocurre como una adición repetitiva de un monómero a radicales en crecimiento generado a partir de (pseudo) haluros alquil durmientes por un proceso redox reversible catalizado por compuestos de metal de transición.

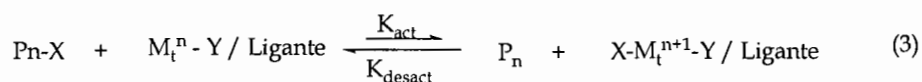
El control de la estructura molecular de los polímeros resultantes depende de la concentración estacionaria de radicales en crecimiento y las velocidades relativas de

propagación y desactivación. Si el proceso de desactivación es muy lento o no existe, ATRP comienza como una polimerización radicalica convencional iniciada por un proceso redox. Cuando la incorporación de las unidades monoméricas se da de manera secuencial, en cada etapa del proceso de activación, la polimerización estará bien controlada, por lo que puede ser considerada como una “inserción” que procede vía intermediarios radicalicos. Las etapas por las cuales se lleva a cabo el proceso ATRP, se muestran en la figura 2.8:

Iniciación



Propagación



Terminación

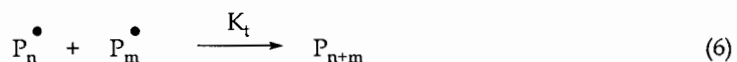
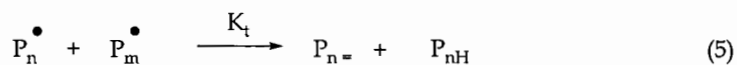


Figura 2.8. Mecanismo de reacción en ATRP.

El proceso de ATRP implica una iniciación por parte del haloalcano o iniciador (R-X) en reacción con el complejo del metal de transición (M_t^n) (1), el radical generado (R^\bullet) posteriormente reacciona con el monómero (M) (2), esta especie radicalica es capaz de reaccionar de nuevo con el complejo metálico que se encuentra en su estado de oxidación mas alto permitido ($X-M_t^{n+1}-Y$), en esta reacción hay una transferencia del átomo de halógeno hacia el radical que se propaga (P_n-X), desactivando esta especie, el complejo metálico regresa a su estado de oxidación mas bajo (M_t^n-Y) (3), esta reacción es reversible y puede generar de nuevo el radical propagante que puede interaccionar de nuevo con el monómero (4). Esta secuencia es finita y limitada a la cantidad disponible de monómero. El

proceso de terminación se puede dar en un caso ideal con la desactivación del radical, obteniendo el derivado halogenado funcionalizando en la posición omega. Procesos de terminación no deseados en ATRP son la desproporción ($P_n =$) (5) o por recombinación de radicales (P_{n+m}) (6).

2.3.2. Componentes de sistema ATRP

Como se mencionó en la figura 2.9, ATRP es un sistema multicomponente, y este incluye un monómero, un iniciador con un (pseudo) halógeno transferible y un catalizador (compuesto por un metal de transición y un ligante adecuado). Tanto las especies activantes como las desactivantes del sistema catalítico deben encontrarse presentes de manera simultánea. En algunas ocasiones, se requiere de un aditivo, además, es importante considerar algunos otros factores tales como: tipo de disolvente, temperatura, concentraciones y solubilidad de todos los componentes en la mezcla de reacción.

2.3.2.1. Monómeros

Una gran variedad de monómeros vinílicos han sido polimerizados satisfactoriamente por ATRP.²⁸ Familias tales como: estirenos, metacrilatos, metacrilamidas, dienos y acrilonitrilo, es decir, aquellos monómeros que contienen sustituyentes que le permiten a la molécula estabilizar el radical propagante, son candidatos aceptables para ser polimerizados por ATRP.

a) *Estirenos*

Este trabajo de investigación se centra en el estudio de la polimerización de estireno, la cual de acuerdo a la literatura, puede ser catalizada por cobre²⁹, hierro³⁰, rutenio³¹ y renio³², aunque la gran mayoría de los reportes se refieren al empleo de cobre como catalizador. Para este monómero pueden emplearse iniciadores como haluros bencílicos y arílicos, α -haloésteres funcionalizados, alcanos polihalogenados y algunos otros.

El tipo de ligantes y temperaturas de reacción para la preparación de poliestirenos por ATRP varían en función de las condiciones generales empleadas. En el caso de los ligantes, existen reportes con aminas aromáticas como la bipyridina³³ o alifáticas como la N, N, N',

N'', N''-pentametildietilentriamina (PMDETA)³⁴. Con respecto a las temperaturas, por lo regular el PS se prepara entre 80 y 100 °C. La polimerización puede ser realizada en masa o en solución, sin embargo, para este último caso, la estabilidad del grupo terminal haluro muestra una cierta dependencia con el disolvente, por lo que se recomienda utilizar disolventes no polares para estireno por ATRP.

2.3.2.2. Catalizadores

Quizá el componente más importante en un sistema ATRP es el catalizador, puesto que determina la posición del átomo que se transfiere y la dinámica de dicho intercambio entre las especies durmientes y activas.²⁸ Existen varios metales de transición capaces de formar complejos con ligantes y útiles como sistemas catalíticos en ATRP, dentro de los cuales destacan: cobre, fierro, molibdeno, manganeso, rutenio, cobalto, níquel y paladio.

Los principales reportes están descritos principalmente con cobre y rutenio, sin embargo este trabajo se centra en el empleo de cobre, por lo que a continuación se describen los aspectos más relevantes de éste metal de transición.

Los sistemas catalíticos para ATRP con base en el cobre son bastante utilizados por su versatilidad y costo. La gran mayoría de las publicaciones relacionadas a estudios en ATRP emplean sistemas basados en cobre.³⁵ Los primeros reportes aparecieron en el año de 1995³⁶ en donde los haluros cuprosos en presencia de 3 equivalentes de bipyridina se emplearon como catalizadores. Así se sintetizaron polímeros del tipo PS, PMMA y PMA con un incremento lineal entre la conversión y el peso molecular y polidispersidades entre 1.2 y 1.5. Con base en las observaciones experimentales, se propuso que la polimerización procede vía radicales libres.³⁷

Dentro de los ligantes más comunes para el cobre, destacan los polidentados como la fenantrolina y sus derivados,³⁸ las piridinas³⁹ y piridinimas sustituidas.⁴⁰ Algunas aminas alifáticas lineales⁴¹ o ramificadas⁴² también han sido utilizadas, las cuales reducen en gran medida el costo del sistema catalítico al mismo tiempo que proveen un buen control en la reacción.

2.3.2.3. Iniciadores

En este proceso, el iniciador participa de manera importante, ya que es quien determina la cantidad de cadenas en crecimiento, generalmente, se emplean haluros de alquilo. Para obtener polímeros bien definidos con distribuciones estrechas de pesos moleculares, el haluro debe migrar de manera rápida y selectiva de la cadena en crecimiento al complejo metálico. Por lo regular, los iniciadores que contienen Cl ó Br, dan los mejores resultados ⁴³. Una molécula que contiene un átomo de halógeno en posición α a un grupo carbonilo, arilo o alilo, puede funcionar como iniciador para ATRP. La iniciación, puede ser considerada como la etapa principal de la polimerización ATRP, ya que si este proceso es eficiente, significa que todas las moléculas de monómero tuvieron la posibilidad de iniciar su crecimiento al mismo tiempo, y bajo condiciones adecuadas de reacción, se pueden obtener cadenas con peso molecular homogéneo y bajos índices de polidispersidad.

La iniciación debe ser rápida y cuantitativa, por lo que debe realizarse una buena selección del grupo R unido directamente al átomo de halógeno (X). R puede ser un grupo alquilo, arilo ó bencilo. Dentro de los mejores iniciadores destacan el cloruro de sulfonilo ⁴⁴ y el 2-halopropionitrilo, ya que estos iniciadores poseen una constante de activación suficientemente alta para muchos de los sistemas catalíticos reportados en la literatura. Compuestos como alcanos halogenados ^{36(b)} (incluyendo a los polihalogenados como el CHCl_3 o CH_2Cl_2), haluros bencílicos, ^{45(a)} α -haloésteres, ^{45(b)} α -halocetonas, ^{45(c)} α -halonitrilos y haluros de sulfonilo, entre otros, también pueden ser utilizados en ATRP. En la Figura 2.9 se aprecian las estructuras de algunos de los iniciadores.

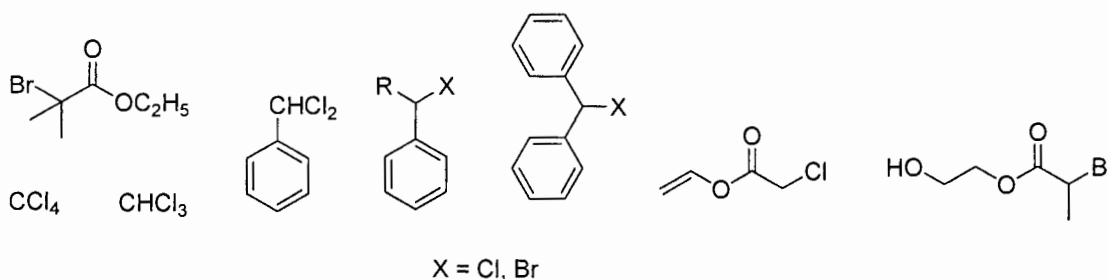


Figura 2.9. Iniciadores comunes para ATRP.

Cuando una macromolécula se encuentra funcionalizada en un extremo de la cadena con un halógeno y éste reacciona con un complejo de metal de transición, se forma un macroiniciador, el cual puede ser empleado para sintetizar copolímeros en bloque o de injerto. Sin embargo, la eficiencia de la copolimerización en bloque o injerto puede ser baja si la constante de velocidad aparente de propagación es más pequeña que la subsecuente homopolimerización. Un dato importante de mencionar es el hecho de que los enlaces R-X no solo pueden romperse homolíticamente sino también de manera heterolíticamente.⁴⁶ El proceso, depende principalmente de la estructura del iniciador y el tipo de metal de transición empleado.

Matyjaszewski y colaboradores²⁸ mencionan que en ATRP, la etapa de iniciación puede ser tan rápida como la de propagación para asegurar una eficiente generación de cadenas de polímero. Por lo tanto, el enlace C-X debe de ser bastante débil para poder lograr así en la iniciación, una efectiva generación de radicales. La desactivación debe ser rápida para asegurar una alta concentración de especies durmientes y prevenir la terminación de cadenas radical-radical. Esto es principalmente gobernado por la energía de la disociación del enlace Cu(II)-X y la afinidad del radical hacia el átomo de halógeno.

2.3.2.3. Importancia del iniciador

Existen dos parámetros importantes con respecto a la etapa de iniciación que deben considerarse al momento de diseñar un sistema ATRP:

- 1) La iniciación debe ser rápida en comparación con la propagación.
- 2) La probabilidad de que ocurran reacciones secundarias debe minimizarse.

El factor principal que determina el valor de las diferentes constantes de velocidad es la constante equilibrio y no tanto la constante de velocidad absoluta de adición, como ha sido reportado en procesos catiónicos.

2.3.2.4. Peso molecular y polidispersidad

En un sistema ATRP el peso molecular promedio de los polímeros puede ser determinado por la relación de monómero consumido y la cantidad empleada de iniciador ($DP_n = \Delta[M]/[I]_0$ en donde DP=grado de polimerización). Con esto, es posible obtener una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha ($1.0 < M_w/M_n < 1.5$). Además, un control preciso sobre la estructura del iniciador y del grupo terminal activo permite la síntesis de polímeros funcionalizados y copolímeros en bloque. La distribución de pesos moleculares o polidispersidad, es una medida de la distribución del largo de las cadenas. En una polimerización ATRP viviente, este valor M_w/M_n debe ser menor a 1.1, sin embargo, un valor incluso de 1.5 es bastante aceptable.

2.3.2.5. Ligantes

La función principal del ligante en ATRP es solubilizar la sal del metal de transición en el medio orgánico y ajustar el potencial redox y la halogenofiliidad del centro metálico formando un complejo que posee la reactividad apropiada para la transferencia del átomo. El ligante debe complejar fuertemente al metal de transición y permitir la expansión de la esfera de coordinación. Los ligantes que en su estructura contienen átomos de nitrógeno han sido muy utilizados en los sistemas catalíticos para ATRP con cobre y hierro.⁴⁷ Por otra parte, también se ha utilizado ligantes que contienen heteroátomos de azufre, oxígeno y fósforo sin embargo estos presentan algunas dificultades para formar complejos con metales, aunque su combinación en algunos sistemas puede resultar efectiva.

Como ligantes pueden emplearse moléculas multidentadas.⁴⁸ Los efectos estéricos y electrónicos de los ligantes son importantes; por ejemplo, la actividad catalítica puede verse disminuida cuando existe un impedimento estérico excesivo alrededor del centro metálico o el ligante posee sustituyentes que son electroattractores fuertes.

Las estructuras de algunos ligantes nitrogenados pueden observarse en la Figura 2.10.

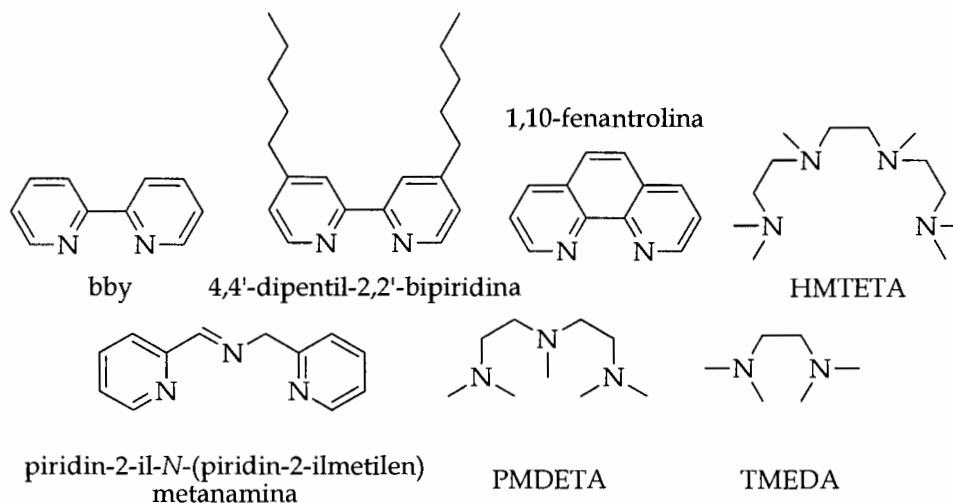


Figura 2.10. Ligantes nitrogenados para polimerizaciones ATRP basadas en cobre.

En algunas ocasiones, los ligandos pueden participar en reacciones secundarias cuando se utilizan concentraciones altas del sistema catalítico,²⁸ por tal motivo, es muy importante ajustar las condiciones de reacción de tal manera que se reduzcan al mínimo los productos no deseados. Existen otros tipos de ligandos como los fosforados que también han sido utilizados para complejar la mayoría de los metales de transición empleados en ATRP tales como: renio, rutenio, hierro, rodio, níquel y paladio, excepto al cobre.⁴⁹ La trifenilfosfina (PPh_3) es el ligante más frecuentemente utilizado y puede coordinar todos los metales de transición ya mencionados.

Otra familia de ligandos son los compuestos hidrocarbonados como el ciclopentadienilo, indenilo y el 4-isopropiltolueno, que también han sido empleados, principalmente en sistemas catalíticos basados en rutenio.⁵⁰ Existen algunos otros que contienen oxígeno como el fenol o algunos ácidos carboxílicos, que pueden incluso utilizarse.³³

Como se manifestó anteriormente el empleo del sistema catalítico ayuda a la obtención de polímeros funcionalizados, los cuales pueden ser aplicados en la preparación de copolímeros en bloque.

2.4. Copolímeros en bloque

En los últimos años, las técnicas de polimerización viviente, tales como la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), la polimerización mediada por nitroxidos (NMP) y la polimerización reversible por adición- fragmentación de transferencia de cadena (RAFT) han generado grandes expectativas para la obtención de copolímeros en bloque.

ATRP permite la obtención de copolímeros en bloque, especialmente de aquellos en donde la propagación cruzada es pobre o no muy favorecida. Esto se debe a que el intercambio de halógeno puede ser usado para incrementar la velocidad de propagación cruzada durante el proceso de propagación de las cadenas en crecimiento. Este proceso de activación/desactivación es reversible y rápido y el equilibrio es desplazado a favor de las especies durmientes. Así, la concentración de radicales es baja y con ello se reducen las reacciones de terminación.⁵¹

Los copolímeros en bloque generalmente son difíciles de preparar por polimerizaciones radicalicas convencionales, esto debido al bajo control sobre la funcionalidad, la existencia de reacciones laterales, y una propagación cruzada pobre. Para la obtención de copolímeros en bloque, se han empleado métodos de polimerización iónica en algunas ocasiones combinados con polimerización radicalica libre. Sin embargo, este proceso presenta desventajas por las condiciones requeridas para la síntesis, lo que limita el rango de monómeros y funcionalidad con la que pueden ser obtenidos.

En tiempos recientes, las técnicas de polimerización radicalica viviente controlada han permitido la síntesis de polímeros funcionalizados a través de un mecanismo radical que requiere condiciones menos estrictas que los métodos iónicos. En estos procesos, la funcionalidad es introducida en la cadena de polímero, los pesos moleculares pueden ser determinados por la concentración de iniciador y monómero, y las polidispersidades son generalmente angostas menores a 1.5.⁵²

Sin embargo, es necesario optimizar diferentes factores para que la polimerización sea realmente controlada. Para aumentar la eficiencia de reacciones en la preparación de copolimerización en bloques, una estrategia es incrementar la velocidad de iniciación relativa a la velocidad de propagación, lo cual se logra al emplear un concepto llamado “intercambio de halógeno”. En este proceso se emplea un bromuro de alquilo como iniciador en conjunto con cloruro de cobre, como sucede en la copolimerización en bloque de acrilatos por ATRP reportada por Devon A. Shipp y Matyjaszewski.⁵³ El resultado es que el grupo bromo inicial provee una rápida iniciación, pero después, el grupo terminal de la cadena en crecimiento es muy lábil. Entonces, la velocidad de iniciación se incrementa considerablemente con respecto a la velocidad de propagación, debido a una iniciación eficiente.

Esta técnica se basa en un ciclo de activación/desactivación de los radicales propagantes y en la existencia de una gran fracción de cadenas de polímeros durmientes reversibles.

Matyjaszewsky y colaboradores⁵⁴ fueron los primeros en reportar la polimerización de terbutilmetacrilato (t-BMA) por ATRP, utilizando el complejo CuCl/HMTETA como sistema catalítico y etil-2-bromoisobutirato (EBr-iB) como iniciador, a 90°C en solución de tolueno al 50% en volumen. En este experimento, la reacción se detuvo a los 30 min encontrándose un bajo peso molecular (M_w) y una polimerización no controlada, lo cual se explicó de acuerdo a la siguiente razón; el sistema de iniciación de ATRP requiere de dos importantes parámetros: primero, la iniciación debe ser rápida comparada con la propagación, y segundo, se debe minimizar la probabilidad de reacciones laterales.

La mezcla de sistemas de halógenos (R-Br/CuCl) se ha usado para incrementar la constante de velocidad de iniciación en ATRP. Este tipo de sistemas de halógeno dan como resultado una alta velocidad de iniciación, pero baja velocidad de propagación además de una rápida desactivación. Como consecuencia, la polimerización tiende a ser más controlada, aunque la baja iniciación afecta la polidispersidad y ésta a su vez es inversamente proporcional a la concentración de cobre II (ecuación 1) y a la velocidad de desactivación. En polimerizaciones radicálicas controladas llevadas a cabo con éxito, el equilibrio entre las

especies durmientes (haluros poliméricos) y las especies activas (radicales en crecimiento) ocurre rápidamente, por lo que la contribución de las reacciones de terminación es casi nula. La cantidad de radicales a bajas concentraciones y la ausencia de reacciones de terminación vía acoplamiento o desproporciónación están en función del rápido establecimiento de la siguiente desigualdad:

$$K_d[R\bullet][Cu(II)/L] \gg k_t[R\bullet]^2 \quad \text{ECUACIÓN 1}$$

Donde: K_d es la constante de desactivación, $[R\bullet]$ es la concentración de radicales propagantes, $[Cu(II)/L]$ es la concentración de cobre (II) y K_t es la constante de terminación. Si K_d o la concentración de $Cu(II)$ es baja también, el término $k_t[R\bullet]^2$ no puede eliminarse y las reacciones de terminación irreversibles serán significantes, dando como resultado una polimerización no controlada. Esto es posible porque al inicio de la polimerización la concentración del desactivador se acumula hasta que la velocidad de desactivación de los radicales por $Cu(II)/L$ es más rápida que la velocidad de consumo de radicales por acoplamiento o desproporciónación.

Cuando la iniciación es lenta y continua, la concentración de equilibrio del $Cu(II)$ puede ser alcanzada lentamente y como resultado la concentración de $k_t[R\bullet]^2$ llega a ser igual o más alta que $K_d[R\bullet][Cu(II)/L]$. Esto daría como resultado terminaciones significantes durante la polimerización.⁵⁴

2.4.1. Método de Copolimerización en bloque.

La obtención de copolímeros en bloque vía ATRP, se puede realizar a través de dos métodos:

- a) El primero consiste de la adición secuencial de un segundo monómero al medio de reacción cuando el primer monómero se ha consumido casi por completo.
- b) El segundo reside en la formación de un primer polímero con alta funcionalidad terminal, el cual posteriormente será utilizado como macroiniciador, en la segunda fase

de la polimerización, para la formación del segundo bloque, junto con un CuX. El macroiniciador es muy estable y puede ser aislado por largos periodos de tiempo.⁵⁵

Ambos métodos requieren que la polimerización del primer monómero no sea llevada a conversiones mayores al 90% debido a que la terminación bimolecular incrementa cuando la concentración del monómero disminuye. Esto puede generar pérdida de cadenas de polímero con grupos halógeno al final de la cadena y una correspondiente pérdida de la habilidad de propagarse cuando el segundo monómero sea adicionado. El producto final puede ser un copolímero en bloque (PoliA-b-PoliB) contaminado con el homopolímero PoliA. Por otra parte, cuando se emplea el método del macroiniciador la pérdida de la funcionalidad es minimizada por el ajuste en la cantidad y tipo de componentes en el sistema de reacción (activador, desactivador, ligante, disolvente, etc) y otras condiciones de reacción (concentración y temperatura) para minimizar la terminación normal. El método secuencial tiene la desventaja de que la propagación cuando se agrega el segundo monómero envuelve una mezcla del segundo monómero que no reacciona con el primer monómero, y el segundo bloque es un copolímero al azar.

En el método del macroiniciador se evita la contaminación del segundo bloque. En este método usualmente se detiene la conversión del primer monómero mucho antes del 90%, algunas veces a conversiones tan bajas como del 50%. Para llegar a conversiones más altas es necesario tener una alta concentración de desactivador presente para minimizar completamente las reacciones de terminación, sin embargo, esto resulta en muy bajas velocidades de polimerización. El aislamiento del macroiniciador a bajas conversiones permite el uso de bajas concentraciones de desactivador y rápidas velocidades de polimerización.

Recientemente se reportó un estudio de la evolución de funcionalidad terminal en las cadenas de poliestireno sintetizadas por ATRP,⁵⁶ en donde se observó que la terminación bimolecular y las reacciones de eliminación inducidas por el desactivador pueden reducir significativamente la cantidad de átomos de halógeno terminales durante la polimerización. Por lo tanto, además de la importante disminución del porcentaje de bromo terminal, las

reacciones de eliminación pueden tener un pequeño efecto sobre el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de los polímeros producidos. Esto se explica debido a que la funcionalidad disminuye linealmente con la conversión (mayores a 90% es decir tiempos muy largos de reacción) del monómero.

Existen diferentes factores que pueden afectar la funcionalización terminal de las cadenas, tales como: procesos de transferencia, terminación bimolecular, además de reacciones de eliminación inducida por el complejo desactivador de cobre (II). Una buena concordancia entre los pesos moleculares experimentales y teóricos indica que las cadenas de polímeros han sido iniciadas de manera cuantitativa por el haluro de alquilo y que la contribución de transferencia de cadena es nula. De este modo la pérdida de la funcionalidad no puede ser solamente atribuida a terminación bimolecular. De ser así, debido al efecto de radical persistente, un incremento en la concentración del desactivante y por consecuencia una disminución en la velocidad de polimerización podrían ser observadas.

En la síntesis de algunos copolímeros Matyjaszewsky y colaboradores ⁵¹ sintetizaron copolímeros tribloque del tipo ABA utilizando la técnica de intercambio de halógeno, con la cual se probó que la propagación cruzada entre el macroiniciador y el monómero resultó en copolímeros con un mejor control sobre el peso molecular y la polidispersidad. Ellos reportaron exitosamente la polimerización homogénea de vía ATRP mediada por Cu (CuCl/dNbpy) y heterogénea (CuCl/HMTETA) con un macroiniciador de alto peso molecular. También es importante mencionar que el uso de un sistema catalítico homogéneo acoplado con la técnica de intercambio de halógeno proporciona copolímeros en bloque con un alto y controlado peso molecular.

Tomando en cuenta las consideraciones mencionadas anteriormente es posible preparar copolímeros fotoactivos en bloque. Recientemente, el interés por este tipo de azopolímeros se ha visto incrementado por la posibilidad de obtener materiales con una amplia variedad de morfologías con tamaño nanométrico.

2.4.2. Métodos empleados para la síntesis de copolímeros fotocromáticos en bloque.

Entre los numerosos polímeros amorfos y LC azobencenos investigados, los copolímeros al azar son preparados con mayor frecuencia.⁵⁷ Sin embargo, hay pocos ejemplos de copolímeros en bloque que contienen moléculas de azobencenos⁴². Ober y colaboradores desarrollaron un copolímero en bloque LC azobenceno enlazando grupos mesogénicos azobencenos a un bloque de poliisopreno de un copolímero dibloque estireno-isopreno el cual fue preparado usando polimerización aniónica viviente. El grupo de trabajo de Finkelmann⁵⁸ reportó la síntesis de copolímeros de azobencenos dibloque y tribloque por polimerización aniónica. Tian y colaboradores^{57(a)} emplearon ATRP para preparar un copolímero dibloque anfifílico compuesto de un poli(etilenglicol) hidrofílico y un bloque de LC azobenceno (de baja concentración: 86%).

Sin embargo, existe otro método por el cual se puede sintetizar copolímeros puramente en bloque de una manera efectiva, Matyjaszewski y colaboradores^{59(b)}, reportaron esta técnica con la intención de disminuir la cantidad del metal cuando se emplea catálisis de cobre usando el proceso de ATRP. En seguida se describen las características generales de la modalidad Generador Activado por Transferencia de Electrón (AGET).

2.5. Modalidad AGET

En un sistema típico ATRP-AGET, el catalizador activo Cu (I)/Ligante está formado por la reacción de agentes reductores con un precursor estable oxidado Cu (II)/Lm (Lm = ligante) antes de la iniciación normal con el iniciador haluro de alquilo añadido (R-X). El proceso entonces sigue ATRP normal donde el complejo Cu (I) reacciona con la especie inactiva para generar un desactivante X-Cu (II)/Lm y un radical activo (R*)⁵⁹ (Figura 2.11).

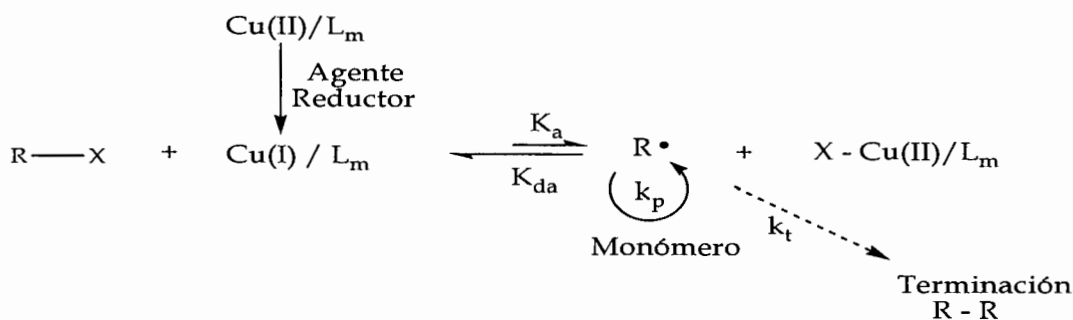


Figura 2.11. Esquema general de AGET-ATRP.

Entre los agentes reductores que más se utilizan para esta modalidad destacan: ácido ascórbico, glucosa, 2-etilhexanoato de estaño (II), fenoles, etc. Por otro lado, existen una infinidad de combinaciones metal/ligante que han sido investigadas, en ATRP normal, incluyendo sistemas basados en Pd, Ni, Ru y Fe, sin embargo en ATRP-AGET el catalizador Cu ha sido el más reportado.

Por lo tanto, esta modificación al método de ATRP, mantiene las mismas características de un proceso controlado, conserva un alto porcentaje de funcionalidad, baja polidispersidad (menor a 1.2), todo esto empleando concentraciones hasta de 50 ppm de Cu. Matyjaszewski se basó en que se puede reducir la cantidad absoluta de Cu en una reacción de ATRP, sin que afecte la velocidad de polimerización, la cual es gobernada por la relación de concentración de Cu (I) a Cu(II) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R_p = k_p[M][P^*] = k_p[M] K_{ATRP}[R-X](\text{Cu}^I/\text{L})/[\text{Cu}^{II}\text{X}/\text{L}] \quad \text{ECUACION 2}$$

En donde k_p es la constante de propagación, K_{ATRP} es la relación entre la constante de activación con respecto a la constante de desactivación, (k_a/k_d en la ecuación 2).

Este mismo autor sugiere que durante el transcurso del proceso de polimerización se presentan reacciones de terminación en pequeñas cantidades, por lo que se acumula la especie metálica en su más alto grado de oxidación (Cu (II)) en forma de radical

persistente. Es importante mencionar que en un proceso normal de polimerización, se obtiene hasta un 10% de reacciones de terminación, por lo que esta observación sugiere que en sistemas en donde se diseñó una reacción para un 100% de conversión se tendrá un exceso de compuestos de Cu (II), por lo que la velocidad de polimerización se verá reducida. Sin embargo, la velocidad de polimerización depende exclusivamente de la relación de ambas especies (Cu (I)/Cu (II)) por lo que el control no se ve alterado por la cantidad inicial de Cu (I). Esta observación permite reducir la cantidad inicial de Cu (I) y por consecuencia abaratar costos de proceso, lo que potencializa enormemente la versatilidad de sus probables aplicaciones.

Debido a esto las ventajas de ATRP-AGET son variadas, entre las cuales destacan: su fácil preparación, almacenamiento y manipulación del catalizador ATRP, mejor control sobre la polimerización y síntesis de copolímeros en bloque puros, así como la tolerancia a las trazas de oxígeno durante la manipulación.

De acuerdo a lo anterior, en el presente trabajo de investigación se propone la preparación de materiales fotoactivos en donde uno de los bloques es el polímero del compuesto fotoactivo y el segundo bloque es un polímero que posee un índice de refracción adecuado o funcional.

III. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.

Los polímeros que contienen moléculas del tipo azo en su estructura constituyen materiales muy útiles por su potencial aplicación en la fabricación de dispositivos ópticos. La isomerización trans-cis de un cromóforo del tipo azo compuesto y la posibilidad de que durante esa transición (al momento de la irradiación) ocurra una orientación de sus grupos funcionales con respecto a la luz polarizada abre un amplio panorama para sus probables aplicaciones.

Aunque se ha estudiado una buena cantidad tanto de polímeros amorfos como cristalinos que en su estructura contienen azo compuestos, la información disponible en la literatura, relacionada a la preparación de copolímeros en bloque es bastante limitada. Por tal motivo, al ser ATRP una técnica versátil que puede utilizarse con una amplia variedad de monómeros y que permite construir polímeros con estructura definida de una manera controlada, en condiciones suaves de reacción, representa también en este caso una alternativa a la preparación de copolímeros en bloque coloreados.

Debido al interés generado entre la comunidad científica por los copolímeros en bloque que muestran separación de fase inducida por microdominios, surgió la idea de profundizar en el tema y sintetizar materiales en los que se pueda observar este comportamiento. Es decir, un copolímero en bloque preparado por una técnica de polimerización controlada que en su cadena principal contenga microdominios inductores de separación de fases al momento de ser expuestos a un estímulo energético tal como la radiación ultravioleta o visible.

Además, el proceso de isomerización de un azo polímero puede influir en la morfología de los materiales, dando lugar a nanoestructuras de autoensamblaje. Dentro de las morfologías o arquitecturas más probables que de estos materiales pueden obtenerse destacan las esferas, lamelas, cilindros, etc.

Este trabajo de investigación, plantea la síntesis de copolímeros en bloque por ATRP obtenidos a partir de un macroiniciador de poliestireno y un monómero del tipo azo compuesto.

Dado que la propiedad más importante de los azo compuestos es la propiedad de auto-orientarse por efecto de la luz, se propone el estudio de dos azo monómeros con distintas características estructurales que serán copolimerizados con poliestireno. La diferencia entre estos dos compuestos radica en la presencia de un grupo nitro en uno de ellos (Azo 1) y el otro consta de un espaciador, de dos metilenos, entre el fenilo y el grupo acrilato (Azo 2). Cabe mencionar, que si bien, uno de los monómeros utilizados se encuentra ya reportado en la literatura, para el otro azo compuesto propuesto fue necesario determinar una ruta sintética que permita obtenerlo con buen rendimiento y pureza (Azo 2).

El macroiniciador de poliestireno sintetizado por ATRP y que conserva un alto porcentaje de funcionalización al extremo de la cadena, fue seleccionado por permitir facilitar el análisis de los materiales por GPC. Lo anterior, debido a que los estándares existentes en el Centro, para el cálculo de peso molecular de polímeros son de poliestireno, lo que permite obtener lecturas más confiables para materiales nuevos como los propuestos en esta investigación.

IV. HIPOTESIS.

“Siguiendo el esquema de un proceso de polimerización viviente como lo es la Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP), es posible obtener copolímeros en bloque con propiedades fotoactivas, a partir de macroiniciadores de estireno altamente funcionalizados que reaccionan con monómeros tipo azo. Estos materiales podrán potencialmente, ser empleados en la elaboración de dispositivos ópticos y fotoactivos”

V. OBJETIVO.

Objetivo Principal

Sintetizar monómeros del tipo azo compuesto, **4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato (Azo 1)** y **4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato (Azo 2)**, y utilizarlos en la preparación de copolímeros en bloque fotoactivos empleando la técnica ATRP a partir de un macroiniciador de poliestireno de estructura controlada.

Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar monómeros del tipo azo compuestos (Azo 1 y Azo 2), que en su estructura contengan una fracción susceptible de experimentar una reacción de polimerización. Estos monómeros difieren principalmente en la presencia en uno de ellos de un grupo nitro.
- Estudiar los sistemas catalíticos basados en Cu (I) y diversos ligantes nitrogenados (HMTETA, PMDETA y Bipy) para las reacciones de homopolimerización de estireno vía ATRP con el fin de obtener macroiniciadores que subsecuentemente serán utilizados en la preparación de copolímeros en bloque con monómeros fotocromáticos.
- Estudiar los sistemas catalíticos basados en Cu (I) y Cu (II) para las reacciones de copolimerización del macroiniciador de estireno con el monómero fotocromático vía ATRP, para lograr el control de dichas polimerizaciones.

VI. PARTE EXPERIMENTAL.

6.1 Equipo Analítico

Resonancia Magnética Nuclear

FT-NMR, JEOL (300 MHz). Los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón (ppm), utilizando como referencia el tetrametilsilano (TMS).

Espectrofotómetro Infrarrojo

Espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna 550, provisto con un interferómetro de óptica de bromuro de potasio y que opera en un rango de 700 a 300 números de onda, con resolución de 4 cm^{-1} .

Cromatógrafo de Gases – Espectrómetro de Masas

Trace GC-Trace DSQ, Thermo Finnigan, equipado con un dispositivo de inserción directa, puede identificar fragmentos de compuestos de hasta 1024 unidades de masa.

Cromatografía por Permeación en Gel.

HP 1100 Series equipado con un detector de Índice de Refracción y uno Ultravioleta.

6.2. Solventes y Reactivos

Acetato de etilo (J.T.Baker 99.90%) Purificado por destilación simple.

Acetona (J.T. Baker 99.77%). Se destiló fraccionadamente, bajo atmosfera inerte, a 54°C.

Acido Acético (MERCK 100%).

Ácido Clorhídrico (J.T.Baker 37%).

Alumina neutra (Merck) malla 70-230, 0.063-0.200 mm.

4-Aminofenetil alcohol (Aldrich 98%).

Anilina (Aldrich 99%) Se destiló fraccionadamente en hidruro de calcio anhidro, bajo atmósfera inerte.

Bicarbonato de Sodio (Reactivos Analíticos Monterrey 90%).

2-Bromoisobutirato de etilo (Aldrich 98%). Se purificó por destilación fraccionada sobre cloruro de calcio anhidro.

Bromuro de Cobre I (Cu(I)Br Aldrich 98 %). Se purificó por tratamiento con ácido acético glacial en agitación durante 24 horas a atmósfera inerte, seguido de un proceso de desgasificación congelándolo en nitrógeno líquido. Posteriormente se filtró con ayuda de un filtro tipo Schlenck y se lavó sucesivamente con ácido acético glacial, etanol y éter etílico. Finalmente se dejó secando a 40°C durante 3 días a vacío de 2mmHg y se conservó en atmósfera inerte.

Bromuro de Cobre II (Aldrich 99.999% CuBr₂).

2-Butanona (Aldrich 99%) Se purificó por destilación fraccionada utilizando sulfato de magnesio como agente secante.

Cloroformo (J.T. Baker 99.99%). Se destiló fraccionadamente a presión atmosférica (60°C), seguido de un secado con pentóxido de fósforo y redestilado a presión atmosférica.

Cloruro de Cobre I (Cu (I) Cl Aldrich 99%) Se dejó en agitación con ácido acético glacial durante 24 horas en atmósfera inerte, posteriormente se filtró con ayuda de un filtro de vidrio sinterizado tipo Schlenck y se lavó sucesivamente con ácido acético glacial, etanol y éter etílico. Finalmente se dejó secando a 40°C durante 3 días a vacío de 2mmHg y se conservó en atmósfera inerte.

Cloruro de Metacrilato (Aldrich 90%). Purificado por destilación fraccionada a vacío sobre cloruro de calcio anhidro.

Cloruro de Metileno (J. T. Baker)

Estireno (Aldrich 99%). Se destiló con sodio metálico en atmósfera inerte y a vacío.

Etanol (J. T. Baker)

Fenol (Aldrich 99%)

1,1,4,7,10,10-Hexametiltriethylentetramina (Aldrich 97%)

Hexano (Grado reactivo Jalmek 98.5%). Se destiló a 65-78°C a presión atmosférica.

Hidróxido de Sodio (Sigma-Aldrich 97%)

Metacrilato de metilo (Aldrich 99%). Se destiló sobre sulfato de magnesio en atmósfera inerte y a vacío a 60-67°C y a presión reducida de 2 mmHg.

N,N,N',N,N''-Pentametildietilentriamina (Aldrich 99%)

N,N'-Dimetilaminopiridina (Aldrich 99%).

Nitrito de sodio (Reactivos Analíticos Monterrey 97%).

4-Nitroanilina (Sigma). Se mantuvo a reflujo en una solución de 50-50% de agua y etanol por 24 horas, se filtró y se secó a vacío durante otras 24 horas.

Oxona (Aldrich).

Tetrahidrofurano para HPLC (Sigma-Aldrich 99.9%)

Trietilamina (Sigma-Aldrich 99.9%).

6.3. Síntesis de monómeros.

En esta sección se describe de manera detallada la preparación de los monómeros tipo azo, que después reaccionaran con el macroiniciador correspondiente para dar lugar a copolímeros en bloque. La formación del grupo azo consta de dos etapas, en la primera se llevo acabo una reacción de diazotización y la segunda una de copulación. Para después funcionalizarlos con un grupo vinílico, mediante una esterificación.

6.3.1. Síntesis de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.

La preparación de este monómero está conformada por dos etapas principales cuyos procedimientos de reacción se describen a continuación:

6.3.1.1. Obtención de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol.

En un matraz erlenmeyer de 50mL se colocó una solución de 1mL de ácido sulfúrico concentrado en 10mL de agua. La solución se agitó al mismo tiempo que se agregaba 1g

(0.007241 moles) de p-nitroanilina. Esta mezcla se mantuvo a 5°C en un baño de hielo. Posteriormente, se vertió lentamente una solución de 0.5g (0.007246 moles) de nitrito de sodio en 2 mL de agua. Toda esta mezcla se trató de mantener a una temperatura inferior a 10°C. Por otro lado, se preparó una solución de 1g (0.01062 moles) de fenol en 10mL de hidróxido de sodio 2.5M enfriándola a 10°C y se vertió en el matraz erlenmeyer que contenía la sal de diazonio. Se continuó agitando durante algunos minutos y luego se acidificó la mezcla con ácido sulfúrico 1M, observándose un precipitado rojo el cual se filtró y lavó con agua para después secarlo al vacío (rendimiento: 90.84%, 1.6g, 0.006578 moles). La caracterización se realizó empleando las técnicas espectroscópicas comunes cuyos datos principales se indican a continuación:

IR (Pastilla de KBr): $\nu_{\text{O-H}}$ 3366.28 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1604.03 cm^{-1} , ν_{NO_2} 1585.16 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1505.50 cm^{-1} , $\delta_{\text{C=C}}$ 1459.47 cm^{-1} , $\delta_{\text{C=C}}$ 1335.56 cm^{-1} .

^1H -RMN (CDCl_3 , δ , ppm; J en Hz): 6.95 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}}$ 9.1), 7.95 (m, 4 H,), 8.35 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ 9.0)

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 116, 123.5, 124.8, 126, 147, 148.5, 156, 160.

6.3.1.2. *Obtención del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.*

En un matraz bola de tres bocas de 100mL, provisto de un agitador magnético y en atmósfera inerte, se agregaron 7g (0.02878 mol) de (Z)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol, 2.92mL (0.03021 mol) de cloruro de metacrilato, 8mL (0.05756 mol) de trietilamina y 50mL de acetona. Como catalizador se empleó N,N'-dimetilaminopiridina de la que se añadieron solo algunos cristales. La mezcla de reacción se mantuvo en reflujo durante 15 horas, monitoreándola por cromatografía en placa delgada hasta el consumo completo del azo compuesto. Después del tiempo transcurrido se filtró y lavó con acetona, se evaporó y disolvió en cloroformo. Se extrajo con HCl al 10% (3x). La purificación del compuesto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna empleando como fase móvil la mezcla de eluentes hexano: acetato de etilo 70:30. El rendimiento de reacción obtenido es de 89.5% (8.01848g, 0.02575 moles). Los datos espectroscópicos que evidencian la síntesis del compuesto se indican a continuación:

IR (Pastilla de KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1735.31 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1589.10 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1517.30 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 2000 a 1667 cm^{-1} .

^1H -RMN (CDCl_3 , δ , ppm; J en Hz): 2.1 (s, 3H), 5.85 (s, 1H), 6.4 (s, 1H), 7.35 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ 9.1), 8.05 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}}$ 8.5), 8.4 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ 8.8).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 10.85, 122.5, 123.5, 124.8, 128.1, 135.7 ppm, 148.9, 150, 154, 156, 166.

6.3.2. Síntesis de 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.

La preparación de este monómero consta de tres etapas las cuales se describen a detalle a continuación:

6.3.2.1. Preparación del nitrosobenceno.

En un matraz de tres bocas de 500mL, provisto de un agitador magnético y en atmósfera inerte, se colocaron 114.79g (0.1867 mol) de oxona en 400mL de agua y se dejó agitar por algunos minutos. Posteriormente se agregó una solución formada por 8.50mL (0.09336 mol) de anilina en 80mL de cloruro de metileno, la mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que el monitoreo por cromatografía en placa delgada indicó el consumo completo de los materiales iniciales (1.5h). Después de la separación de las fases, la fase acuosa fue extraída con cloruro de metileno (3x). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con HCl 1N (3x) y posteriormente con una solución saturada de bicarbonato de sodio (3x) para luego secarse sobre MgSO_4 . El rendimiento obtenido fue de 98.83% (9.7914g, 0.09141 moles).

6.3.2.2. Preparación de 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.

En un matraz erlenmeyer, una mezcla de aminofenetil alcohol (14.98g, 0.1092 mol) y nitrosobenceno (10g, 0.09336 mol) fue disuelta en etanol absoluto (100mL). La mezcla fue agitada al mismo tiempo que se añadieron lentamente 10mL de ácido acético glacial para luego calentarse a 70°C y mantenerse así durante dos horas. Después de enfriar la solución a temperatura ambiente, fue vertida en agua destilada (1L). El sólido fue filtrado y secado, se disolvió en cloroformo y se extrajo con una solución al 10% de bicarbonato ácido de

sodio. El rendimiento de reacción obtenido fue 50% (10.5627g, 0.04668 moles). La formación del azocompuesto esperado se confirmó mediante técnicas espectroscópicas. Los datos obtenidos para el espectro de protón se muestran a continuación:

IR (Pastilla de KBr). $\nu_{\text{O-H}}$ 3332.91 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C-H}}$ 3066.22 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 2936.31 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_2/\text{CH}_3}$ 2863.14 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C-(arom)}}$ 2000 cm^{-1} y 1667 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1602.17 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1524.50 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 2.95 (t, 2H $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 6.32), 3.9 (t, 2H $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 6.3), 7.35 (m, 2H), 7.5 (m, 3), 7.85 (m, 4H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3): 61.48, 69.27, 106.93, 118.80, 123.91, 126.56, 127.76, 129.64, 134.55, 156.63.

6.3.2.3. Preparación de 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.

En un matraz de tres bocas con un agitador magnético y en atmósfera inerte se agregaron 7g (0.0309356 mol) de 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol, 3.14 mL (0.03248 mol) de cloruro de metacrilato, 8.62 mL (0.6187 mol) de trietilamina, todo en 50 mL de acetona. Como catalizador se utilizó N,N'-dimetilaminopiridina. La mezcla se mantuvo en reflujo durante 15h. Una vez transcurrido el tiempo se filtró y lavó con acetona misma que fue evaporada. El producto se disolvió en cloroformo y se extrajo con HCl al 10% (3x) obteniéndose con un 98.83% de rendimiento (9g, 0.03057 moles). Al analizarse por RMN se localizaron las señales características de la molécula, aunque se observó la presencia de impurezas debidas a la presencia de materia prima aún sin reaccionar.

IR (Pastilla de KBr). $\nu_{\text{O-H}}$ 3332.91 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C-H}}$ 3063.56 y 2953.35 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C-(arom)}}$ 2000 y 1667 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1717.93 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1636.50 y 1601.57 cm^{-1} , δ_{CH_2} 1480.56 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-O-C}}$ 1159.22 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ , ppm; J en Hz): 1.95 (s, 3H), 3.08 (t, 2H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 6.6), 4.41 (t, 2H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 6.6), 5.5 (s, 1H), 6.1 (s, 1H), 7.4 (d, 2H $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 8.0), 7.5 (m, 3H), 7.9 (t, 4H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 8.5).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , ppm) 18.5, 25, 66, 123, 125, 129, 130, 131, 136, 142, 151, 152, 167.

El producto obtenido fue purificado por cromatografía en columna utilizando cloroformo como eluente. (Rendimiento: 87.77%, 7.9g, 0.02683 moles).

6.4. Preparación de Copolímeros en Bloque.

Antes de mostrar los diferentes experimentos que se realizaron cabe mencionar que, tanto en homopolímeros como en copolímeros, todos se sintetizaron básicamente bajo el mismo procedimiento. Por lo que a continuación se describirá de manera general:

6.4.1. Procedimiento General para la Preparación de los Polímeros.

En un matraz bola de 3 bocas o en un tubo Schlenck provisto de agitación magnética y previamente evacuado, se agregaron relaciones estequiométricas de los diferentes componentes de la polimerización (CuBr_2 , ligante, estireno o MMA, disolvente, 2-etilhexanoato de estaño (II), 2-bromoisobutirato de etilo (2-Br-IBE)). Esta solución madre se pasó, en proporciones iguales, a diferentes tubos de ignición, en atmósfera inerte, previamente pesados y provistos con un agitador y septa, los cuales fueron desgasificados mediante la técnica nitrógeno líquido-vacío. Una vez terminada la desgasificación los tubos se sellaron y se colocaron en un baño de aceite a determinada temperatura. Siguiendo una cinética de polimerización los tubos se retiraron del baño en intervalos de tiempo definidos en función del experimento. Se disolvieron en THF para ser purificados mediante una columna de alúmina. El producto recuperado se evaporó y se disolvió de nuevo en THF para precipitarse en metanol obteniéndose un polímero blanco. Mediante la técnica de GPC se determinaron los pesos moleculares y sus correspondientes índices de polidispersidad. Por ^1H RMN se detectaron las señales correspondientes a los grupos funcionales involucrados en la síntesis del polímero.

6.4.2. Preparación de los macroiniciadores por ATRP-AGET

Utilizando el procedimiento ya descrito se pesaron 0.2441g (0.001093 moles) de CuBr_2 , 0.2433-0.3605g (0.001639 moles) del ligante y 11.3795g (12.5049ml, 0.1093 moles) de estireno destilado utilizando acetonitrilo como solvente. Luego de 30 min de reacción, se adicionaron al sistema 1.2623g (0.003279 moles) de 2-etilhexanoato de estaño (II) y 0.2132g (0.001093 moles) de 2-bromoisobutirato de etilo (2-Br-IBE). El valor de conversión

fue determinado considerando la relación entre el peso inicial de monómero y el peso del polímero obtenido. Nota: Cabe mencionar que esta polimerización se realizó con tres diferentes ligantes (PMDETA, HMTETA y Bipy), cada uno empleado por separado, en la siguiente relación molar: St/CuBr₂/2-EHSn(II)/Ligante /2-Br-IBE (100:1:3:1.5:1), Tabla 6.1:

Tabla 6.1.- Polimerización vía ATRP-AGET de St iniciada por etil 2-bromopropionato y ligantes a 110°C.

Exp	Relación M/I	Tiempo (min)	Conv %	Mn _{GPC} (g/mol)	IPD	Ligante
1	100/1	120	32.82	25517	1.698	HMTETA
2	100/1	240	52.22	14125	2.549	HMTETA
3	100/1	360	55.40	15708	2.468	HMTETA
4	100/1	480	57.80	16191	2.739	HMTETA
1	100/1	120	40.43	11998	2.622	PMDETA
2	100/1	240	47.55	16065	2.89	PMDETA
3	100/1	360	51.86	16470	2.765	PMDETA
4	100/1	480	53.73	17542	2.813	PMDETA
5	100/1	600	58.80	19089	2.997	PMDETA
1	100/1	120	32.13	11237	2.438	Bipy
2	100/1	240	32.28	11528	2.598	Bipy
3	100/1	360	39.74	12013	2.484	Bipy
4	100/1	480	39.93	11718	2.573	Bipy
5	100/1	600	60.04	13994	2.841	Bipy

Se preparó otro macroiniciador, empleando exactamente el mismo procedimiento, sin embargo la relación molar cambió a: St/CuBr₂/2-EHSn(II)/Ligante /2-Br-IBE (100:1:0.5:1.5:1) esto se muestra en la tabla 6.2: por lo que las cantidades añadidas fueron: 0.3425 g (0.001536 moles) de CuBr₂, 0.5299 g (0.002304 moles) del HMTETA, 15.99 g (17.5714ml, 0.1536 moles) de estireno destilado, 0.3175g (0.000768 moles) de 2-etilhexanoato de estaño (II) y 0.2977g (0.001536 moles) de 2-Bromoisobutirato de etilo (2-Br-IBE).

Tabla 6.2.-Condiciones de la polimerización vía ATRP-AGET de St disminuyendo la cantidad de Sn.

Exp	Relación M/I	Tiempo (min)	Conv (%)	Mn _{GPC} (g/mol)	IPD	Ligante
1	100/1	120	54.035	14311	1.462	HMTETA
2	100/1	240	69.018	25132	2.08	HMTETA
3	100/1	360	60.845	21953	2.306	HMTETA
4	100/1	480	65.118	24345	2.326	HMTETA
5	100/1	600	74.023	20273	2.686	HMTETA

6.4.3. Preparación de los macroiniciadores por ATRP

6.4.3.1. Polimerización de St empleando el sistema Cu(I)Br/HMTETA en acetonitrilo

Se colocaron 0.1220g (0.0008505 moles) de CuBr, 6 mL de acetonitrilo y se dejó agitar por algunos minutos, después se pesaron 0.2939g (0.001275 moles) de HMTETA y se agregaron al sistema de reacción para formar el complejo correspondiente. Luego de 30min de reacción, se añadieron 8.854g (9.7296ml, 0.08505 moles) de St al matraz. Por último, se adicionaron 0.1659g (0.0008505 moles) de 2-Br-IBE. A una temperatura de 110°C y siguiendo una cinética de polimerización a intervalos de 120min.

6.4.3.2. Polimerización de estireno empleando el sistema Cu(I)Br/HMTETA en acetonitrilo.

En un tubo Schlenck se colocaron 0.1401g (0.0009766 moles) de CuBr. Luego, se adicionaron 7 mL de acetonitrilo y se dejó agitar por algunos minutos, después se agregaron 0.3358g (0.001457 moles) de HMTETA, al sistema de reacción para formar el complejo correspondiente. Luego de 30min de reacción, se añadieron 10.2203 g (11.2310ml, 0.09817 moles) de St al matraz. Posteriormente y por último se pesaron 0.1905g (0.0009766 moles) de 2-Br-IBE de etilo y se adicionaron al sistema. A 110°C y en intervalos de 120min.

6.4.3.3. Polimerización de estireno empleando el sistema Cu(I)Cl/HMTETA en acetonitrilo.

Se colocaron 0.0926 g (0.0009354 moles) de CuCl. Luego, se adicionaron 7 mL de acetonitrilo, después se agregaron 0.3292 g (0.001428 moles) de HMTETA, y, después de 30min de reacción, se añadieron 9.7667 g (10.7326ml, 0.09382 moles) de estireno. Posteriormente y por último se pesaron 0.1824g (0.0009354 moles) de 2-Br-IBE y se adicionaron al sistema. En la tabla 6.3 se resumen los macroiniciadores realizados con dos tipos de catalizadores.

Tabla 6.3.- Experimentos realizados con CuCl y CuBr.

Exp	Relación M/I	Tiempo (min)	Conv (%)	Mn _{GPC} (g/mol)	IPD	Sal de Cobre
1	100/1	480	58.21	15402	1.555	Cu(I)Br
2	200/1	480	45.11	23934	1.834	Cu(I)Br
3	300/1	480	39.86	43155	2.181	Cu(I)Br
1	100/1	480	59.81	16478	1.33	Cu(I)Cl
2	200/1	480	40.35	16513	1.485	Cu(I)Cl
3	300/1	480	17.44	13835	1.595	Cu(I)Cl

Con la obtención del macroiniciador de St (St-Br o St-Cl) se procede con su aplicación en la preparación de copolímeros en bloque. Dos macroiniciadores fueron elegidos para realizar las siguientes copolimerizaciones con MMA, uno con bromo (Mn: 15,402 g/mol, IPD: 1.555) y el otro con cloro (Mn: 16478 g/mol, IPD: 1.33).

6.4.4. Preparación de Copolímeros en Bloque con MMA

6.4.4.1. Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br y PSt-Cl con MMA en MEK en presencia de Cu (II).

Se adiciona la cantidad requerida de catalizador ya sea CuCl o CuBr. Luego, se adicionaron una cantidad medida de MEK, después el ligante en este caso HMTETA y el CuBr₂, se agregaron al sistema de reacción para formar el complejo. Luego de 30min de reacción, se

añade el monómero (MMA) al matraz. Posteriormente se pesó el macroiniciador de estireno y se adicionó al sistema. A una temperatura de 75°C y con una cinética de polimerización de 30min.

6.4.4.2. Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con MMA en MEK.

Se colocaron 0.0048 g (0.00004848 moles) de CuCl. Luego, se adicionaron 7 mL de acetonitrilo y se dejó agitar por algunos minutos, después se agregaron 0.01684g (0.00007309 moles) de HMTETA, al sistema de reacción para formar el complejo correspondiente. Se añadieron 1.4619g (0.014619 moles) de MMA y por último 1.037 g (0.00004848 moles) del macroiniciador de St al sistema. También a 75°C y en intervalos de 30min.

6.4.5. Preparación de los Macroiniciadores por ATRP con Sales de Cu (II)

6.4.5.1. Polimerización de St por ATRP empleando el sistema CuCl(I)/CuBr(II)/HMTETA en MEK.

Se adicionaron 0.1465g (0.001021 moles) de CuBr y 9ml metil etil cetona (MEK) se dejó agitar por algunos minutos, después se agregaron 0.2348g (0.001019 moles) de HMTETA y 0.012g (0.00005372 moles) CuBr₂ al sistema de reacción para formar el complejo. Luego de 30 min de reacción, se añadió 12.8168g (14.08439ml, 0.1231 moles) de St al matraz. Posteriormente se agregaron 0.3984g (0.002042 moles) 2-Br-IBE. Nota dos tipos diferentes de macroiniciadores fueron preparados variando la cantidad de Cu(II), los cuales se muestran en la tabla 6.4:

Tabla 6.4.- Experimentos realizados con CuCl(I)/CuBr(II)/HMTETA.

Exp	Relación M/I	Tiempo (min)	Conv (%)	Mn _{GPC} (g/mol)	IPD
1 ^a	59.54/1	480	73.30	8137	1.485
2 ^a	100.29/1	738	70.30	10869	1.37
3 ^a	149.07/1	738	71.28	18321	1.469
4 ^b	100/1	540	66.40	11308	1.395
5 ^b	200/1	540	49.21	17044	1.401
6 ^b	300/1	540	51.63	12279	1.438

^a Relación molar CuBr/CuBr₂/Ligante (1:0.05:1); ^b Relación molar CuBr/CuBr₂/Ligante (1:0.1:1)

6.4.6. Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con MMA en MEK.

Se adiciona la cantidad requerida de catalizador CuCl (0.01824g, 0.0001843 moles). Luego, se adicionaron 7mL de MEK y se dejó agitar por algunos minutos, después se agregó HMTETA (0.04247g, 0.0001843 moles) al sistema de reacción para formar el complejo. Luego de 30min de reacción, se pesa el MMA (5.5302g, 0.05530 moles) y se añade al matraz. Posteriormente se pesó el macroiniciador de estireno (1.5g, 0.0001824 moles) y se adicionó al sistema. La relación molar es de MMA/CuBr/HMTETA/PSt-Br (300/1/1/1)

Tabla 6.5.- Propiedades de los macroiniciadores utilizados.

<i>Experimento</i>	<i>Mn de PSt-Br</i>	<i>IPD de PSt-Br</i>
1	8,137 g/mol	1.485
2	10,869 g/mol	1.37

6.4.7. Copolímeros en Bloque con Monómeros tipo Azo

6.4.7.1 Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato en MEK a 85°C.

Se agregaron 0.0115g (0.0001161 moles) de CuCl, 0.02676g (0.0001161 moles) de HMTETA y 2.1012g (0.006749 moles) de 4-(fenildiazenil)fenetilmacrilato utilizando MEK como disolvente. La mezcla se dejó en agitación durante 30 minutos con el fin de formar el complejo catalítico, para después agregarle 1.2625g (0.0001161 moles) del macroiniciador de St (Mn=10,869, IPD=1.37). Con una cinética de polimerización 900 min.

6.4.7.2. Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato a 85°C.

Se adiciono una cantidad determinada de catalizador (CuBr), HMTETA y 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato utilizando THF o MEK como disolvente. La mezcla se dejó en agitación durante 30 min, para después agregarle el macroiniciador de estireno. En

la Tabla 6.6 se muestran las condiciones correspondientes con las que se preparo cada sistema.

Tabla 6.6.- Experimentos realizados con PSt-Br con (Z)-4-(fenildiazenil) fenetil metacrilato a 85 y 100°C.

Exp	Mn _{GPC} PSt-Br	IPD PSt-Br	Relación M/MI	Solvente	Tiempo	Temp
1 ^a	10,869	1.37	58/1	MEK	15-720	85°C
2b	22,279	1.438	60/1	THF	60-1588.8	85°C
3c	22,279	1.438	143/1	THF	360-3900	100°C

^a Relación molar CuCl/HMTETA (1:1); ^b CuCl/Ligante (1:1); ^c CuBr/CuBr₂/HMTETA (1:2:1);

6.4.8. Homopolimerizaciones de Monómeros tipo azo

6.4.8.1. Homopolimerización de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato

Se pesaron 0.0095g (0.00006638 moles) de CuBr, 0.1530g (0.00006638 moles) de HMTETA y 1.0337g (0.003320 moles) de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato utilizando THF como disolvente. La mezcla se dejó en agitación, para después agregarle gota a gota 0.01295g (0.00006638 moles) de 2-Br-IBE como iniciador.

6.4.8.2. Homopolimerización de 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato

Se adicionaron 0.01062g (0.00007403 moles) de CuBr, 0.01706g (0.00007403 moles) de HMTETA y 1.0902g (0.003703 moles) de 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato utilizando THF. La mezcla se agito, para después agregarle 0.01444g (0.00007403 moles) de 2-Br-IBE como iniciador.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Este trabajo de investigación está dedicado a la preparación de copolímeros en bloque a partir de un macroiniciador de estireno y compuestos fotocromáticos vía ATRP. Como es conocido al tener un copolímero en bloque una consecuencia lógica es la segregación de fases, que deriva, en función del método de inducción, arquitectura molecular y de las propiedades químicas de los comonómeros, en la estructuración de nanofases. Para tal efecto, la primera etapa consistió en sintetizar los comonómeros fotoactivos del tipo azo, en donde se involucra solamente la síntesis orgánica. La segunda etapa, fue la optimización de las condiciones de las polimerizaciones por ATRP-AGET y ATRP clásica, para la preparación de macroiniciadores con el fin de obtener una alta funcionalidad al término de la cadena del polímero. Todo esto con el objetivo de lograr una eficiente copolimerización en bloque.

Por lo tanto en esta sección se describen y discuten los principales resultados durante el desarrollo del trabajo de investigación. Sin embargo, es necesario en primera instancia describir de manera detallada los pasos a seguir que llevaron a la consecución de los objetivos planteados.

La metodología propuesta estará integrada por tres secuencias de trabajo que se dividen en:

- **Síntesis de los monómero fotactivos:** Se plantea la preparación de los azo compuestos; 4-((4-nitrofenil)diazetilfenilmetacrilato y con 2-(4-(fenildiazetil)fenetilmetacrilato

- **Síntesis de los macroiniciadores:** Preparación del macroiniciador derivado de la homopolimerización via ATRP-AGET de estireno, empleando una sal de cobre, base nitrogenada, agente reductor, y un iniciador halogenado. Así como, preparar otra reacción de polimerización paralela usando la técnica ATRP normal empleando una sal de cobre, base nitrogenada y un iniciador halogenado.
- **Síntesis de copolímeros en bloque:** una vez obtenidos los macroiniciadores se procederá a realizar la copolimerización radicalica por ATRP con monómeros fotocromáticos por medio de una sal de cobre, base nitrogenada,

7.1. Síntesis de monómeros.

En esta sección se discuten los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de los azo compuestos; *(E)*-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol y con *(E)*-2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol y su alquilación con cloruro de metacrilóilo.

Como se ha mencionado en las secciones anteriores, los azo compuestos se obtienen mediante la reacción conocida como copulación, la cual consta de dos pasos; la diazotización y la copulación. En esta reacción, el control de las condiciones experimentales es importante debido a la alta inestabilidad del intermediario, en este caso, las sales de diazonio. Una vez obtenido el azo compuesto prosigue una esterificación con cloruro de metacrilóilo, para agregar una funcionalidad vinílica que pueda ser susceptible a la polimerización y copolimerización de dichas moléculas. Por lo que en la figura 7.1 se muestra la estructura de los monómeros a sintetizar:

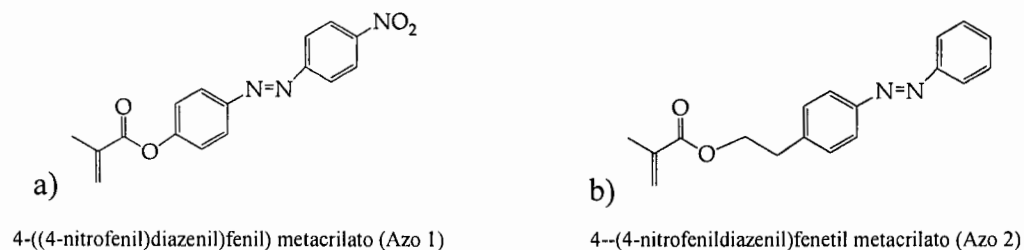


Figura 7.1. Estructuras químicas de monómeros del tipo azocompuesto.

7.1.1. Síntesis de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato

Obtención de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol

Como primer paso para la obtención del alcohol susceptible a esterificarse, es el tratamiento del 4-nitroanilina con el catión nitrosilo, el cual se desprende de la reacción del nitrito de sodio y ácido sulfúrico, que es fuertemente electrófilo. Este catión se crea “*in-situ*”, es decir, en presencia de la anilina. El nitrógeno de las anilinas, muy nucleófilo, por lo que puede reaccionar fácilmente con el catión nitrosilo. Esta reacción finalmente conduce a la formación de una sal de diazonio, como se muestra en la figura 7.2:

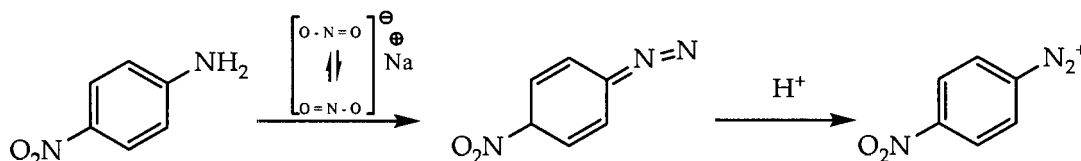


Figura 7.2. Formación de las Sales de Diazonio.

Cabe mencionar que las sales de diazonio aromáticas, derivadas de anilinas, son más estables y pueden reaccionar de forma controlada con una gran cantidad de nucleófilos. Sin embargo bajo condiciones adecuadas las sales de diazonio pueden reaccionar con anillos aromáticos altamente activados, como es el caso del fenol, para dar paso a la reacción de copulación. Para que ocurra esta reacción es necesario que el pH sea ligeramente básico, por esta razón la formación del azo compuesto se lleva a cabo en presencia de NaOH, de tal manera que el fenol pueda convertirse en ión fenóxido, el cual es una especie más reactiva que permite la obtención del producto con mayor rapidez y eficacia. En la figura 7.3 se muestra el esquema de síntesis:

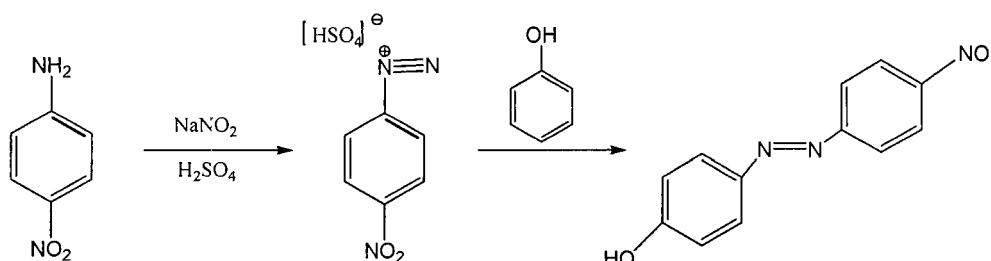


Figura 7.3. Síntesis de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol.

En la preparación de este compuesto no se tuvo ningún problema, el rendimiento de reacción fue del 90%, presentando un color café cobrizo. Para corroborar la estructura química del compuesto obtenido se utilizaron técnicas espectroscópicas. Cabe aclarar que en la mayoría de los métodos conocidos para la obtención de azo compuestos preferentemente se obtiene el isómero termodinámicamente mas estable, es decir el isómero Trans (*E*).

En la figura 7.4 se muestra un espectro de FT-IR correspondiente al 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol en donde se pueden apreciar las bandas características del compuesto, las cuales en su mayoría son debidas a grupos bencénicos, como el alargamiento de C=C de los grupos aromáticos en 3066.28 cm^{-1} y las vibraciones del anillo debidas al sistema de dobles enlaces conjugados en 1604.03 cm^{-1} y 1585.16 cm^{-1} . Una tercera y cuarta bandas aparecen en 1505.50 cm^{-1} ya que el anillo se encuentra conjugado con grupos insaturados así como la otra en 1459.47 cm^{-1} . Por otro lado, también se muestra una banda ancha y de intensidad fuerte en 3306 cm^{-1} por el enlace de O-H.

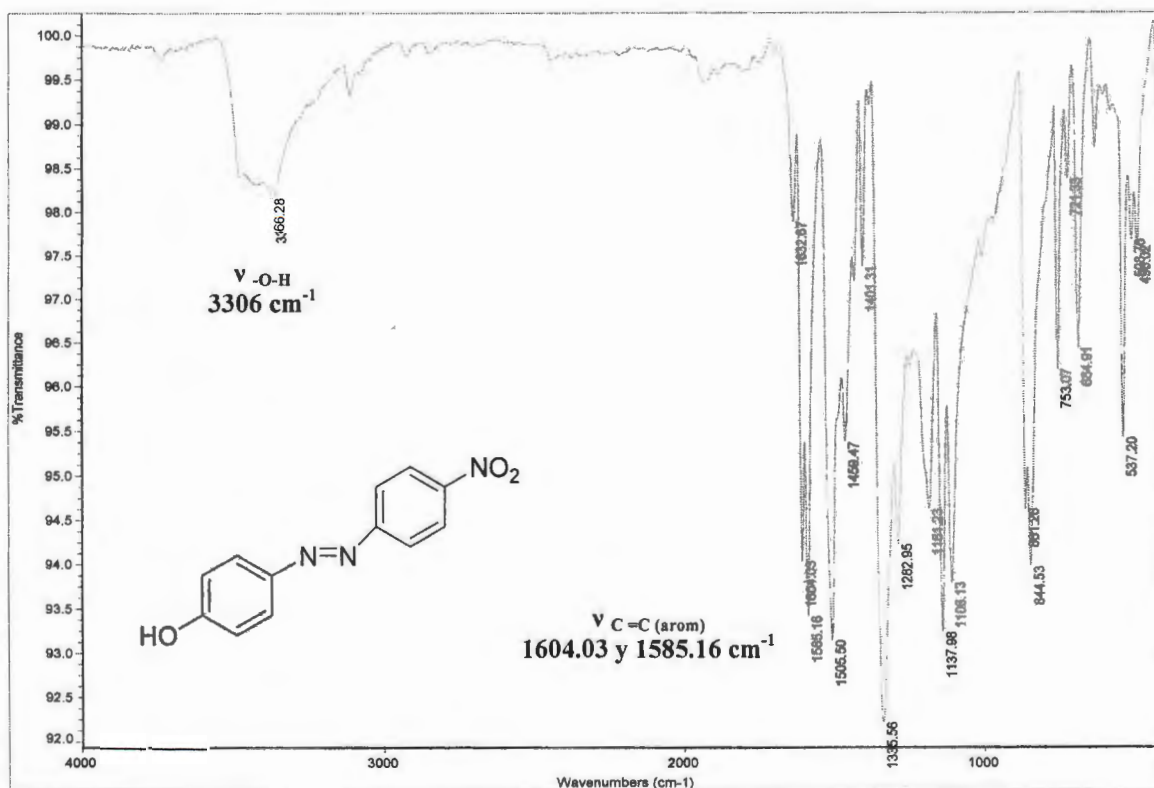


Figura 7.4. Espectro de FT-IR (Pastilla de KBr) del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol.

Una vez corroborados los grupos funcionales principales de la molécula, se analizó la estructura mediante RMN (figuras 7.5 y 7.6). En la figura 7.5 se presenta un espectro de ^1H -RMN, en donde se logra a preciar claramente el conjunto de protones aromáticos en la región que comprende de 6.5 a 8.5 ppm. En primer lugar se ve un doblete en 6.95 ppm que integra para dos los cuales corresponde a H^3 y H^5 , en segundo lugar se presenta un doble de dobletes en 7.95 ppm de los protones H^2 , $\text{H}^{2'}$, H^6 y $\text{H}^{6'}$. Por último en 8.35 ppm un doblete de $\text{H}^{3'}$ y $\text{H}^{5'}$. Por otro lado, también se presentan algunas señales que no corresponden con la estructura, las cuales son debidas a impurezas como la presencia de agua en el disolvente, un singulete en 1.6 ppm y algunos restos de anilina en 5.45, 6.6 y 8.1 ppm. Sin embargo no se realizó una purificación posterior debido que los restos de anilina son insignificante y no interfieren en el siguiente paso de alquilación.

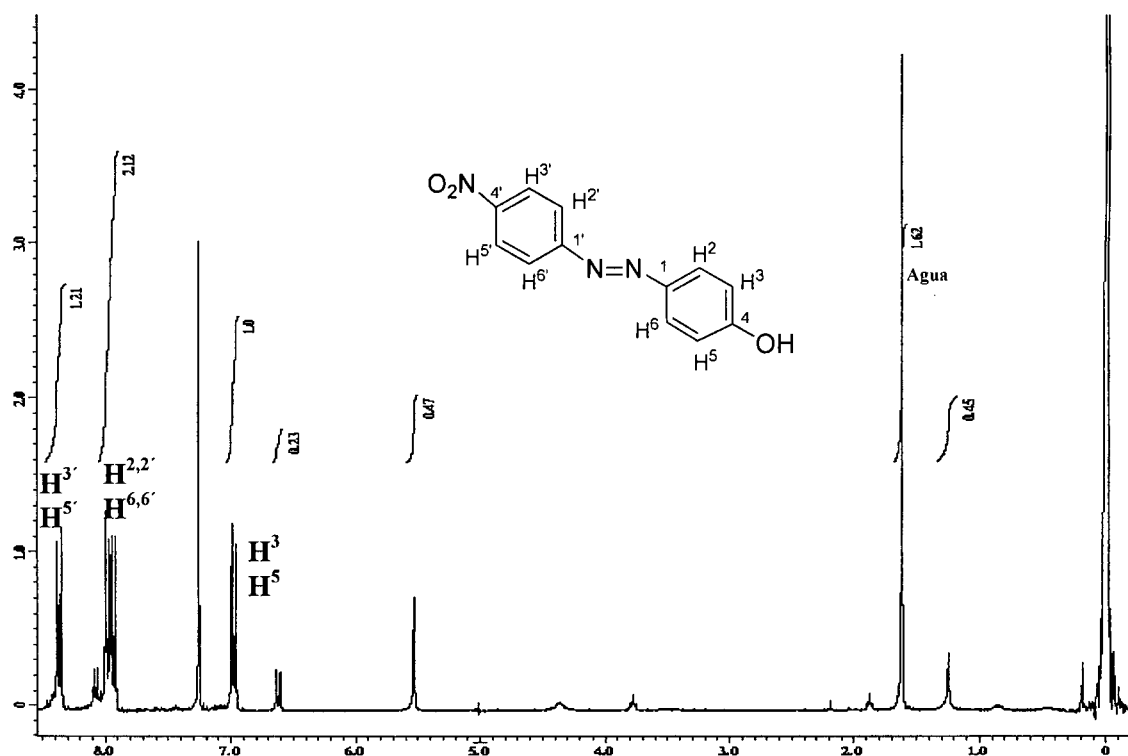


Figura 7.5. Espectro de RMN ^1H (MHz, CDCl_3 , δppm) del azo compuesto 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol.

Por último para completar el análisis espectroscópico del compuesto, en el espectro desacoplado de ^{13}C -RMN mostrado en la figura 7.6, se pueden reconocer los carbonos más relevantes; las señales en 116 ppm pertenecen a los carbonos C^3 y C^5 , el carbono C^1 se desplaza a 147 ppm por efecto electrónico del grupo azo así como el $\text{C}^{4'}$ se desplaza a campo bajo en 148.5 ppm por el efecto del grupo nitro, en 156 ppm se muestra el $\text{C}^{1'}$ y el C^4 en 160 ppm. En la región de 123 a 126 ppm pertenece al resto de los átomos de carbono.

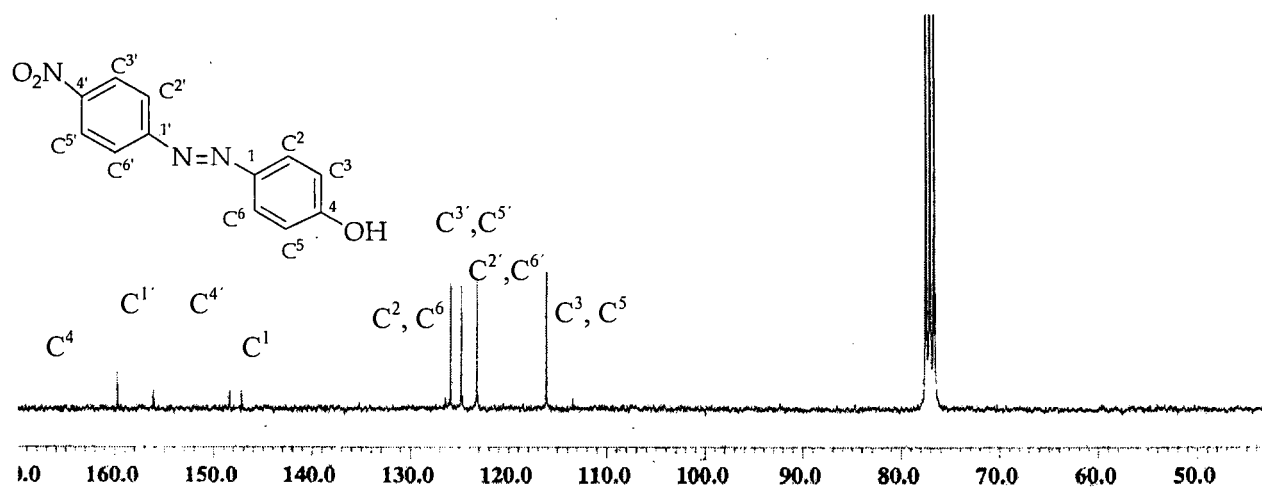


Figura 7.6. Espectro de RMN ^{13}C (MHz, CDCl_3 , δppm) del azo compuesto 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol.

Alquilación 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol con cloruro de metacrililo

La preparación del monomero azo 1 se realizó utilizando un procedimiento ligeramente diferente al reportado en la literatura.⁶⁰ Este procedimiento debe llevarse a cabo en atmósfera inerte, con solvente seco (acetona) y reactivos puros, de tal manera que la presencia de humedad e impurezas interfieran en el rendimiento final de reacción. El proceso inicia con la esterificación de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol empleando cloruro de metacrililo como agente alquilante en acetona seca como disolvente en presencia de trietilamina y dimetil-amino-piridina como catalizador. El rendimiento de reacción obtenido es muy cercano al 90%, el color del compuesto es rojo brillante.

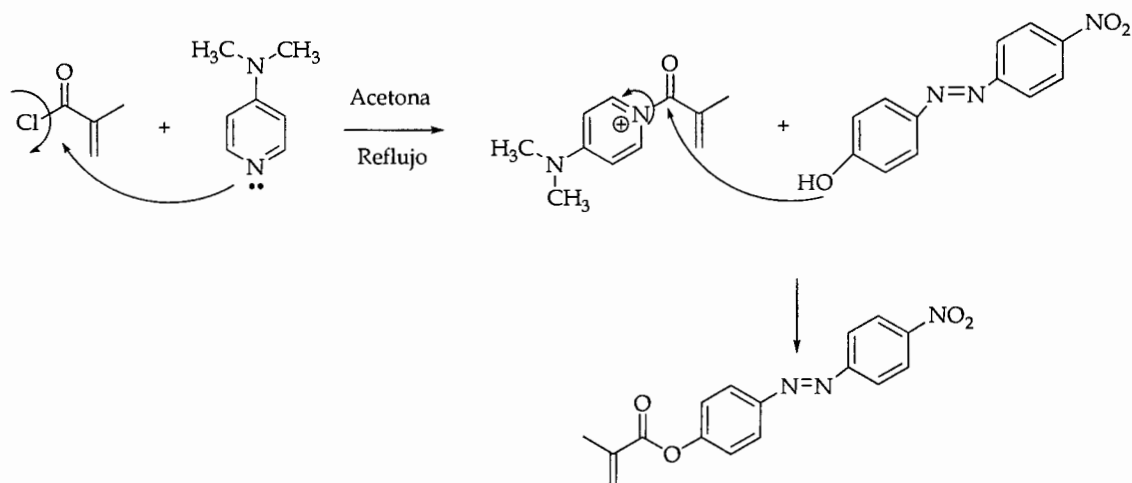


Figura 7.7. Mecanismo de reacción para la preparación del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.

Se considera que uno de los métodos más efectivos para preparar ésteres es aquel que implica la reacción de alcoholes con haluros de acilo. El proceso de esterificación involucra un mecanismo de sustitución nucleófila bimolecular S_N2 , en donde la presencia de piridinas sustituidas como es el caso del N, N'-dimetilaminopiridina (DMAP) sirve para catalizar la reacción vía catálisis nucleofílica. En este proceso el compuesto DMAP tiene como función principal incrementar la nucleofugacidad del grupo saliente. En primera instancia, el catalizador utilizando el par de electrones de no enlace situados sobre el átomo de nitrógeno en el anillo de piridina, reacciona sobre el carbono electropositivo del carbonilo en el cloruro de metacrilato dando lugar a un intermediario en forma de sal cuaternaria de amonio. Este intermediario es un buen grupo saliente, por lo que posteriormente, al ocurrir la reacción del oxígeno en el hidroxilo del compuesto fotoactivo, sobre el carbonilo del intermediario, se elimina fácilmente, regenerando la molécula original de DMAP que de nuevo se encuentra en condiciones de actuar como catalizador.

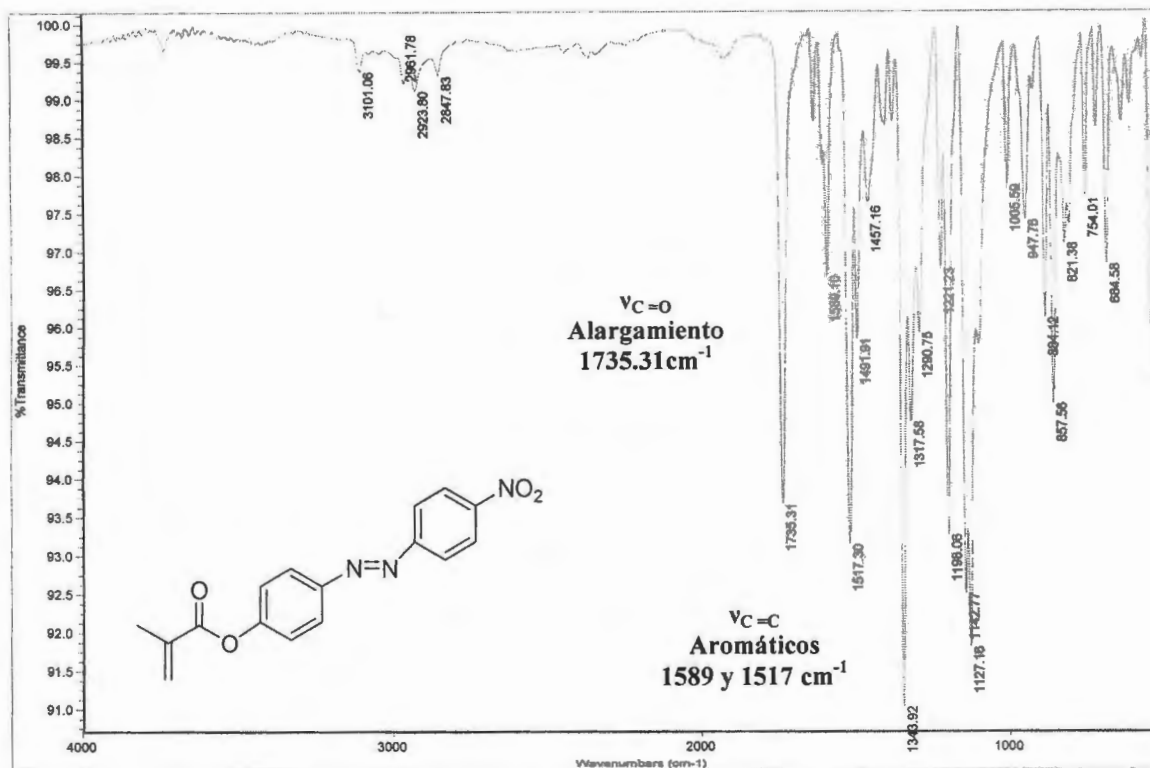


Figura 7.8. Espectro de FT-IR (Pastilla de KBr) del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.

Mediante la espectroscopia FT-IR, en la figura 7.8, se comprueba la presencia de la vibración del alargamiento del enlace C=O en 1735.31 cm^{-1} , la cual indica que la alquilación se llevó a cabo de una manera exitosa. Así como también se muestran las señales características de las vibraciones del anillo debidas al sistema de dobles enlaces conjugados en 1589.10 y 1517.30 cm^{-1} y los sobretonos aromáticos en la región de 2000 a 1667 cm^{-1} .

En la figura 7.9 se presenta un espectro de $^1\text{H-RMN}$ en donde las señales características del compuesto se evidencian. Empezando con un singulete en 2.1 ppm correspondiente los protones metilénicos de H^{10} , después podemos ver los protones vinílicos (H^9) a campo bajo en 5.83 y 6.4 ppm debido a la desprotección que genera el doble enlace sobre ellos, como singuletes. En la región aromática, que comprende de 7 a 8.5 ppm, nos encontramos tres señales las cuales mas adelante se discutirán y asignarán.

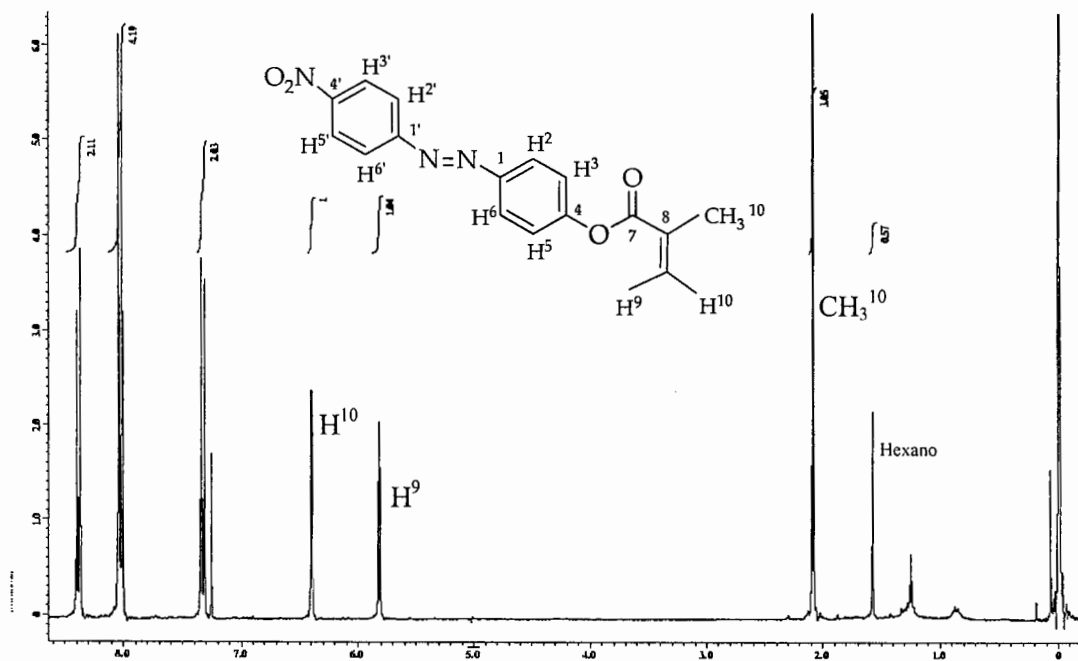


Figura 7.9. Espectro de RMN ^1H (MHz, CDCl_3 , δppm) del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.

Para comprobar la estructura propuesta como monómero se obtuvo también el ^1H - ^1H COSY. En este trabajo de investigación es importante caracterizar las señales aromáticas con la finalidad de corroborar que la estructura sea la correcta. En la figura 7.10 se aprecia un acercamiento de las señales aromáticas (la región de 7 a 9 ppm), en dos dimensiones, gracias a esta técnica de correlación se logra asignar la señal correspondiente a cada uno de ellos. Podemos ver tres señales que aparecen en esta región, en la primera se muestran los protones H^3 y H^5 como un doblete en 7.35 ppm, en la segunda se ve un doblete a 8.05 ppm integrando para cuatro pertenecientes a H^2 , $\text{H}^{2'}$, H^6 y $\text{H}^{6'}$ y por último en la tercera, también como doblete, integrando para dos a los protones $\text{H}^{3'}$ y $\text{H}^{5'}$ en 8.4 ppm. Como se puede observar en el espectro, los protones H^3 , H^5 y $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{5'}$ se acoplan con H^2 , $\text{H}^{2'}$, H^6 y $\text{H}^{6'}$. Otra manera de verificar su acoplamiento es por la similitud que existe entre sus constantes de acoplamiento, demostrando su correlación.

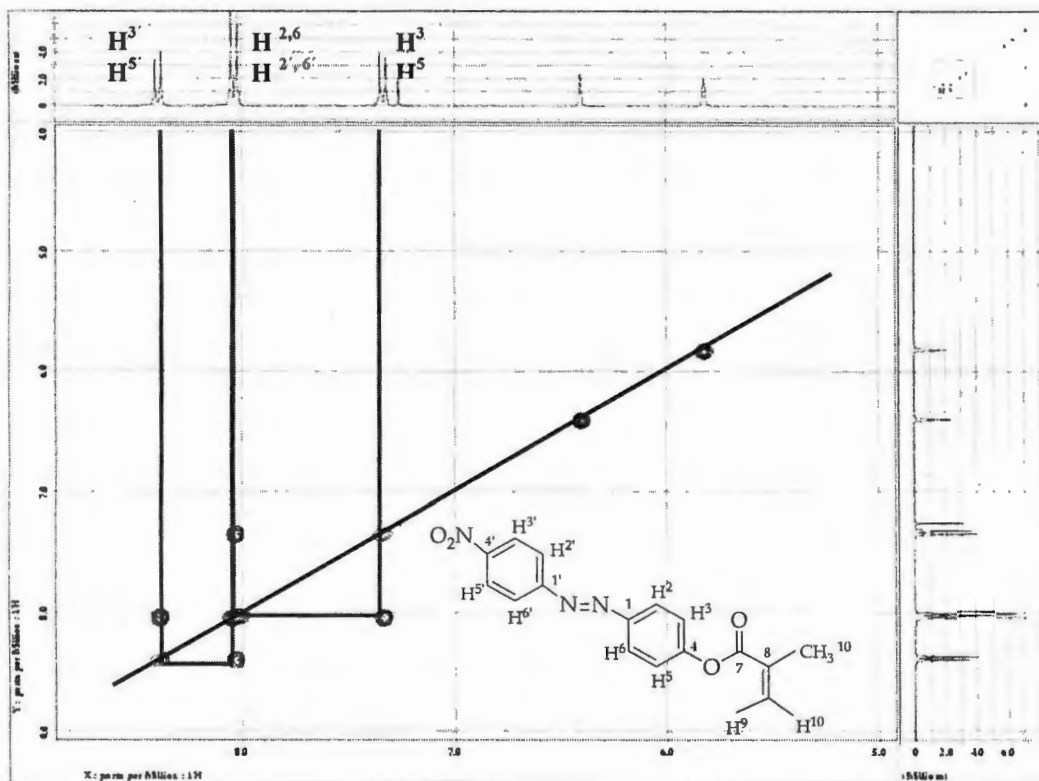


Figura 7.10. Región ampliada del espectro COSY del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.

En la figura 7.11 se muestra un espectro desacoplado de ^{13}C -RMN, en donde se visualizan los átomos de carbono que comprueban la estructura del monómero. En 10.85 ppm se aprecia la señal del carbono metilénico C^{10} , a campo bajo, en la sección de grupos insaturados, se presentan los carbonos aromáticos, en 122.5 ppm los que corresponden a C^3 y C^5 , la señal en 123.5 ppm pertenece a C^2 , $\text{C}^{2'}$, C^6 , $\text{C}^{6'}$, y los $\text{C}^{3'}$ y $\text{C}^{5'}$ en 124.8 ppm. Los carbonos correspondientes al doble enlace adyacente al carbonilo se observan en 128.1 ppm (C^9) y 135.7 ppm (C^8), en 148.9 ppm se observa la señal del C^1 , el $\text{C}^{4'}$ esta localizado en 150 ppm ya que se ve afectado por el grupo nitro. El carbono C^4 se desplaza a 154 ppm, en 156 el $\text{C}^{1'}$ cercano al grupo azo y por último el carbono C^7 en 166 ppm.

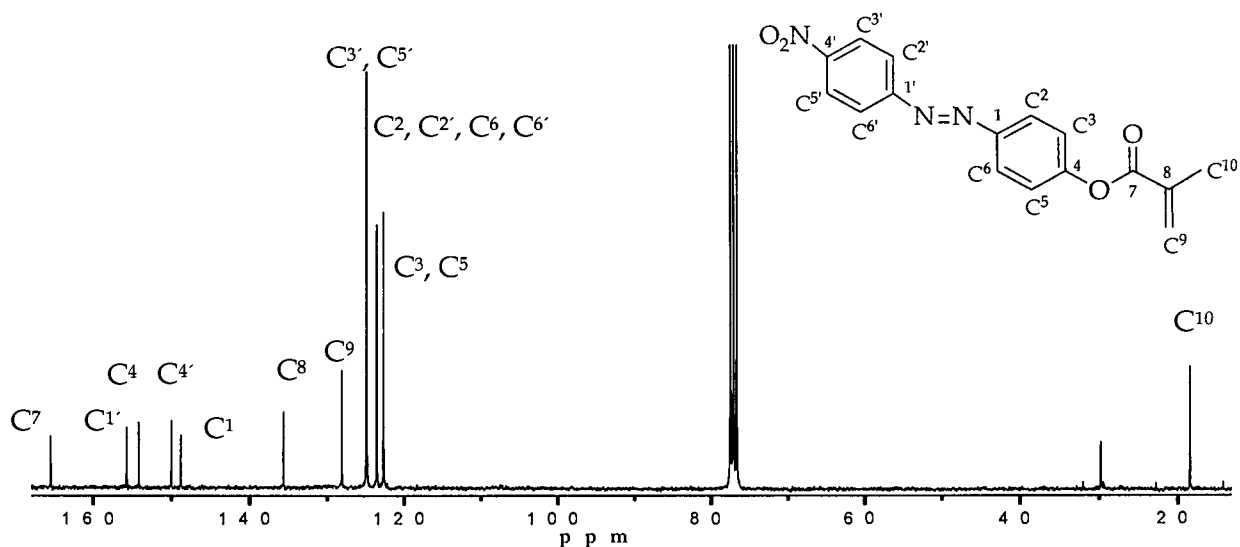


Figura 7.11. Espectro de RMN ¹³C (MHz, CDCl₃, δ, ppm) del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.

Por ultimo, dado que la muestra es inestable a altas temperaturas como para ser analizado por GC-MS convencional, se obtuvo un espectro de MS por inserción directa (figura 7.12) en donde se observa un ión padre de m/z = 93.1 infiere la pérdida de uno de los grupos bencénicos, es decir pertenece al anillo conjugado con el nitrógeno.

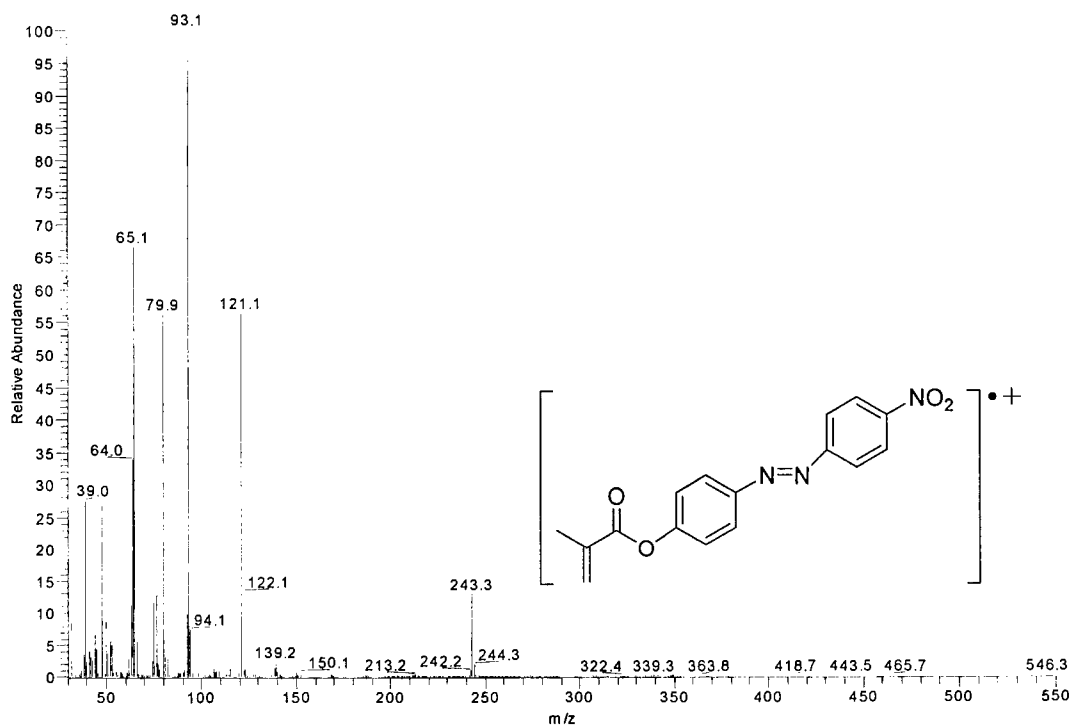


Figura 7.12. Espectro de Masas tomado por inserción directa.

En base a estas técnicas espectroscópicas se logró comprobar la estructura del primer monómero azo, 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenilmetacrilato el cual para efectos prácticos se nombrará en lo sucesivo como **Azo 1**;

7.1.2. Síntesis de 4-(fenildiazenil)fenil metacrilato

Preparación del nitrosobenceno^{61(a)}

La primera etapa para preparar el azo compuesto consiste en hacer reaccionar una solución de anilina en cloruro de metileno, con otra solución de oxona en medio acuoso, la finalidad es obtener el compuesto nitroso mediante una oxidación débil en un medio de reacción bifásico. A medida que pasa el tiempo de reacción la anilina va tomando un color verde claro. El resultado de este proceso es un sólido verde, el cual es inmediatamente utilizado en la segunda etapa, debido a su alta inestabilidad ya que puede reaccionar con el oxígeno del aire.

Preparación de 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol^{61(b)}

En este paso se hace reaccionar el aminofenilalcohol con el nitroso benceno, sintetizado anteriormente, utilizando como solvente etanol en medio ácido con la finalidad de lograr una reacción de copulación para formar el azo compuesto deseado. El rendimiento de reacción obtenido fue 50% y los cristales fueron de color dorado oscuro. En la figura 7.13 se esquematizan las dos etapas para obtener el 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.

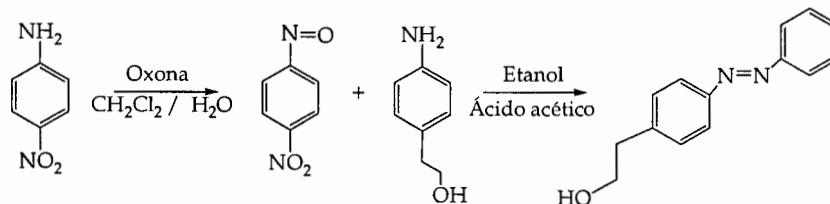


Figura 7.13. Esquema de síntesis del 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.

Para verificar la presencia del compuesto de interés se caracterizó el producto obtenido por medio de espectroscopía de RMN y FT- IR. En la Figura 7.14, se muestra el espectro de FT-IR, en el que se observa una banda en 3332.91 cm^{-1} provocada por alargamiento del enlace O-H. En 3066.22 cm^{-1} y 2936.31 cm^{-1} se muestran dos señales correspondientes a la tensión del enlace C-H. Las tensiones simétricas y asimétricas de metilenos se presentan en 2863.14 cm^{-1} . Entre 2000 cm^{-1} y 1667 cm^{-1} se observan las bandas de absorción debidas a vibraciones esqueléticas del anillo aromático, así como también en 1602.17 y 1524.50 cm^{-1} vibraciones del alargamiento del enlace C=C.

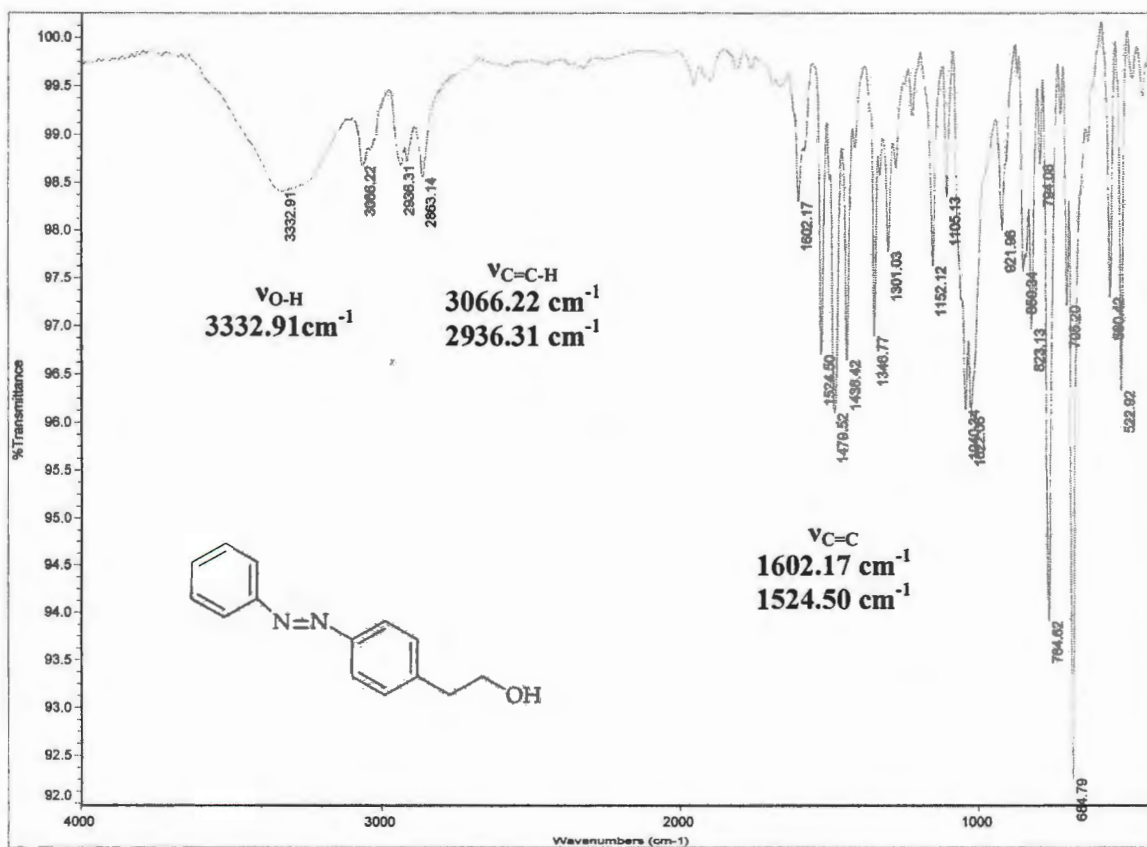


Figura 7.14. Espectro de FT-IR (Pastilla De KBr) del 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.

En el caso del espectro de ^1H -RMN mostrado en la figura 7.15, encontramos en 2.0 ppm una señal ancha que integra por un hidrógeno perteneciente al hidrógeno del hidroxilo, en 2.95 ppm un triplete integrando para dos protones correspondiente a los hidrógenos H^7 . Después

en 3.9 ppm una señal múltiple para los hidrógenos H⁸ integrando también para dos. A campo bajo se observan las señales debidas al acoplamiento entre los protones aromáticos: en 7.35 ppm un doblete perteneciente a H³ y H⁵, mientras que en 7.5 ppm se encuentra un multiplete para los protones H^{3'}, H^{5'} y H^{4'}. Por último se observa otro multiplete en 7.85 ppm integrando para cuatro protones y que corresponde a H², H^{2'}, H⁶, y H^{6'}. Más adelante, para corroborar esta asignación, se discute el espectro tomado mediante una técnica espectroscópica de correlación, una vez que se realizó la etapa de alquilación.

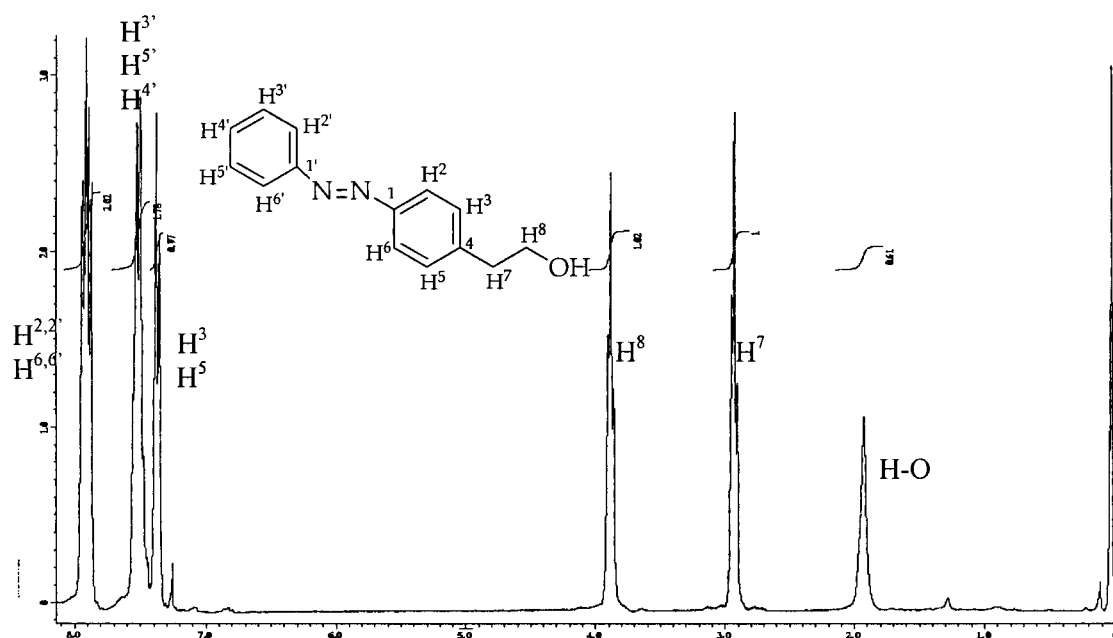


Figura 7.15. Espectro de RMN ¹H (MHz, CDCl₃, δppm) del 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.

El análisis del espectro de ¹³C RMN (figura 7.16) muestra las señales de todos los átomos de carbono de la molécula, ubicadas todas en la región de los aromáticos (región de 120 a 160 ppm) y en donde se distinguen intensidades variables en función del grado de sustitución del átomo de carbono. Los carbonos más relevantes son, por ejemplo, el que aparece en 61 ppm para el C⁷, es decir, el átomo de carbono adyacente al anillo bencénico, mientras que carbono C⁸ vecino al grupo hidroxilo se encuentra en 69 ppm.

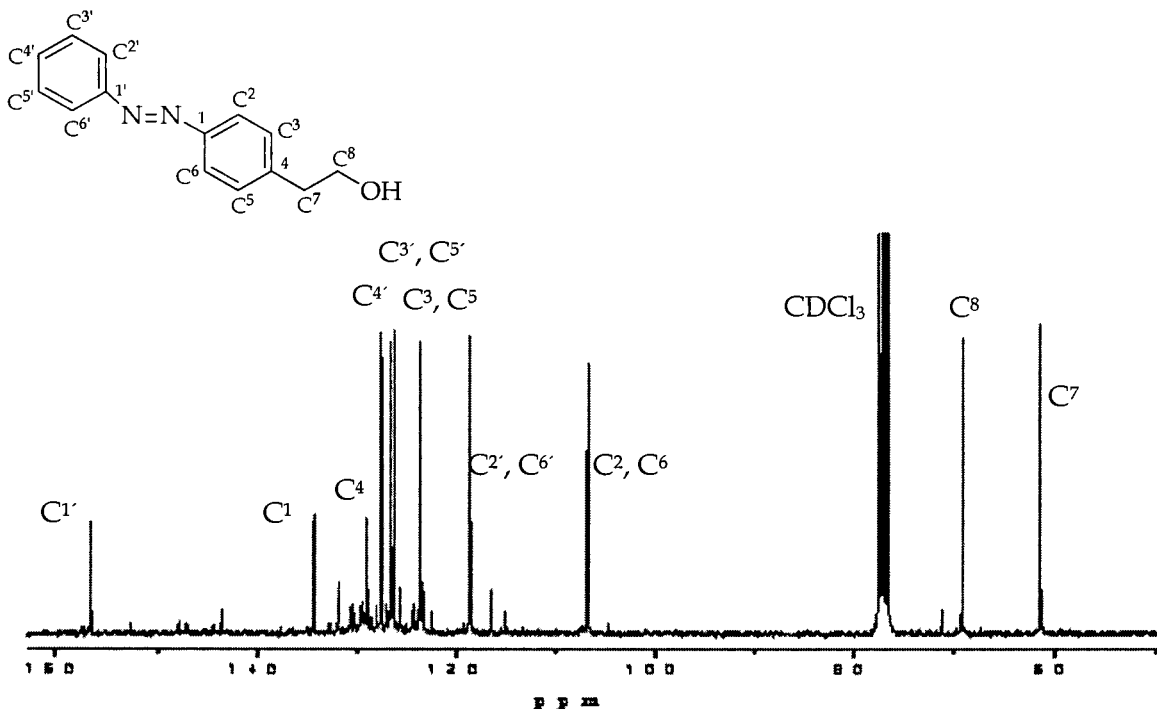


Figura 7.16. Espectro de RMN ^{13}C (MHz, CDCl_3 , δppm) del 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.

Esterificación de 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol. Preparación de 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.

Al igual que en la síntesis del monómero azo 1, la última etapa consistió en llevar a cabo la esterificación, en este caso sucede lo mismo. El 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol se trató en atmósfera inerte en presencia de cloruro de metacrililo como agente alquilante con acetona como solvente, trietilamina y N,N'-dimetilaminopiridina como catalizador. Luego de su purificación, el rendimiento de reacción fue del 50% y el color de los cristales es anaranjado intenso (figura 7.17).

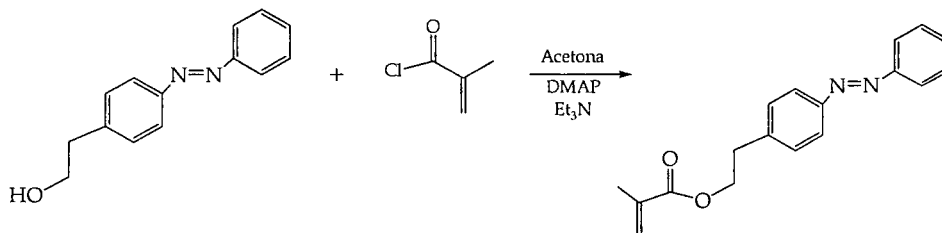


Figura 7.17. Preparación del 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.

En la figura 7.18 se muestra el espectro de FI-IR que evidencia los grupos funcionales de la estructura del monómero azo 2, puesto que en él, se observan las bandas características. En primera instancia, desaparece la banda del alargamiento del enlace O-H en 3332.91 cm^{-1} para dar paso a las señales de tensión del enlace C=C-H en 3063.56 y 2953.35 cm^{-1} , lo cual indica que la reacción de alquilación se llevó a cabo. En la región de 2000 y 1667 cm^{-1} permanecen los sobretonos debidos a la vibración del esqueleto aromático. Además, una banda de intensidad media aparece en 1717.93 cm^{-1} indicando la presencia del alargamiento C=O del grupo carbonilo en el éster. Los alargamientos del enlace C=C aparecen en 1636.50 y 1601.57 cm^{-1} . La flexión simétrica del metileno se presenta en 1480.56 cm^{-1} y por último, otra banda de relevancia, se ve en 1159.22 cm^{-1} atribuida al alargamiento del enlace C-O-C.

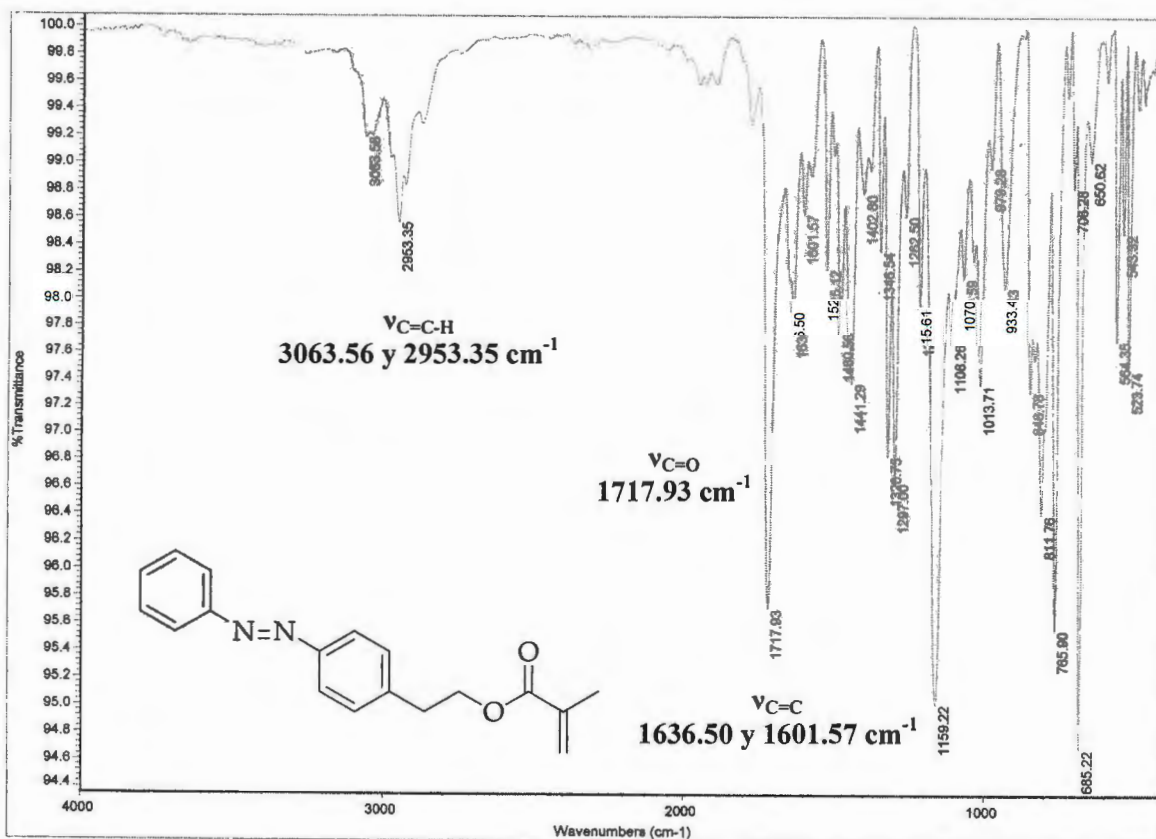


Figura 7.18. Espectro de FT-IR (Pastilla de KBr) del 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.

En el espectro de ^1H -RMN, exhibido en la figura 7.19, podemos observar que aparece una señal en forma de singulete en 1.95 ppm integrando para tres protones (H^{12}). Las señales para los protones H^7 y H^8 , integrando ambas para dos y en forma de tripletes, se recorren un poco hacia 3.08 y 4.41 ppm respectivamente. Los protones vinílicos (H^{11}) se presentan en 5.5 y 6.1 ppm como singuletes, en donde cada señal integra para uno. En la región de 7 a 8 ppm se ven las señales de los protones aromáticos, los cuales se asignan en la siguiente técnica espectroscópica.

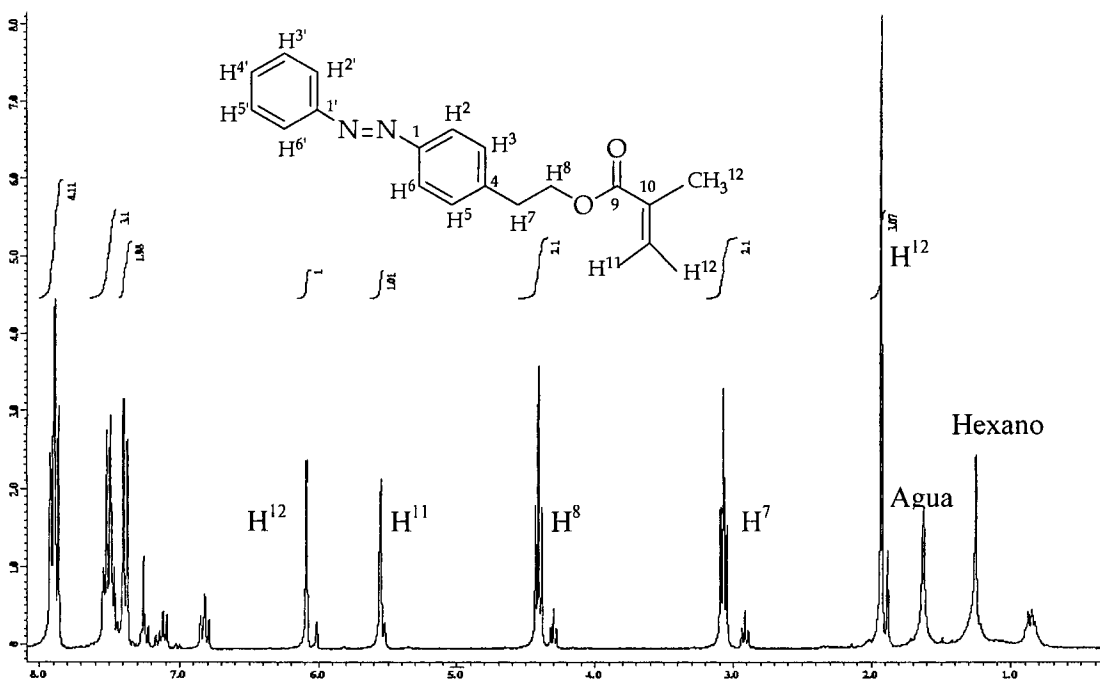


Figura 7.19. Espectro de RMN ^1H (MHz, CDCl_3 , δppm) del 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.

COSY es una técnica correlacional en dos dimensiones, en donde como ya se había mencionado se observan acoplamientos ^1H - ^1H . En la figura 7.20 se ve el COSY completo para el monómero azo 2, en el cual se muestra el acoplamiento de los protones en 3.08 y 4.41 ppm localizados en la estructura como H^7 y H^8 , observándose como estos protones acoplados se correlacionan a través de 3 enlaces. Con la finalidad de correlacionar de la

misma manera los protones aromáticos, se hizo una ampliación en esta región (Figura 7.21). En ella, se muestra como los protones aromáticos se acoplan o correlacionan a dos o tres enlaces mediante el trazo de una línea. De esta manera es posible asignar cada uno de los protones, en donde como es posible apreciar, las tres señales se acoplan unas con otras. Además, se presenta una señal en 7.4 ppm como doblete que integra para dos protones (H^3 y H^5), un multiplete en 7.5 ppm integrando para tres hidrógenos localizados en la estructura como $H^{3'}$, $H^{5'}$ y H^4 . Por último, se observa también, un triplete en 7.9 ppm integrando para cuatro protones (H^2 , $H^{2'}$, H^6 , $H^{6'}$).

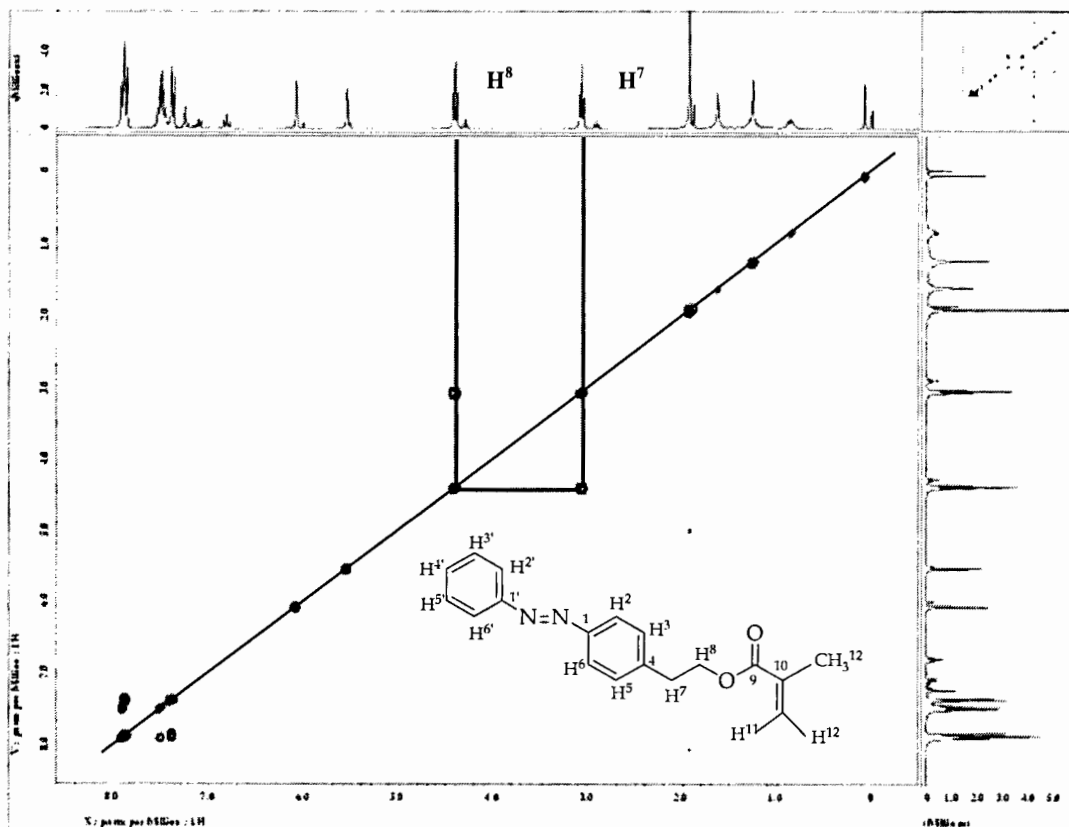


Figura 7.20. Espectroscopia correlacional COSY del 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.

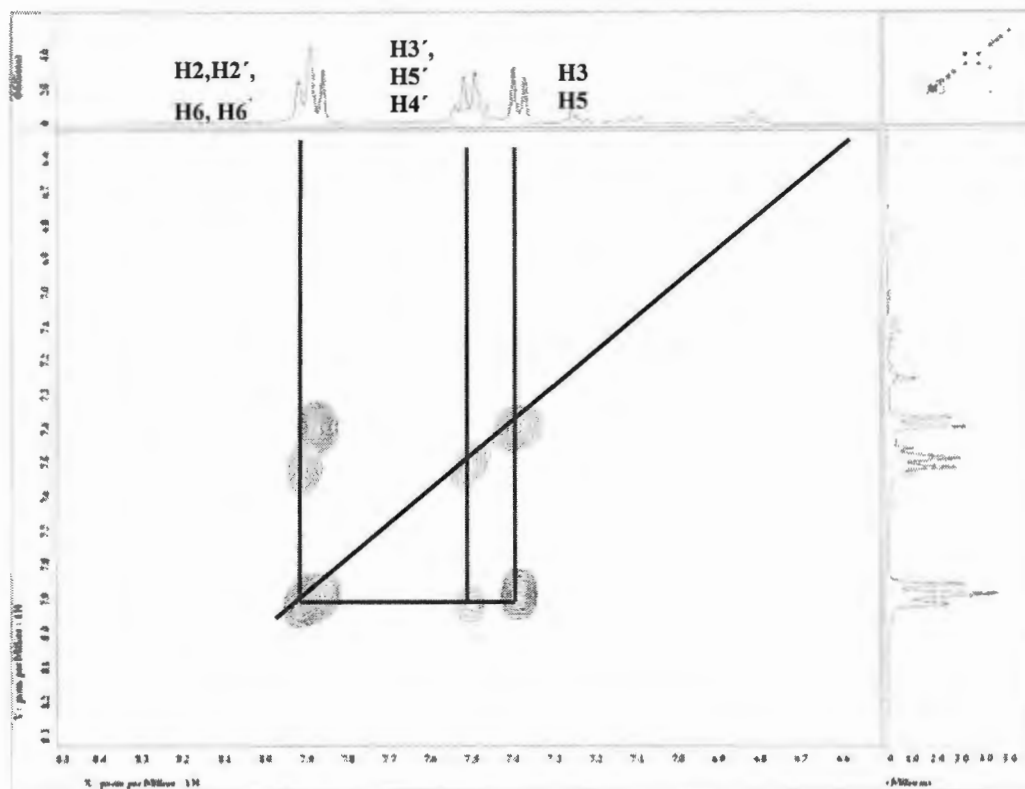


Figura 7.21. Región ampliada del espectro COSY del 4-(fenildiazenil)fenil metacrilato.¹

En la figura 7.22 se aprecia el espectro de ^{13}C -RMN en el cual se observan los carbonos más relevantes que comprueban la síntesis del monómero azo 2. En 18.5 ppm el C^{12} se ve a campo alto, después los metilenos se observan uno 25 ppm vecino al anillo y el otro adyacente al oxígeno en 66 ppm. En la región de los carbonos aromáticos de 120 a 160 ppm, se presenta en 123 ppm los C^2 , $\text{C}^{2'}$, C^6 y $\text{C}^{6'}$. En 125 ppm se observa el carbón vinílico C^{11} , a 129 y la señal en 130 ppm corresponde a C^3 , C^5 , mientras que los $\text{C}^{3'}$, $\text{C}^{5'}$ y el C^4 se encuentran en 131 ppm. En 136 ppm, se observa el C^{10} adyacente al carbonilo, mientras que en 142 ppm, el C^4 . Por otra parte, los carbonos aromáticos vecinos al grupo azo se encuentran en 151 ppm (C^1) y en 152 ppm ($\text{C}^{1'}$). El C^9 del grupo carbonilo se desplaza a campo bajo en 167 ppm.

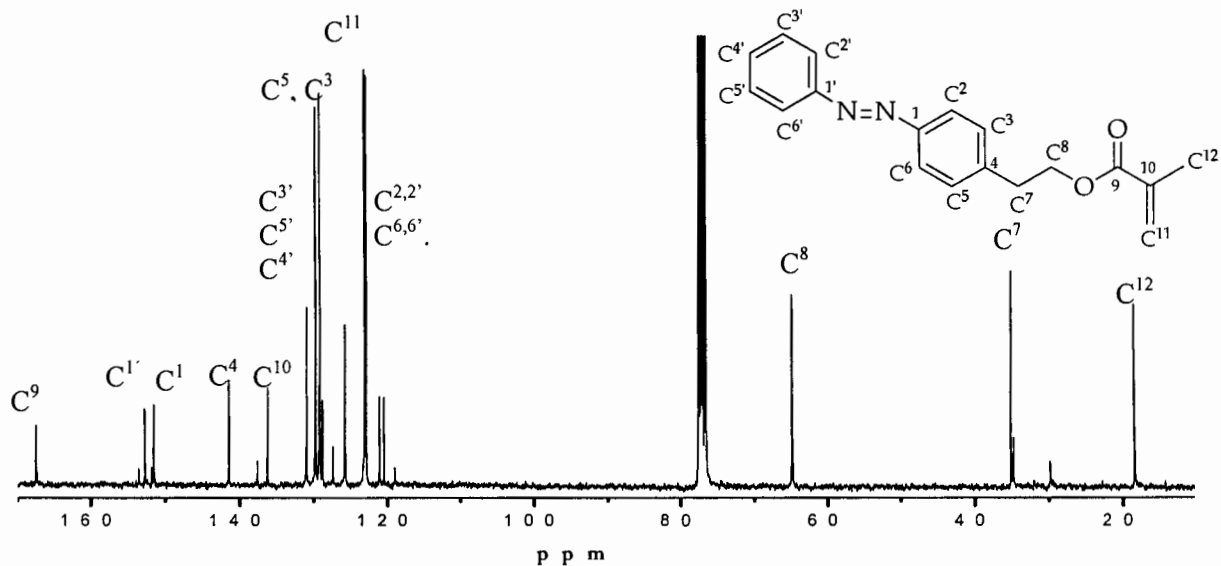


Figura 7.22. Espectro de RMN ^{13}C (MHz, CDCl_3 , δppm) del (Z)-4-(fenildiazenil)fenil metacrilato.

No se analizó por GC-MS convencional, se obtuvo un espectro de MS por inserción directa (figura 7.23) en donde se observa un ión másico de $m/z = 294.2$ con intensidad relativa menor al 10 %. El ión padre de $m/z = 77$ infiere la pérdida del grupo azo, es decir pertenece al anillo aromático.

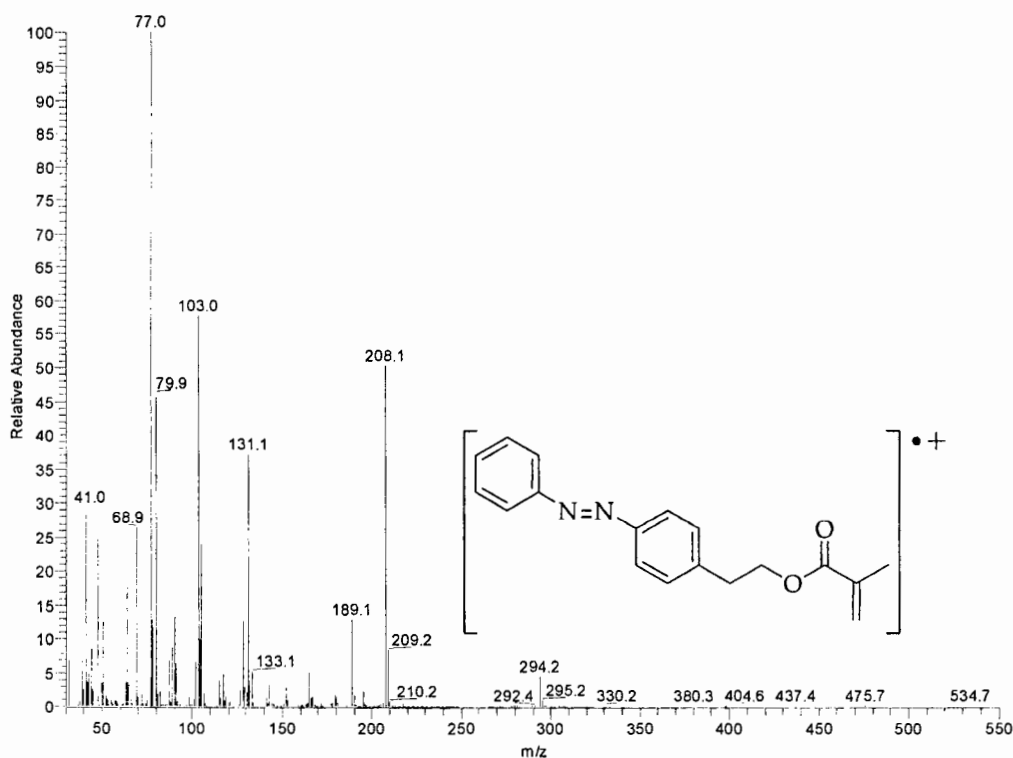


Figura 7.23. Espectro de Masas tomado por inserción directa.

La evidencia espectroscópica mostrada, nos permite decir que se ha sintetizado de un manera satisfactoria el 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato, denominado como **Azo 2**.

De este modo, concluye la primera etapa experimental de la investigación, consistente en la preparación de los monómeros del tipo azo compuesto que serán utilizados en la preparación de copolímeros en bloque con estireno por la técnica de polimerización controlada ATRP.

7.2. Desarrollo de los métodos de preparación de los copolímeros en bloque.

Después de haber obtenido los monómeros azo 1 y azo 2, se continuó con la optimización de las condiciones para la obtención de polímeros de estireno funcionalizados, los cuales se emplearán como macroiniciadores en las reacciones de copolimerización por ATRP clásica.

ATRP clásica, ha demostrado ser útil para la preparación de una gran variedad de polímeros, una variante es el empleo de complejo de cobre, normalmente este metal se encuentra en su estado de oxidación mas bajo el cual es inestable en una atmosfera que contiene oxígeno por lo que su manipulación se debe realizar en atmósferas reductoras. Por tal motivo, en este trabajo se reportan los principales resultados de la preparación de macroiniciadores empleando la metodología ATRP en donde el metal de transición se encuentra en su estado de oxidación más alto y la especie activa es generada por una reacción óxido-reducción. Esta reacción también es nombrada como reacción de transferencia de electrones, de ahí su nombre, ATRP-Generada por Transferencia de Electrones de las siglas en ingles AGET.

Uno de los agentes reductores empleados en la modalidad AGET para ATRP es el (Sn (II)) que originará la reducción “*in situ*” del complejo de metal de transición para la posterior oxidación con el derivado halogenado que funciona como iniciador. En este caso específico, se utiliza una sal de Cu (II) comúnmente se emplea el CuBr₂ el cual es un

compuesto estable, el estaño II promueve el paso del Cu (II) a Cu (I) utilizando dos electrones.

7.2.1. Homopolimerización de St vía ATRP-AGET

Las condiciones experimentales de exploración para preparar macroiniciadores son mostradas en la tabla 7.1 a una temperatura de 110°C y acetonitrilo como disolvente:

Tabla 7.1. Condiciones de reacción para la preparación de macroiniciadores.

Monómero	Catalizador	Ligantes	Agente Reductor	Iniciador
Estireno	CuBr ₂	<ul style="list-style-type: none"> • HMTETA • PMDETA • Bipy 	2-EHSn (II)	2-Br-IBE
Relación molar				
100	1	1.5	3	1

[St]₀= 4.7M, [2-EHSn (II)]₀= 141mM, [HMTETA]₀=[PMDETA]₀=[Bipy]₀= 70.5mM, [CuBr₂]₀= [2-Br-IBE]₀= 47mM

Este sistema se eligió en base a investigaciones previas por ATRP clásica en donde se prepararon polímeros acrílicos con características de una polimerización viviente controlada.

a) Importancia del ligante

Con la finalidad de poder observar el comportamiento de la reacción de polimerización se construyó una grafica de % de conversión vs tiempo, la cual se muestra en la figura 7.24:

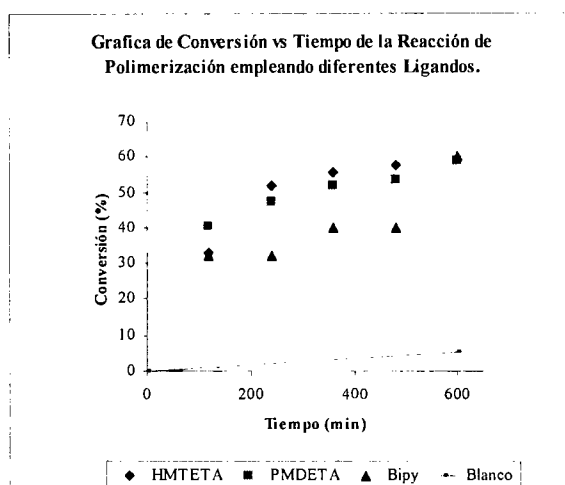


Figura 7.24. Comparación de % de conversión vs el tiempo de las reacciones de polimerización de St a 110°C empleando diferentes ligantes vía ATRP-AGET. $[St]_0 = 4.7M$, $[2-EHSn(II)]_0 = 141mM$, $[HMTETA]_0 = [PMDETA]_0 = [Bipy]_0 = 70.5mM$, $[CuBr_2]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 47Mm$.

De acuerdo a esta grafica podemos decir que las condiciones de reacción en los tres casos la conversión muestra un crecimiento constante, se puede observar, además, que el HMTETA presenta conversiones mayores con respecto al PMDETA y bipy. Los resultados de los polímeros obtenidos para los tres ligantes nitrogenados se muestran en la tabla 7.2:

Tabla 7.2. Homopolimerización de St por ATRP-AGET con tres ligantes.

Exp	Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol)	F	IPD	Mn _{RMN} (g/mol)
HMTETA							
1	120	32.8	3524	14125	4.01	1.698	5436.54
2	240	52.	5491	15708	2.86	2.549	5349.29
3	360	55.4	5814	16191	2.78	2.468	5208.66
4	480	57.8	6057	25517	4.21	2.739	4961.31
PMDETA							
1	120	40.4	4148	11998	2.89	2.622	4153.99
2	240	47.55	4844	16065	3.31	2.89	5512.21
3	360	51.87	5266	16470	3.12	2.765	4827.92
4	480	53.70	5448	17542	3.21	2.813	5897.00
5	600	58.80	5944	19089	3.21	2.997	5674.18
Bipy							
1	120	32.13	3275	11237	3.43	2.438	4805.051
2	240	32.28	3289	11528	3.51	2.598	5829.81
3	360	39.74	4005	12013	3.00	2.484	4976.81
4	480	39.93	4022	11718	2.91	2.573	4500.968
5	600	60.04	5950	13994	2.35	2.841	4279.128

$$Mn_{th} = ([M]_0 * PM_{[M]} / [I]_0) * (Conv(\%)/100\%) + (PM_{[I]}),$$

$$Mn_{RMN} = (DP * PM_{[M]}) + PM_{[I]}, \text{ donde } DP = [M] \text{ integrales aromáticas} / [I] \text{ integrales del enlace } O-CH_2,$$

$$f = Mn_{GPC} / Mn_{teórico}$$

Hay que recordar que los principales parámetros a considerar para que una reacción de polimerización sea considerada como controlada son:

- a) El peso molecular experimental coincida con el peso molecular calculado ($f=1$)
- b) Que el crecimiento de la cadena polimérica sea acorde con la conversión (M_n vs conversión sea lineal)
- c) Cinética del consumo de monómeros debe tener un comportamiento de primer orden.
- d) Que la polidispersidad sea < 1.5

Adicionalmente, para nuestro objetivo específico, es importante considerar la funcionalidad terminal de polímero obtenido, esperando que se tenga una alta funcionalidad (F debe ser cercano al 100%)

De los datos obtenidos y mostrados en la tabla 7.2, se puede observar que el factor de iniciación en todos los casos es mayor a 2, lo que infiere que los pesos moleculares de los polímeros son mayores a los calculados. Un indicio para explicar este resultado es que hay un problema en la reacción de iniciación. Cabe aclarar que subsecuentemente en esta sección de discusión de resultados cuando se haga referencia al peso molecular se estará refiriendo al peso molecular en número (M_n).

Con el fin de observar la cantidad de polímero que se pudiera haber formado vía térmica, se decidió realizar una reacción en donde se adicionaron monómero, complejo de cobre (II)-HMTETA, 2-EHSn (II) y solvente sin la adición del 2-Br-IBE. Se observó que al término de 10 horas a 110°C, se recuperó un sólido blanco que corresponde al 5% de conversión.

Hay que recordar que el objetivo de las reacciones ATRP generada por transferencia de electrones (ATRP-AGET) es el generar las especies iniciantes a partir de un complejo de cobre (II), a través de una reacción de reducción con el 2-EHSn (II). Podemos decir que la reacción de reducción se llevó a cabo, debido a que se observó la presencia de un polímero, ya que el complejo de cobre en su estado de oxidación más alto no es capaz de promover la reacción de polimerización. Sin embargo la no concordancia entre los pesos moleculares experimentales y teóricos sugiere algún problema en la reacción de iniciación.

En estos experimentos (tabla 7.2) se observó que la distribución de pesos moleculares es bastante amplia. Cabe destacar, en esta misma tabla, que para el ligante HMTETA las diferencias en el valor de la conversión es menor después de 240 min., mientras que para los otros dos ligantes se denota un incremento mayor.

En la grafica 7.25 se muestra el comportamiento del Mn_{GPC} con respecto a la conversión. De los ligantes evaluados, la bipy es quien presenta menores pesos moleculares (Mn_{GPC}) sin mostrar un gran aumento del mismo con respecto a la conversión, sino que más bien se mantiene constante, en este caso, el Mn_{GPC} es mayor a los 10,000 g/mol. Para el caso del HMTETA y PMDETA se observa que existe un comportamiento de crecimiento proporcional del peso molecular con la conversión. Aunque este comportamiento indica “cierto control” en la polimerización, la disparidad con el peso molecular teórico presume la existencia de una baja eficiencia en la reacción de iniciación. La baja eficiencia en la reacción de iniciación puede provenir de una alteración en la reacción de reducción del complejo de cobre (II).

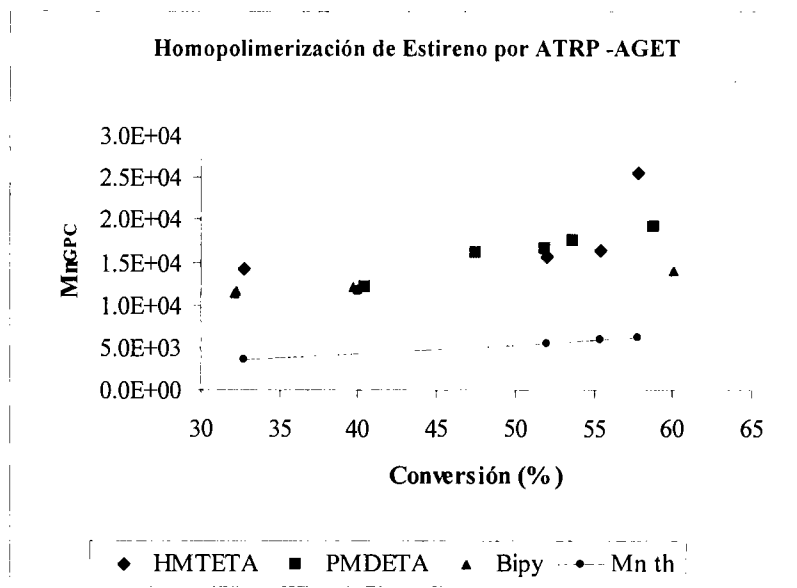


Figura 7.25. Gráficas de Mn_{GPC} vs % Conversión para la homopolimerización de St con diferentes ligante. $[St]_0 = 4.7M$, $[2-EHSn(II)]_0 = 141mM$, $[HMTETA]_0 = [PMDETA]_0 = [Bipy]_0 = 70.5mM$, $[CuBr_2]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 47mM$.

Por otra parte, es importante observar el índice de polidispersidad resultante de estas polimerizaciones. En la figura 7.26, se aprecia como para los tres casos se obtienen polidispersidades mayores a 1.5, el cual, es considerado el valor límite superior para una reacción de polimerización de carácter controlado.

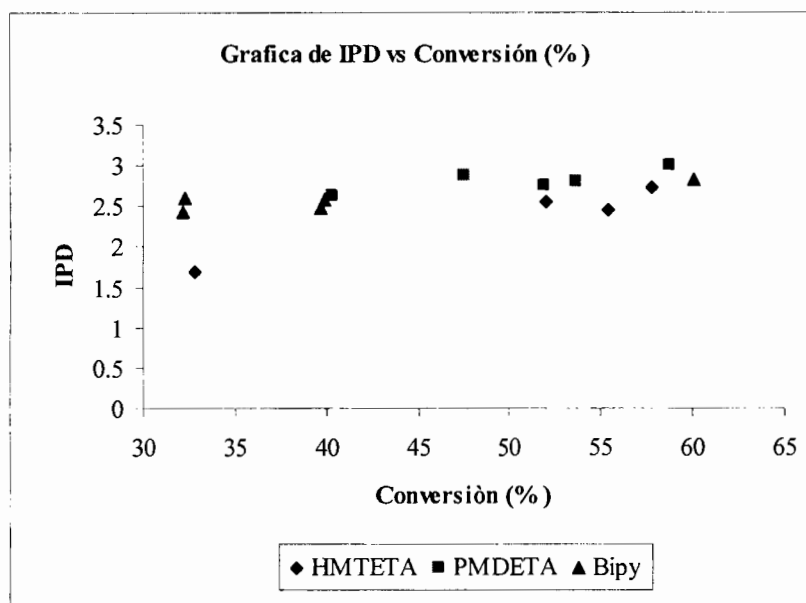


Figura 7.26. Comparación de % de Conversión vs IPD de las reacciones de polimerización de *St* empleando diferentes ligantes. $[St]_0 = 4.7M$, $[2-EHSn(II)]_0 = 141mM$, $[HMTETA]_0 = [PMDETA]_0 = [Bipy]_0 = 70.5mM$, $[CuBr_2]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 47mM$

Antes de continuar con la discusión, es importante recordar la secuencia de reacciones involucradas en el proceso de polimerización, esta se muestra en la figura 7.27. En primer lugar es importante considerar la estequiometría de la reacción óxido-reducción, ya que el átomo de Sn aporta 2 electrones que son aceptados por dos moléculas del complejo de Cu (II) (reacción 1).

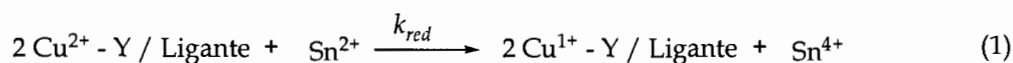


Figura 7.27 Reacción de iniciación en la metodología ATRP-AGET.

Una vez formado el complejo de Cu (I), éste podrá reaccionar con el derivado halogenado, para la oxidación del complejo de Cu (I) y la generación del radical, especie activa en la reacción de polimerización (reacción 2). Este radical (R[•]) reaccionará con el monómero (M), iniciando la reacción de polimerización (reacción 3). De esta manera se espera que la reacción de polimerización transcurra a través de un mecanismo ATRP normal tal como se indicó en la sección de antecedentes.

En base a los resultados obtenidos, podemos inferir dos probables hipótesis:

1.- Dado que la relación estequiométrica Sn:Cu empleada en los experimentos anteriores fue de 3:1, como lo reporta Jakubowski en su grupo de trabajo,⁵⁹ existe un exceso de casi 6:1 con respecto a la relación estequiométrica requerida para la reacción de reducción del cobre. Una posible variante a considerar es la solubilidad de la sal de estaño, ya que la cantidad disponible en el medio de reacción (fracción soluble) es menor a la cantidad total añadida. En nuestro caso se cuenta con un medio orgánico de diferente solubilidad a lo reportado por Jakubowski. Una posible complicación es que el tener un exceso de Sn (II) alteraría la reacción clave en el mecanismo de ATRP (reacción (a) en la figura 7.28), debido a que el Sn (II) en exceso reduciría al complejo de Cu (II) (reacción b) generado de la reacción de iniciación (reacción 2 en la figura 7.27)

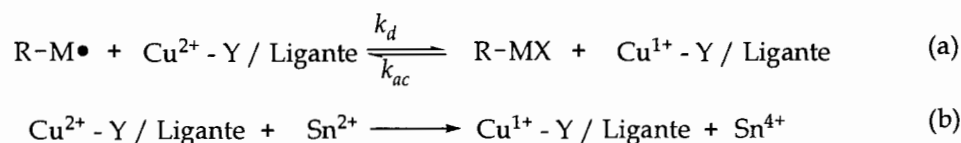


Figura 7.28 Probable reacción de reducción del complejo de cobre II, en el proceso ATRP-AGET.

De esta reacción es evidente que no existirían especies capaces de desactivar los radicales lo que conduciría a un descontrol en el proceso de polimerización y los resultados esperados deberían ser muy similares a los de una polimerización radicalica clásica.

2.- Intentando explicar el incremento en el índice de polidispersidad, surge una posible segunda hipótesis, que se fundamenta en que probablemente la existencia de sales de Sn (IV) (derivadas de la reacción de reducción de Cu (II), reacción 1 en la figura 7.27) pudiera tomar un electrón del radical libre presente en la reacción de polimerización para generar un catión que pueda experimentar una reacción de terminación (figura 7.29). Esto puede dar lugar a cadenas de polímero “muertas”, incrementando el índice de polidispersidad, manteniendo así algunas de las características de una reacción de polimerización ATRP.

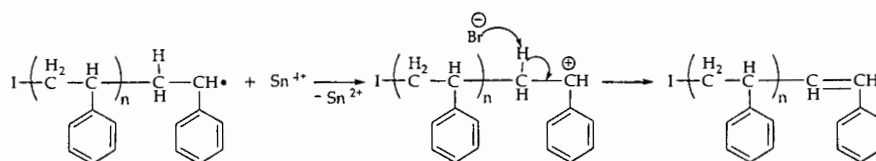


Figura 7.29 Probable reacción de oxidación del radical propagante durante el proceso ATRP-AGET.

Dado que los resultados encontrados no corresponden con lo planteado en el objetivo es necesario reconsiderar las reacciones involucradas en el proceso para lograr un mejor control en la polimerización y así poder inferir una alta funcionalización en el polímero obtenido. Para lograr este objetivo se seleccionó el HMTETA como ligante, ya que de acuerdo a los resultados se lleva un mejor control de polimerización, obteniéndose un menor índice de polidispersidad y una mayor correlación entre el Mn_{th} y Mn_{GPC} , al comparar con los otros dos ligantes (PMDETA y Bipy). A continuación, se presentan los resultados obtenidos al ajustar la relación estequiométrica de Sn:Cu con el fin de validar las hipótesis anteriormente planteadas.

b) Efecto de la concentración de Sn (II)

Como se mencionó anteriormente y con el fin de probar la primera hipótesis, en la modalidad AGET el agente reductor (Sn (II)) es quien provoca cambios en el curso de reacción, dependiendo de su relación molar. Por lo que, se decidió utilizar las mismas condiciones experimentales, con la misma relación molar para todos los componentes, pero reduciendo la concentración de Sn (II) utilizando la especie oxidada de cobre ($CuBr_2$).

Como se mencionó anteriormente, la reacción ocurre entre el 2-etilhexanoato de estaño y el complejo de Cu (II), se muestra en la figura 7.30.



Figura 7.30. Reacción de reducción del complejo de Cu (II) por 2-etilhexanoato de estaño.

El paso de Sn^{2+} a Sn^{4+} proporciona dos electrones para la reducción del complejo de Cu (II) por lo que la correcta relación estequiométrica Sn: Cu debe ser 1:2. Debido a esto, se decidió realizar un experimento empleando la relación molar 0.5 de Sn (II) para la reducción del Cu (II) en acetonitrilo como disolvente a 110°C. Los resultados para el cálculo de conversión, Mn además del IPD se muestran en la tabla 7.3.

Tabla 7.3. Homopolimerización de St por AGET-ATRP con HMTETA como ligante a 110 °C.

Exp	Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol)	IPD	F
1	120	54.04	5856	14311	1.462	2.44
2	240	60.85	6570	25132	2.08	3.82
3	360	65.12	7018	21953	2.306	3.12
4	480	69.02	7426	24345	2.326	3.27
5	600	74.02	7951	20273	2.686	2.55

Relacion molar: St / CuBr₂/ HMTETA/2-EHSn (II)/ 2-Br-IBE (100/1/1.5/0.5/1).

[St]₀= 5.54M, [2-EHSn (II)]₀= 27.7mM, [HMTETA]₀= 83.1mM, [CuBr₂]₀= [2-Br-IBE]₀= 55.4mM.

Como se puede apreciar en la tabla, no se observa un cambio considerable con respecto a las reacciones de polimerización anteriores, ya que la distribución de los pesos moleculares sigue amplia, las polidispersidades sobrepasan el rango límite de polimerización controlada. Sin embargo se observó un valor en el IPD menor al caso anterior cuando se alcanza solo el 54% de conversión. Otro dato adicional es el peso molecular obtenido por GPC, en este caso, al igual que en los experimentos previos, los pesos moleculares obtenidos son mayores a los teóricos con un factor de 3. Con estos resultados al reducir la relación molar de Sn:Cu (II), al obtener valores altos en IPD y en Mn, podemos mencionar que la primera hipótesis no sería válida ya que se esperaba que mejoraran los resultados.

Para validar la segunda hipótesis, se analizó por medio de $^1\text{H-RMN}$ el experimento 4 reportada en la tabla 7.3, al disolver 20 mg en CDCl_3 , el resultado se muestra en la figura 7.31.

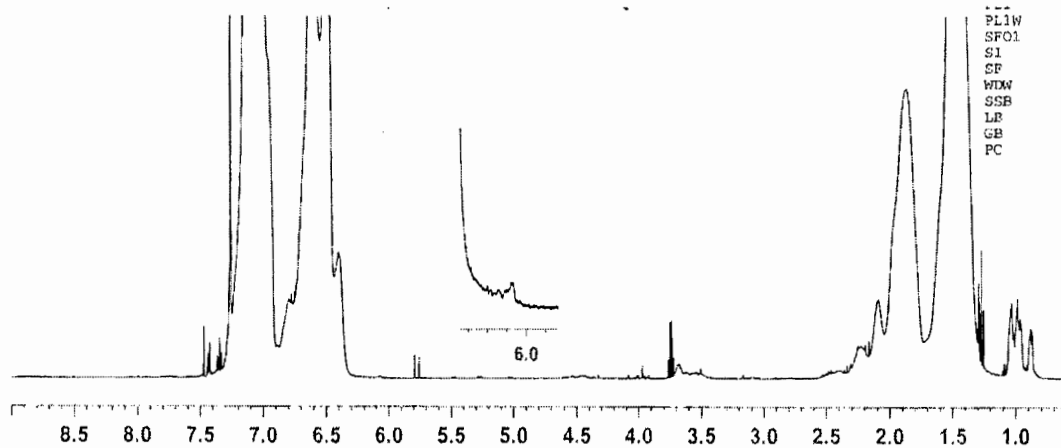


Figura 7.31 Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del polímero obtenido al reducir la cantidad de estaño II..

Al realizar un acercamiento en la región de los hidrógenos vinílicos, se puede observar la presencia de un doble enlace en 6.25 ppm que puede corresponder a los hidrógenos vinílicos del producto de desproporciónación, proceso mostrado en la figura 7.32.

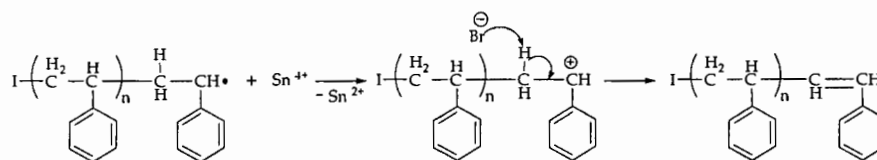


Figura 7.32. Reacción secundaria en el proceso de polimerización. (I; Iniciador).

Con este resultado, se tienen elementos que nos ayudan a suponer que para el caso del uso de la generación de especies activas de ATRP empleando 2-etilhexanoato de estaño y el complejo de Cu(II)-HMTETA en la polimerización de estireno, una complicación es la reducción del radical libre que conduce a la desactivación de la cadena en crecimiento, generando un doble enlace terminal, inhibiendo así la posibilidad de obtener un polímero con una alta funcionalidad terminal que pueda ser empleado como macroiniciador por lo que se optó por realizar un experimento de polimerización mediante la técnica de ATRP clásica.

7.2.2. Preparación de los macroniciadores por ATRP

Como ya se ha mencionado, la técnica ATRP es un sistema multicomponente en la que diversas variables pueden afectar de manera determinante los resultados de la reacción. Las variables son: el catalizador, ligante, iniciador, disolventes. El empleo correcto de estas variables garantiza las características del polímero obtenido, en este caso del macroiniciador.

La selección del catalizador es importante, debe tener un bajo potencial de oxidación, con la finalidad que este logre arrancar un átomo de halógeno del iniciador y genere un radical que se unirá al monómero para después ser desactivado por la transferencia del halógeno a la cadena propagante. El potencial oxido-reducción del complejo depende del ligante y el contraión, debido a este es importante establecer adecuadamente las condiciones a utilizar para la formación de un macroiniciador altamente funcionalizando.

a) Polimerización de St empleando el sistema Cu (I)/HMTETA en acetonitrilo

De acuerdo a lo descrito anteriormente, y para comparar, se decidió utilizar el sistema en el cual la relación molar es; St/ CuBr₂/ HMTETA/ 2-Br-IBE (100/1/1.5/1). Los resultados de los Mn, conversiones y polidispersidades se muestran en la tabla 7.4.

Tabla 7.4. Homopolimerización de St por ATRP con HMTETA como ligante a 110 °C.

Exp	Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol)(UV)	Mn _{RMN} (g/mol)	F	IPD (UV)
1	120	34.53	3724	9264	5031.86	2.48	1.467
2	240	58.25	6148	14942	7588.92	2.43	1.399
3	360	68.22	7166	21381	8549.13	2.98	1.432
4	480	84.31	8811	24889	8490.21	2.82	1.436
5	600	90.30	9423	26382	9340.61	2.82	1.538

[St]₀= 5.24M, [HMTETA]₀= 78.6mM, [CuBr]₀= [2-Br-IBE]₀= 52.4mM.

En la tabla 7.4 se puede observar un mejor control en el proceso, ya que por un lado la conversión llega a ser del 90% lo que nos indica el consumo casi completo del monómero y por el otro lado las polidispersidades se encuentran dentro del rango de una polimerización viviente. Sin embargo, los M_{nGPC} siguen siendo altos con respecto a los esperados teóricamente, como se presenta en la figura 7.33:

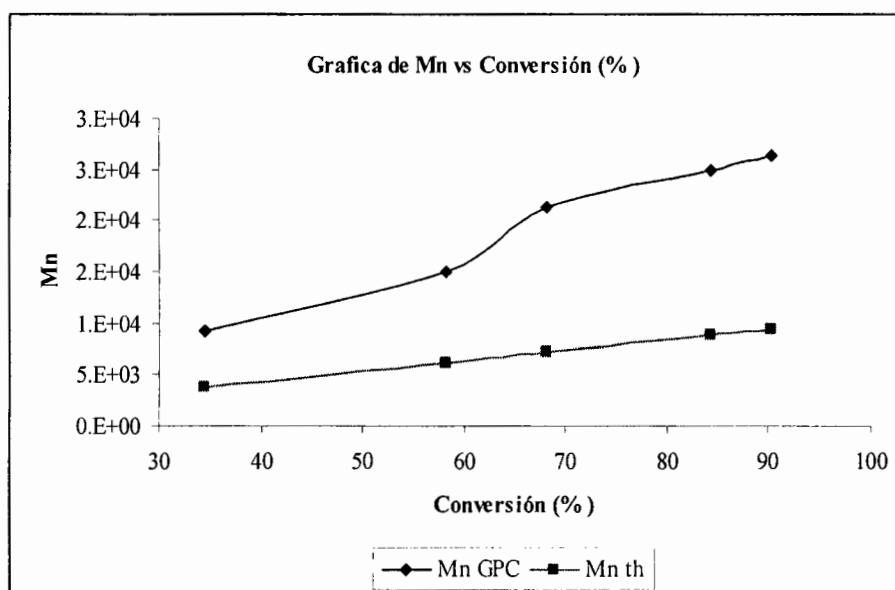


Figura 7.33. Gráficas de PM vs % Conversión para la Homopolimerización de St con HMTETA como ligante vía ATRP. $[St]_0 = 5.24M$, $[HMTETA]_0 = 78.6mM$, $[CuBr]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 52.4mM$.

En la figura 7.33 se ve como el Mn aumenta cuando aumenta la conversión, esto nos indica un proceso controlado, a pesar de la gran diferencia entre los pesos moleculares teóricos y experimentales, lo que se hace más notorio después del 60% de conversión

Un análisis de los resultados indican que el incremento del Mn con respecto a la conversión tiene un comportamiento controlado, sin embargo en este caso es más evidente una baja eficiencia en la reacción de iniciación debido a que se obtiene casi el doble del peso molecular calculado.

Con el fin de poder definir cual sistema se utilizara, a continuación se hace una comparación entre ambas técnicas para optimizar las condiciones de reacción y obtener un proceso controlado.

b) Comparación de las técnicas de polimerización ATRP-AGET y ATRP.

En la siguiente grafica (figura 7.34) se muestra el avance de la conversión con respecto al tiempo para ambos sistemas ATRP (Cu (I)) y ATRP-AGET (Cu (II)), en donde se puede observar como al utilizar el Cu (I) muestra una tendencia lineal ($R^2=0.9912$) ya que al aumentar el tiempo aumenta también la conversión, mostrando un buen control en la polimerización. Por otro lado, al utilizar Cu (II) observamos una menor conversión a medida que transcurre el tiempo, permaneciendo casi constante en el rango de 240 a 600 min, por lo que su máxima conversión llega a ser de 74% mientras que para el Cu (I) del 90%.

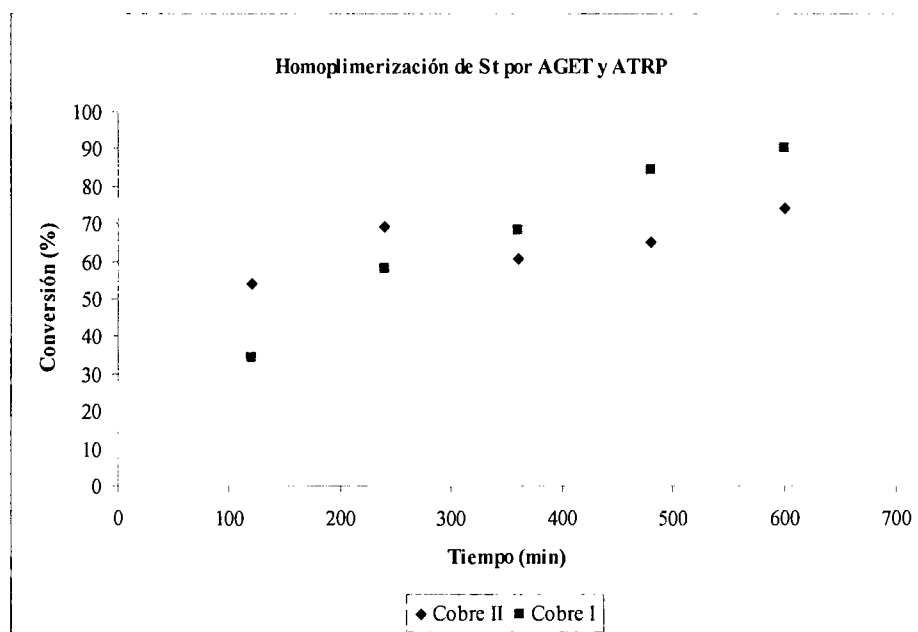


Figura 7.34. Gráficas comparativa de Tiempo vs % Conversión para los sistemas catalíticos con Cu(I) y Cu(II). ◆ $[St]_0 = 5.54M$, $[2-EHSn(II)]_0 = 27.7mM$, $[HMTETA]_0 = 83.1mM$, $[CuBr_2]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 55.4mM$. ■ $[St]_0 = 5.24M$, $[HMTETA]_0 = 78.6mM$, $[CuBr]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 52.4mM$.

Otra manera que nos permita discriminar cual técnica es conveniente, para este caso, es calculando la concentración instantánea del monómero y en conjunto con la cantidad inicial de monómero establecer un modelo cinético de primer orden de acuerdo a lo propuesto por Matyjaszewski.²⁸ De esta manera se construyó la grafica pertinente para los dos sistemas, figura 7.35, en donde se observa como la reacción con Cu (I) mantiene una tendencia lineal por lo que se presume un modelo cinético de primer orden a pesar de que no se tiene una buena correlación entre los pesos moleculares (Mn) experimentales y teóricos. De manera contraria, la reacción de polimerización donde se utiliza Cu (II) no se observa un modelo de primer orden por lo que el control sobre la polimerización no fue del todo eficiente debido a las causas anteriormente expuestas.

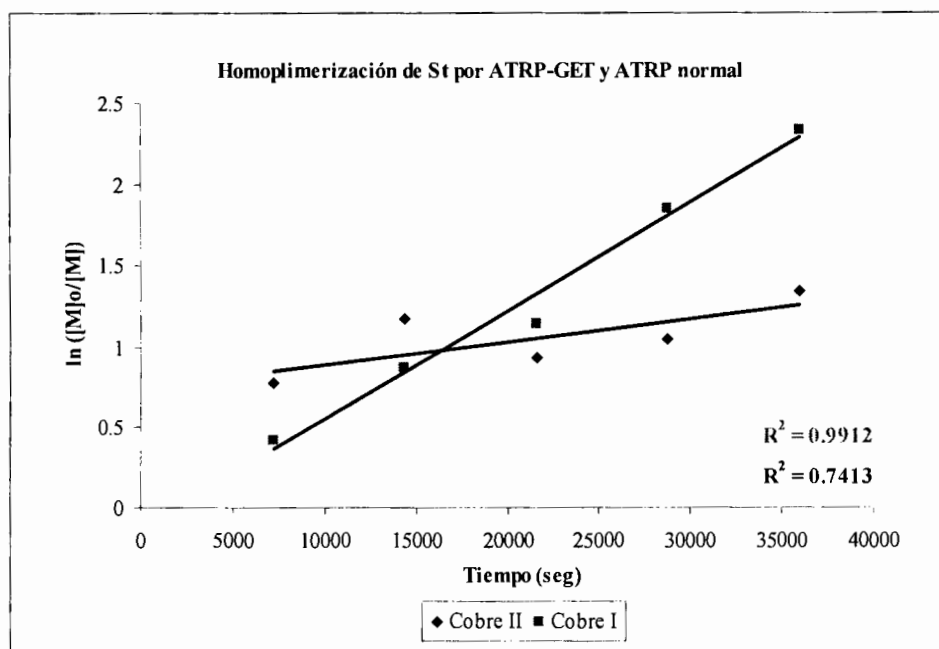


Figura 7.35. Grafica de Tiempo vs $\ln ([M]_0/[M])$ ◆ $[St]_0= 5.54M$, $[2-EHSn (II)]_0= 27.7mM$, $[HMTETA]_0= 83.1mM$, $[CuBr_2]_0= [2-Br-IBE]_0= 55.4mM$. ■ $[St]_0= 5.24M$, $[HMTETA]_0= 78.6mM$, $[CuBr]_0= [2-Br-IBE]_0= 52.4mM$.

Con ayuda de esta grafica (figura 7.35) se calculó el valor de la constante de velocidad aparente de polimerización (Kapp), ya que se obtiene al efectuar la regresión lineal en la

gráfica de $\ln ([Mo]/[M])$ contra el tiempo de reacción en segundos. Los valores de dichas constantes se muestran en la tabla 7.5.

Tabla 7.5. K_{app} (seg^{-1}) para la homopolimerización de St con Cu (I) y Cu (II).

	Cu (II)	Cu (I)
K_{app}	1.4206E-05	6.6616E-05

Con los datos de la tabla 7.5 se justifica el comportamiento de la gráfica anterior (figura 7.35), ya que para el caso de la reacción de polimerización con Cu (I) se tiene un valor de K_{app} cinco veces mayor que la K_{app} de la reacción con Cu (II), lo que indica que la velocidad de polimerización ocurre con mayor rapidez.

c) Funcionalidad de los sistemas catalíticos mediante ATRP-AGET Y ATRP clásica.

Otro parámetro importante a considerar, es la funcionalidad de los macroiniciadores resultantes de ambas técnicas, la cual se puede corroborar por medio de espectroscopia 1H -RMN.⁵⁶

La metodología para calcular la funcionalización del polímero de estireno se basa en la integración de la señal que aparece en el intervalo de 4.52 a 4.48 ppm correspondientes al hidrógeno bencílico que porta el átomo de halógeno al final de la cadena y las señales que aparecen en el intervalo de 3.65 a 3.52 ppm correspondientes a los hidrógenos metilénicos vecinos al átomo de oxígeno del iniciador. En la figura 7.36 se muestra un acercamiento de la región de interés en el espectro de 1H -RMN que describe la funcionalidad del polímero.

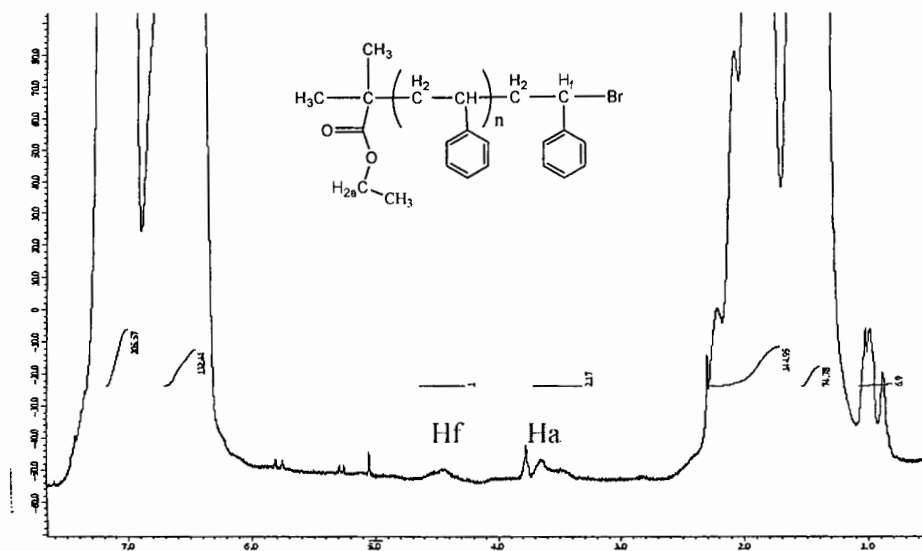


Figura 7.36. Espectro de ¹H-RMN del homopolímero de St preparado por ATRP, Mn 9345 g/mol (Exp 5).

La funcionalidad se calcula por medio de la ecuación 6.1:

$$\text{Funcionalidad (\%)} = 100[\text{H}_f / (\text{H}_a / 2)]$$

Ecuación 6.1. Cálculo de funcionalidad.

En la siguiente tabla se muestra la funcionalidad obtenida en las reacciones de polimerización:

Tabla 7.6. Funcionalidad de homopolimerización de St.

Experimento	Tiempo (min)	Funcionalidad	
		ATRP- AGET	ATRP
1	120	55	91
2	240	82	91
3	360	84	90
4	480	84	89
5	600	85	92

De acuerdo a estos resultados se decidió utilizar el sistema Cu (I) / HMTETA / 2-2-Br-IBE / St a 110°C en acetonitrilo con un tiempo de 480min (8hrs) para preparar los macroiniciadores, debido a su mejor control sobre la reacción de polimerización a pesar de los pesos moleculares tan altos, dejando de lado la polimerización ATRP- AGET ya que no se logro un control pertinente.

7.2.3. Polimerización de estireno empleando los sistemas Cu(I)Br/HMTETA y Cu(I)Cl/HMTETA en acetonitrilo.

Se decidió evaluar el efecto del átomo de halógeno para la preparación de los macroiniciadores con una alta funcionalidad. De acuerdo al mecanismo propuesto para ATRP, en donde se involucra un rápido intercambio del átomo de bromo del complejo de cobre hacia el polímero en crecimiento al final de la cadena. La propagación ocurre cuando el átomo de bromo se encuentra sobre el complejo de cobre y la cadena polimérica al final contiene un radical libre, esto provoca que la velocidad de polimerización sea rápida en el caso del átomo de bromo y más lenta en el caso del átomo de cloro. Esto es atribuido a la fuerza del enlace relativo de los enlaces C-Br y C-Cl. La debilidad del enlace C-Br resulta en que el átomo de Br pase mayor tiempo sobre el complejo de Cu que sobre la especie durmiente, por lo que el radical en crecimiento puede reaccionar de una forma más fácil con las moléculas del monómero. En el caso del átomo de Cl, debido a la mayor estabilidad del enlace C-Cl el átomo de cloro tenderá a pasar más tiempo sobre la especie durmiente, disminuyendo la velocidad de propagación.

Para evaluar el efecto del átomo de halógeno se realizaron una serie de reacciones preparativas en donde se utilizaron las mismas relaciones molares que en el caso de las polimerizaciones anteriores y se muestran en la tabla 7.7 en todas ellas se empleó acetonitrilo como disolvente:

Tabla 7.7. Relaciones molares para la homopolimerización de Estireno.

Monómero	Catalizador	Ligante	Iniciador
Estireno	CuBr CuCl	HMTETA	2-Br-IBE
Relación molar			
100	1	1.5	1
200			
300			

La caracterización de cada uno de los polímeros se llevó a cabo mediante la técnica de GPC para la determinación del M_n y IPD, los cuales se muestran en la tabla 7.8. Como se observa los resultados del $M_{n_{th}}$ con respecto al $M_{n_{GPC}}$ aun no se logra controlar del todo, las polidispersidades se mantuvieron dentro del rango de una polimerización viviente excepto para el experimento 3 con Cu(I)Br. Las conversiones fueron relativamente bajas menores al 50%.

Tabla 7.8. Resultados de los polímeros de Estireno.

Exp	Relación I/M	Tiempo (min)	Conversión (%)	$M_{n_{th}}$ (g/mol)	$M_{n_{GPC}}$ (g/mol)	IPD	Halógeno
1	1/100	480	58.21	5727	15402	1.555	Cu(I)Br
2	1/200	480	45.11	9432	23934	1.834	Cu(I)Br
3	1/300	480	39.86	11871	43155	2.181	Cu(I)Br
1	1/100	480	59.81	8575	16478	1.33	Cu(I)Cl
2	1/200	480	40.35	5144	16513	1.485	Cu(I)Cl
3	1/300	480	17.44	5129	13835	1.595	Cu(I)Cl

Cu(I)Br (100,200,300) $[St]_0 = 5.22M, 5.3M, 5.3M, [HMTETA]_0 = 78.3mM, 39.75 mM, 26.5mM, [CuBr]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 52.2mM, 26.5mM, 17.66 mM.$ Cu(I)Cl (100,200,300) $[St]_0 = 5.13M, 5.2M, 5.2M [HMTETA]_0 = 76.96mM, 39mM, 26mM [CuBr]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 51.3mM, 26mM, 17.3mM.$ Utilizando acetonitrilo a 110°C

A pesar de no contar con los resultados del todo convincentes y con la obtención del macroiniciador de St (PSt-Br o PSt-Cl) se procede con su aplicación en la preparación de copolímeros en bloque.

Dos macroiniciadores fueron elegidos para realizar las siguientes copolimerizaciones con MMA, uno con bromo (Mn: 15,402 g/mol) y el otro con cloro (Mn: 16478 g/mol).

7.2.4. Preparación de Copolímeros en Bloque con MMA

a) Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br y PSt-Cl con MMA en MEK en presencia de Cu (II).

Como se menciona en la parte de antecedentes de este trabajo, la síntesis de copolímeros en bloque puede ser realizado por dos rutas, la primera consiste en la adición secuencial de un segundo monómero al medio de reacción, cuando la concentración del primer monómero se haya consumido casi totalmente. La segunda ruta envuelve el aislamiento y purificación del primer polímero y su posterior aplicación como macroiniciador en la formación de un segundo bloque por ATRP.

Para la síntesis de copolímeros en bloque se puede además emplear la técnica de intercambio de halógeno, la cual mejora el proceso de propagación cruzada entre el macroiniciador y el monómero dando como resultado un copolímero con control de peso molecular e índice de polidispersidad adecuado.

Existen dos factores que gobiernan las reacciones de polimerización en bloque como son la funcionalidad de la cadena y la eficiencia de propagación cruzada, esta última depende principalmente de las constantes de velocidad y las constantes de equilibrio de activación/desactivación tanto del macroiniciador como de las cadenas en crecimiento.

Con el fin de favorecer las reacciones de propagación cruzada se adicionó una sal de Cu (II) ya que se intenta reducir la concentración de radicales en etapas iniciales de la polimerización, por otro lado el empleo de CuCl o CuBr, dependiendo del caso, combinado con un macroiniciador con funcionalidad terminal de un átomo de Br o Cl es mas conveniente para reacciones de copolimerización.

Por esto se decidió utilizar ambas técnicas en las copolimerizaciones del macroiniciador (PSt-Br y PSt-Cl) con MMA, como se muestra en la siguiente tabla 7.9:

Tabla 7.9. Copolimerización de los macroiniciadores con MMA.

Monómero	Catalizador	Ligante	Sales de Cu (II)	Iniciador		
				Abrev	Mn	F
MMA	CuCl	HMTETA	CuBr ₂	PSt-Br	15,402g/mol	81%
MMA	CuBr	HMTETA	CuBr ₂	PSt-Cl	16,478g/mol	100%
Relación molar						
200	1	1.5	0.5	1		
200	1	1.5	0.5	1		

La reacción de copolimerización se realizó en cinco tubos de ignición a 110°C en un intervalo de 2 horas tomando muestras cada 30 minutos, los copolímeros se precipitaron en metanol, los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7.10. Resultados para la polimerización con PSt-Br en MEK a 110°C.

Exp	Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol) (IR)	IPD (IR)
1	15	0.623	16602	21929	1.368
2	30	1.114	16699	18847	1.579
3	60	10.613	18583	21451	1.582
4	90	20.598	20563	20217	1.615
5	120	23.672	21173	22625	1.597

[MMA]₀= 1.58M, [HMTETA]₀= 11.85mM, [CuCl]₀= [PSt-Br]₀= 7.9mM, [CuBr₂]₀=3.95mM.

La composición del copolímero fue determinada por medio de ¹H-RMN (figura 7.37). Esto se logró relacionando los 5 hidrógenos aromáticos del estireno que aparecen en 7.4ppm con los 3 hidrógenos del grupo metoxilo del MMA en 3.46 ppm. El dato de conversión mostrada en la tabla 7.10 se refiere a la conversión exclusivamente del MMA.

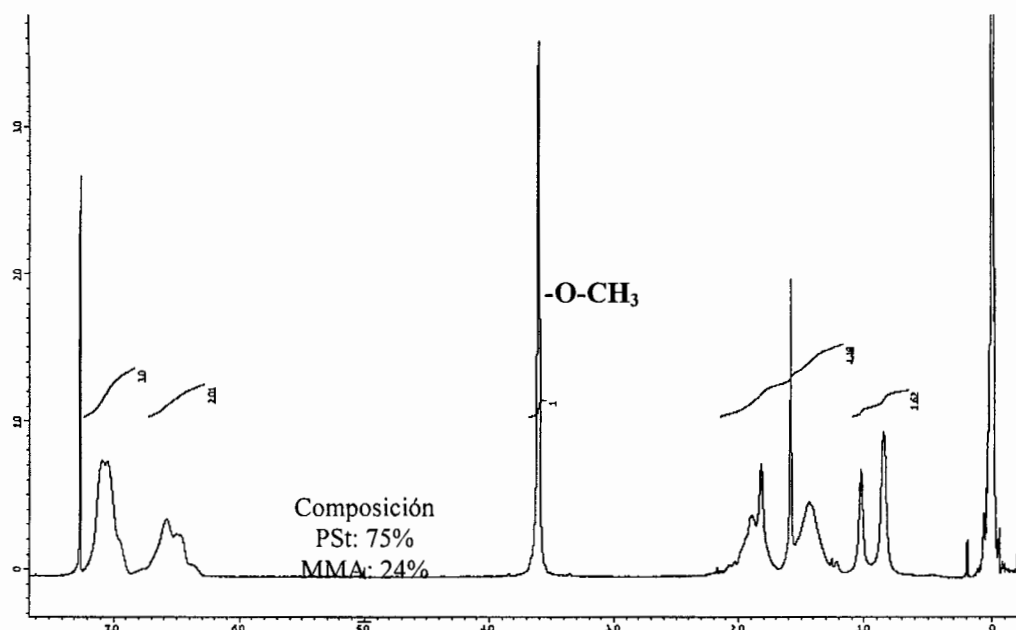


Figura 7.37. Espectro de ^1H RMN del copolímero en bloque Poliestireno-MMA (PSt-b-MMA).

Para el caso en donde se empleó el macroiniciador con terminación con un átomo de cloro, se utilizó un poliestireno obtenido con un % de conversión de 59.81 el cual muestra un Mn: 16,478 y un IPD: 1.33. Los resultados se muestran en la tabla 7.11.

Tabla 7.11. Resultados para la copolimerización con PSt-Cl.

Exp	Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol) (IR)	IPD (IR)
1	15	1.163	15635	15245	1.317
2	30	5.713	17624	15305	1.312
3	60	12.368	18959	17612	1.368
4	90	25.256	21545	18815	1.474
5	120	27.175	23673	19974	1.556
6	150	35.865	21929	22017	1.611

$[\text{MMA}]_0 = 1.49\text{M}$, $[\text{HMTETA}]_0 = 11.175\text{mM}$, $[\text{CuBr}]_0 = [\text{PSt-Br}]_0 = 7.45\text{mM}$, $[\text{CuBr}_2]_0 = 3.725\text{mM}$.

Al revisar los resultados obtenidos podemos decir que el rendimiento en ambos casos, cuando se emplea un macroiniciador de bromo o cloro se tiene un comportamiento similar, es decir una baja conversión en el bloque de MMA. Esto puede ser explicado conforme a que de acuerdo a su funcionalidad, que es superior al 85%, se formó el radical inicial, sin embargo este no fue capaz de realizar la reacción de propagación cruzada, esto fue

corroborado por $^1\text{H-RMN}$ ya que el espectro del copolímero aislado indican la pérdida de la señal en el intervalo de 4.52 a 4.48 ppm correspondientes al hidrógeno bencílico que porta le átomo de halógeno al final de la cadena, lo que indica una pérdida de la funcionalidad.

Una solución a este problema es el intentar contar con macroiniciadores con una funcionalidad más alta. Para su preparación, se consideró la observación de Matyjaszewski ⁵⁶ en técnicas de polimerización radicalicas por transferencia de átomo, que menciona que para lograr una alta funcionalidad es necesario reducir las reacciones de terminación. Conforme avanza la reacción (a mayores valores de conversión) se presentan en mayor medida las reacciones de recombinación favorecidas sobre las de desproporción y por ende la pérdida de funcionalidad de las cadenas. Por lo que si se desea una alta funcionalidad se requiere que los polímeros sean obtenidos a bajas conversiones en la reacción de polimerización.

Una sugerencia hecha por Klumperman ⁵⁵ es que al referirse al mecanismo de polimerización por ATRP por catálisis de Cu, sugiere que es necesario aumentar la concentración de las especies durmientes en el transcurso de la reacción y esto se logra con la adición de Cu II ya que una vez que se forman los radicales libres por efecto del complejo de cobre I, estos se desactivan con el halógeno presente en el complejo de Cu II, que por efecto de concentración incrementa la cantidad de especies durmientes y por ende la funcionalización terminal del polímero.

Debido a este problema se decidió preparar otros macroiniciadores que pudieran ser empleados para la síntesis de copolímeros en bloque principalmente obtenidos del mismo método de preparación con la diferencia de que la polimerización sea detenida a bajas conversiones. Para y con la adición de sales de Cu (II) al sistema.

Así se prepararon macroiniciadores en forma preparativa en donde se emplearon las relaciones molares mostradas en la tabla 7.12:

Tabla 7.12. Polimerización de St por ATRP empleando el sistema CuBr(I)/CuBr(II)/HMTETA en MEK.

Exp	Relación I/M	Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol)	IPD	F (funcionalidad)
1 ^a	1/59.54	480	73.30	4741	8137	1.485	62.86
2 ^a	1/100.29	738	70.30	7538	10869	1.37	73.08
3 ^a	1/149.07	738	71.28	5129	18321	1.469	32.49
4 ^b	1/100	540	66.40	6938	11308	1.395	86.43
5 ^b	1/200	540	49.21	10112	17044	1.401	77.34
6 ^b	1/300	540	51.63	16088	12279	1.438	98

^a Relación molar CuBr/CuBr₂/Ligante (1:0.05:1); Exp.(1,2,3) [St]₀= 4.74M, 5.2M, 5.25M, [HMTETA]₀=[CuBr]₀= [2-Br-IBE]₀= 79.61mM, 52mM, 35.21mM, [CuBr₂]₀= 3.98mM, 2.6mM, 1.76mM.

^b Relación molar CuBr/CuBr₂/Ligante (1:0.1:1), Exp(4, 5, 6) [St]₀= 5.21M, 5.27M, 5.29M [HMTETA]₀=[CuBr]₀= [2-Br-IBE]₀= 52.1mM, 26.24mM, 17.63mM, [CuBr₂]₀= 26.05mM, 13.18mM, 8.81mM

En los resultados encontrados para estas reacciones se puede observar que la adición de Cu (II) trae consigo un incremento en la funcionalidad terminal ya que al pasar de 0.05 a 0.1 en la relación molar se pudo llegar al 98% en el valor de la funcionalidad, un dato adicional es que en esta serie de experimentos se tiene un índice de polidispersidad menores a 1.5, lo que indica una mejora en el control en la reacción de polimerización.

Para evaluar las condiciones de polimerización, y el efecto del tamaño del bloque de estireno, se decidió emplear los macroiniciadores obtenidos, en primer lugar se utilizó un par de macroiniciadores que tiene un Mn: 8137 g/mol y una funcionalidad de 62% otro con un Mn: 10,869 g/mol y 73% de funcionalidad y unas relaciones molares de MMA/CuCl/HMTETA/PSt-Br (300/1/1/1). Los resultados se muestran en la tabla 7.14.

b). Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con MMA en MEK.

Tabla 7.13.- Parámetros moleculares de los macroiniciadores utilizados.

Exp	Mn _{GPC} de PSt-Br (g/mol)	IPD de PSt-Br	F
1	8,137	1.485	62%
2	10,869	1.37	73%

Tabla 7.14. Resultados de la reacción de copolimerización de MMA PSt-Br por medio de ATRP.

Exp	Tiempo (min)	Conversion (%)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol) (IR)	IPD (IR)
PSt-Br (8137g/mol)					
1	15	15.5791	12804	10425	1.761
2	30	21.241	14567	11803	1.912
3	60	32.236	15720	13776	2.016
4	90	32.690	18503	14421	2.133
5	120	38.455	20281	14894	2.198
6	150	47.067	22895	16390	2.174

[MMA]₀= 4.3M, [HMTETA]₀=[CuCl]₀= [2-Br-IBE]₀= 14.33mM. En MEK a 75°C.

Exp	Tiempo (min)	Conversion (%)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol) (IR)	IPD (IR)
PSt-Br (10869 g/mol)					
1	15	5.172	13016	12031	1.317
2	30	13.652	16537	13827	1.402
3	60	22.121	20054	14663	1.503
4	90	28.237	22593	15652	1.579
5	120	33.417	24744	21704	1.526

[MMA]₀= 3.97M, [HMTETA]₀=[CuCl]₀= [2-Br-IBE]₀= 13.23mM. En MEK a 75°C.

Al analizar los datos de la primer reacción, se puede observar bajas conversiones de reacción, sin embargo el comportamiento del Mn de copolímero con respecto a la conversión tiene un comportamiento lineal lo que da un indicio de que se formó un macro radical que reaccionó con el MMA de una manera controlada como se puede apreciar en la figura 7.38.

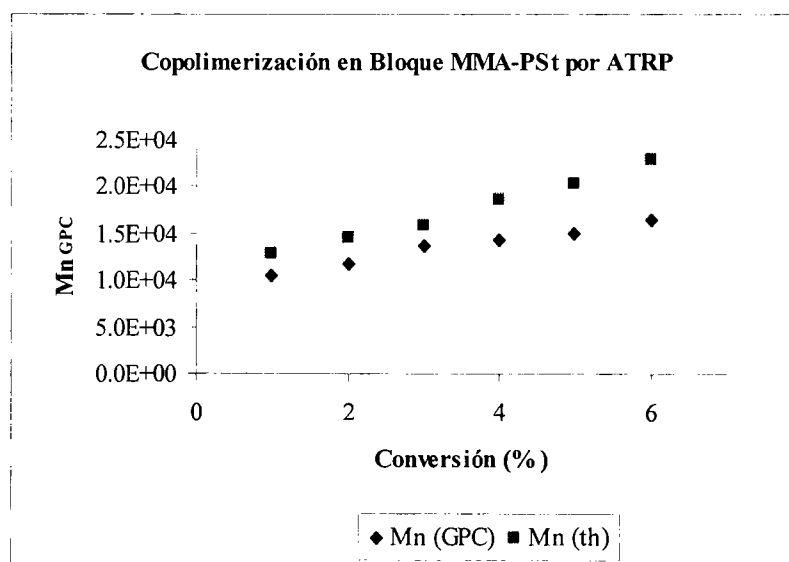


Figura 7.38. Comportamiento del peso molecular del copolímero MMA-Pst con respecto a la conversión (Macroiniciador PSt-Br de 8,137g/mol, IPD: 1.485, F:62%). $[MMA]_0 = 4.3M$, $[HMTETA]_0 = [CuCl]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 14.33mM$.

El análisis de RMN para este copolímero indica que se insertó la fracción del MMA debido a la presencia de la señal en 3.5 ppm que corresponde a el metóxido de MMA, como se puede apreciar en la figura 7.39.

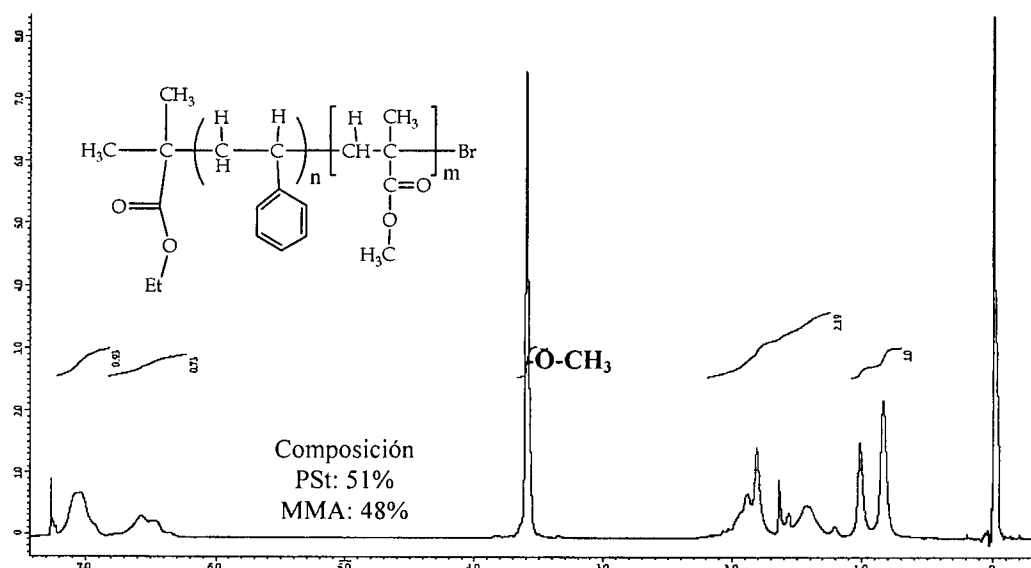


Figura 7.39. Espectro de 1H RMN para el copolímero en bloque MMA-PSt. (Macroiniciador PSt-Br de 8,137g/mol, IPD: 1.485, F:62%).

En la figura 7.40 se muestran las curvas de elusión para los copolímeros obtenidos, es evidente que en todos los casos existe una cantidad residual del macro iniciador, que como se ha comentado anteriormente, básicamente pierde la funcionalidad en el transcurso de la reacción.

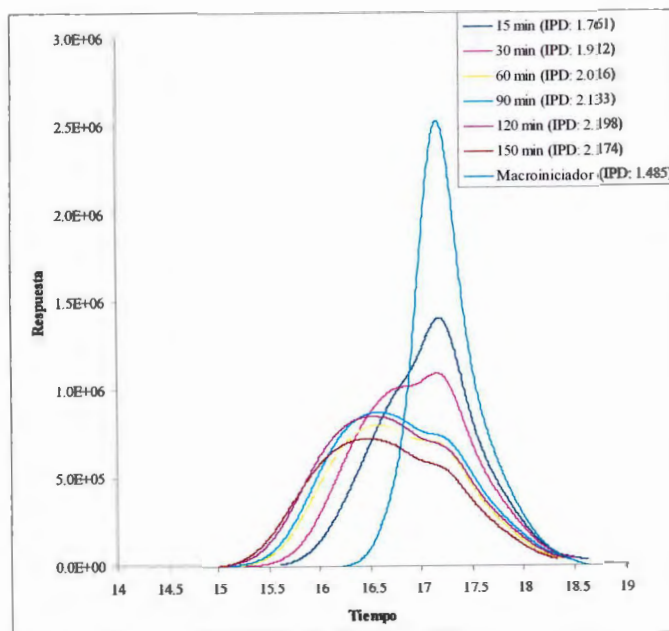


Figura 7.40. Curvas de elusión de los copolímeros en bloque MMA-PSSt. (Macroiniciador PSSt-Br de 8,137g/mol, IPD: 1.485, F: 62%). $[MMA]_0 = 4.3M$, $[HMTETA]_0 = [CuCl]_0 = [2-Br-IBE]_0 = 14.33mM$.

Con respecto al segundo copolímero obtenido (Macroiniciador PSSt-Br de 10,869g/mol, IPD: 1.37, F:73%), se puede observar claramente que tiene el mismo comportamiento que en el caso anterior con los que podemos decir que el resultado es reproducible bajo las condiciones experimentales evaluadas, por lo que nuestro siguiente paso fue emplear los macro iniciadores de mayor funcionalidad frente a reacciones de copolimerización con los monómeros azo sintetizados previamente.

7.3. Copolimerización con los monómeros tipo Azo.

a) Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenilmetacrilato en MEK a 85°C.

Una vez establecidas las condiciones de copolimerización, se decidió realizar las reacciones de copolimerización del compuesto 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato que se nombrará en lo subsecuente como monómero azo1, de acuerdo con la reacción (figura 7.41):

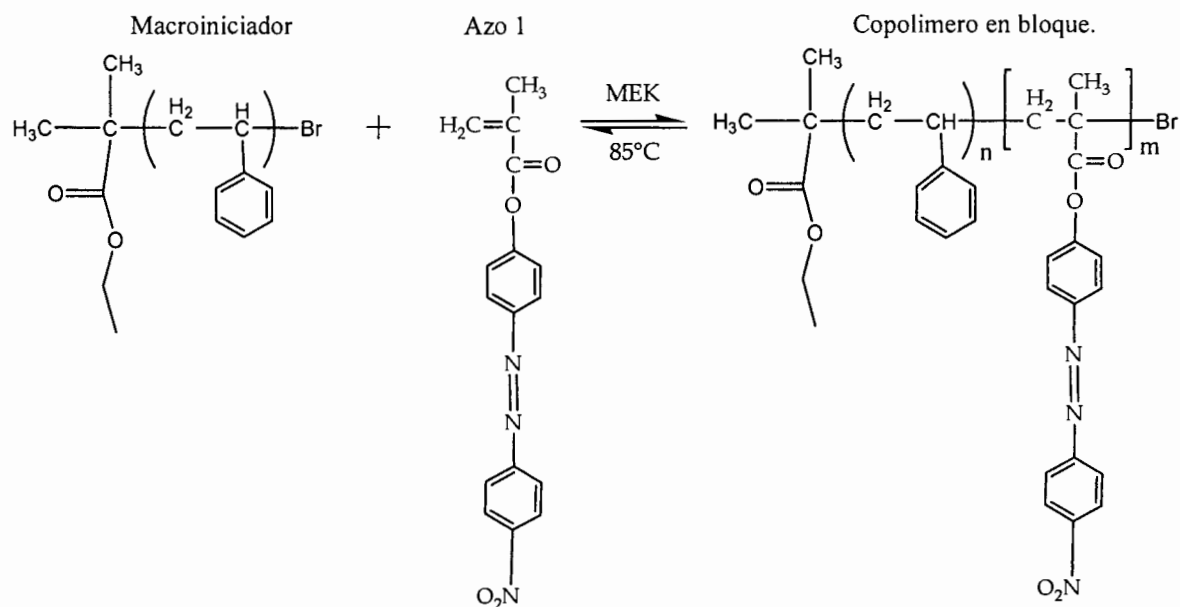


Figura 7.41. Copolimerización del Macroiniciador PSt-Br con Azo 1.

Para realizar las reacciones de copolimerización se seleccionó el macroiniciador que tiene las siguientes características: $M_n=10,869\text{g/mol}$, $\text{IPD}=1.37$ (conversión: 70.30%), funcionalidad del 73%, bajo las siguientes relaciones molares: Azo1/CuCl/HMTETA/PSt-Br (58/1/1/1). Después de realizar la reacción, se precipitaron las muestras obtenidas y se obtuvieron los valores de M_n por medio de GPC resultando los datos mostrados en la tabla 7.15.

Tabla 7.15. Copolimerización de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenilmetacrilato.

Exp	Tiempo (min)	Conversion (%)	Mn _{th} (g/mol)
1	15	10.39	11482
2	30	10.59	11525
3	60	11.01	11470
4	90	11.34	11653
5	120	12.60	11598
6	150	13.56	11659

[Azo 1]₀ = 1.11M, [HMTETA]₀=[CuCl]₀=[PSt-Br]₀= 19.13mM.
Como disolvente MEK a 85°C.

Como se puede observar en la tabla 7.15, el Mn permanece sin cambio, por lo que podemos decir que la reacción de copolimerización bajo las condiciones de análisis fue infructuosa. Modificaciones a las condiciones de polimerización como lo es el incremento de la temperatura (hasta 110°C) y tiempo de reacción (hasta 14 horas de reacción) condujeron al mismo resultado, por lo que se decidió evaluar la reactividad del monómero azo 1 al realizar una reacción de homopolimerización bajo condiciones de reacción de ATRP (figura 7.42). Empleando el 2-Br-IBE como iniciador a 110°C en THF como disolvente, las relaciones molares empleadas fueron: Azo1/CuBr/HMTETA/2-Br-IBE 50/1/1/1)

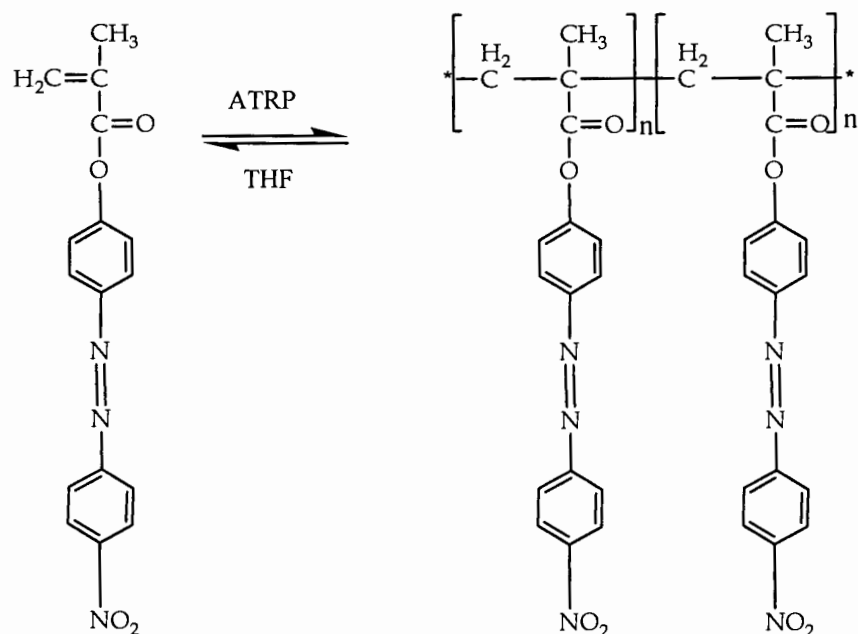


Figura 7.42. Homopolimerización de Azo 1.

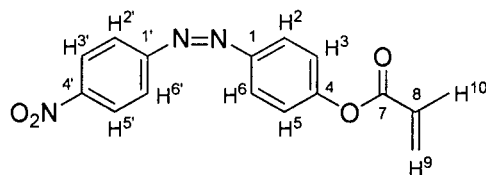
Los resultados (tabla 7.16) muestran que el monómero azo 1 no fue capaz de polimerizar bajo las condiciones probadas de ATRP.

Tabla 7.16. Resultados de la homopolimerización de Azo 1.

Exp	Tiempo (min)	Conversión (g/mol)	Mn _{th} (g/mol)
1	780	3.2871	709
2	1560	3.7792	786
3	2340	2.8716	644

[Azo 1]₀ = 0.79M, [HMTETA]₀ = [CuCl]₀ = [2-Br-IBE]₀ = 15.8mM.
Como disolvente THF a 110°C

Una probable hipótesis a este fenómeno, esta dada por la estructura altamente resonante del azo monómero el cual muestra una alta conjugación aunado a la deficiencia electrónica promovida por el grupo nitro presente en la posición 4'. Esto provoca que el radical libre sea lo suficientemente estable como para reducir su reactividad frente a las reacciones de adición a dobles enlaces o que intervenga en la reacción de polimerización consumiendo radicales libres.



Con el fin de poder probar la hipótesis planteada, se decidió utilizar el 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato, que subsecuentemente se nombrará monómero azo 2 el cual contiene un grupo etilo entre el grupo metacrililo y el oxígeno fenólico, esto con el fin de evitar la conjugación hacia el grupo metacrililo. También el grupo nitro está ausente en esta molécula, por lo que si la hipótesis es cierta, se espera que esta molécula tenga una reactividad mas alta que su análogo azo 1.

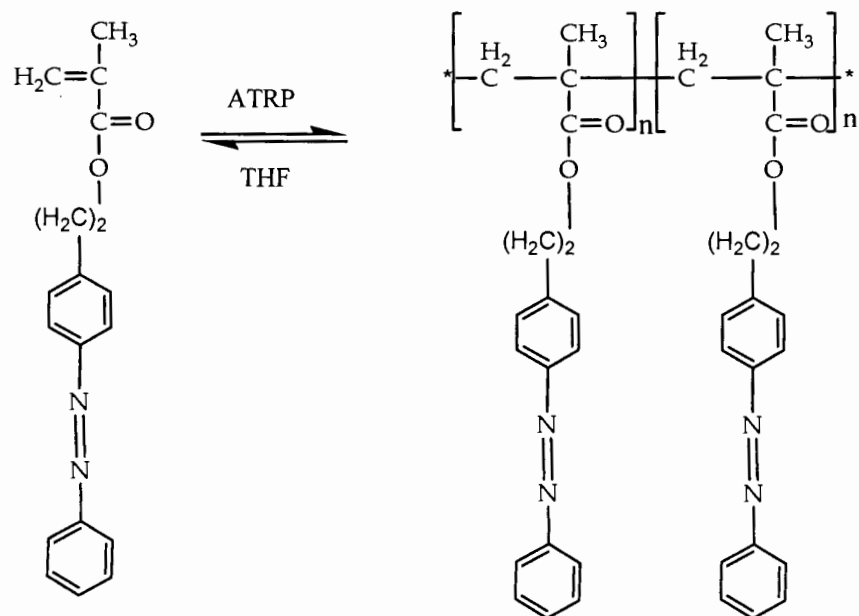


Figura 7.43. Reacción de homopolimerización de Azo 2.

Se realizó la reacción de homopolimerización del monómero azo 2 (figura 7.43), empleando las mismas condiciones experimentales para la homopolimerización del monómero azo 1, es decir empleando el 2-Br-IBE como iniciador a 110°C en THF como disolvente. Las relaciones molares empleadas fueron: Azo 2/CuBr/HMTETA/2-Br-IBE 60/1/1/1). Los resultados se muestran en la tabla 7.17.

Tabla 7.17. Resultados de la polimerización de Azo 2.

Exp	Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol) (IR)	IPD (IR)
1	780	25.96	4366	8889	1.58
2	1560	34.83	5790	9742	1.594
3	2340	38.40	5721	10902	1.713

[Azo 2]₀ = 0.91M, [HMTETA]₀ = [CuCl]₀ = [PSt-Br]₀ = 18.2mM, como disolvente THF a 110°C.

Como se puede observar en la tabla 7.17, después de 40 horas de reacción se logra obtener el 38% de rendimiento de un sólido que tiene un Mn: 10902 g/mol y un IPD: 1.7.

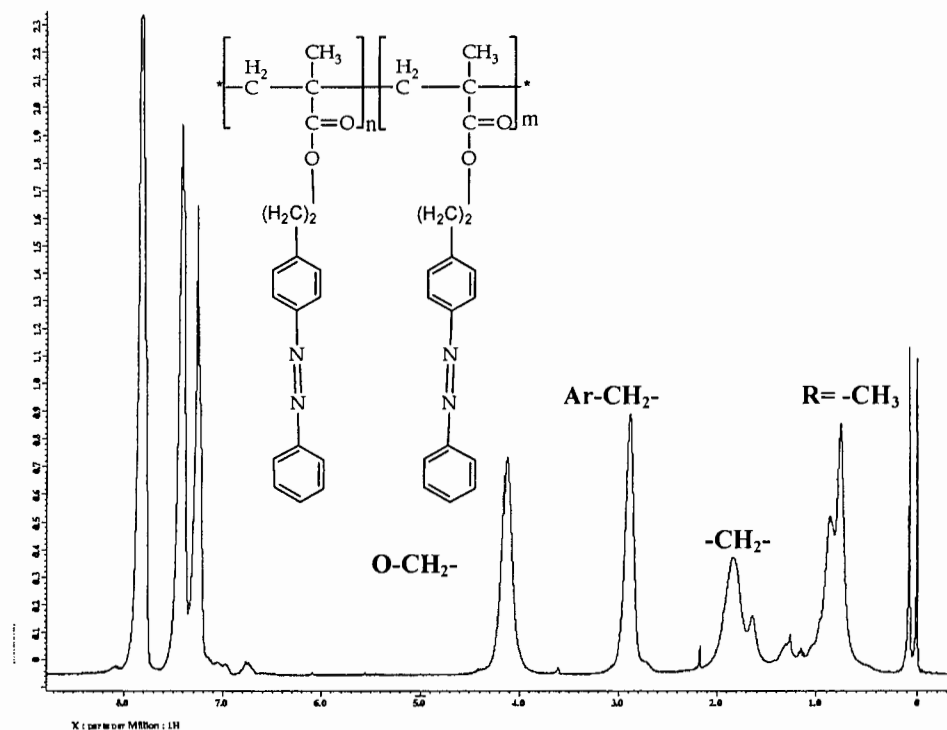


Figura 7.44. Espectro ^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm) del homopolímero del compuesto azo 2. (Mn_{GPC} : 10,902g/mol, IPD: 1.7).

El espectro de RMN de este compuesto se muestra en la figura 7.44, en el se puede observar las señales aromáticas que aparecen con un desplazamiento químico de 8 a 7.2 ppm, en 4.2 y 3.0 ppm los hidrógenos metilénicos del grupo fenetilo y las señales en 1.2 y 1.8 ppm las señales metilénicas y metínicas, esta evidencia muestra que se tiene el homopolímero del monómero azo 2, podemos decir que la reactividad de esta molécula es superior a la del monómero azo 1.

Una vez probada la reactividad del monómero azo 2, se decidió probar la reacción de copolimerización entre el macroiniciador de estireno y el monómero azo 2 (figura 7.45), para ello se diseñaron una serie de reacciones mostradas en la tabla 7.18.

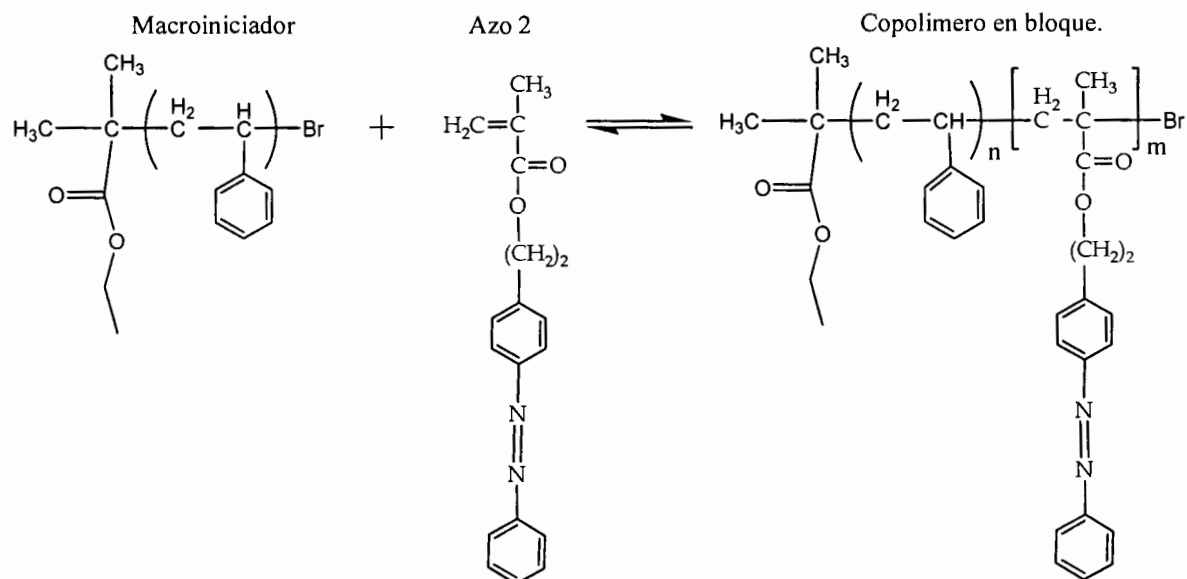


Figura 7.45. Reacción de copolimerización.

Tabla 7.18. Condiciones experimentales para la copolimerización en bloque de PSt-Br con 4-(fenildiazenil)fenil metacrilato a 85°C.

Exp	Mn PSt-Br	IPD PSt-Br	Relación M/MI	Solvente	Tiempo	Temp
1 ^a	10,869	1.37	58/1	MEK	15-720	85°C
2 ^b	12,279	1.438	60/1	THF	60-1588.8	85°C

^a Relación molar CuCl/HMTETA (1:1); [Azo 2]₀ = 1.11M, [HMTETA]₀ = [CuCl]₀ = [PSt-Br]₀ = 19.13mM.

^b CuCl/Ligante (1:1), [Azo 2]₀ = 1.05M, [HMTETA]₀ = [CuCl]₀ = [PSt-Br]₀ = 17.5mM.

En la tabla 7.18 se muestra el experimento 1 en donde una característica importante es que se empleó CuCl con la finalidad de promover la reacción de propagación cruzada ya que el átomo de cloro tendería a pasar más tiempo en el átomo de carbono terminal de la cadena en crecimiento. La diferencia entre las reacciones 1 y 2 es que se realizaron en diferentes disolventes, donde es más soluble el monómero azo 2. Los resultados de estos experimentos (1 y 2) de la tabla 7.18, indican que después de 26 horas de reacción el máximo rendimiento obtenido fue solo del 6% por lo que podemos decir que en estas reacciones no se pudo obtener el copolímero en bloque.

Con el fin de poder tener un copolímero en bloque se planeó introducir una sal de Cu (II) para aumentar las especies durmientes, se adicionó una relación molar de 1:2 en la relación Cu (I): Cu (II). Se utilizó un macroiniciador de 12,279 g/mol (IPD: 1.438, % Conversión: 51.63%, F: 98%) en THF a 100°C. Los resultados encontrados se muestran en la tabla 7.19.

Tabla 7.19. Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con Azo 2.

Exp	Tiempo (min)	Conversión (g/mol)	Mn _{th} (g/mol)	Mn _{GPC} (g/mol) (IR)	IPD (IR)
1	360	1.68	21549	16047	1.374
2	720	4.69	24309	18078	1.416
3	1080	18.15	30128	18141	1.453
4	1440	24.97	33075	18958	1.474
5	3900	29.35	34970	21123	1.556

Relación molar: St/CuBr/CuBr₂/HMTETA/PSt-Br (143:1:2:1:1); [Azo 2]₀= 2.43M, [HMTETA]₀=[CuCl]₀= [PSt-Br]₀= 16.99mM, [CuBr₂]₀=.33.98

Los resultados muestran que fue posible obtener el copolímero en bloque en un 29% de conversión, en la figura 7.46 se muestra el comportamiento del Mn del copolímero en bloque y la conversión, aquí se puede observar que se tiene un comportamiento controlado de la reacción de copolimerización.

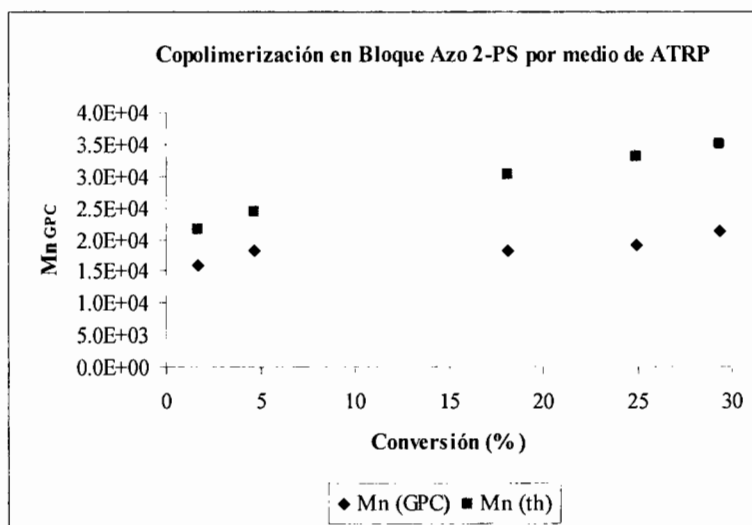


Figura 7.46. Comportamiento del peso molecular con respecto al rendimiento para la reacción de copolimerización para el monómero azo2- PS. [Azo 2]₀= 2.43M, [HMTETA]₀=[CuCl]₀= [PSt-Br]₀= 16.99mM, [CuBr₂]₀=.33.98.

El producto aislado presenta un espectro de resonancia que es mostrado en la figura 7.47. Aquí se puede apreciar las señales características del poliestireno y del monómero azo 2, que son las señales en 7.85 y 7.75 ppm, señales aromáticas del monómero azo 2, además se aprecian las dos señales características en 4.2 y 3.5 ppm del grupo fenetilo, con estas señales se corroboran la presencia del polímero Azo 2 en el copolímero final.

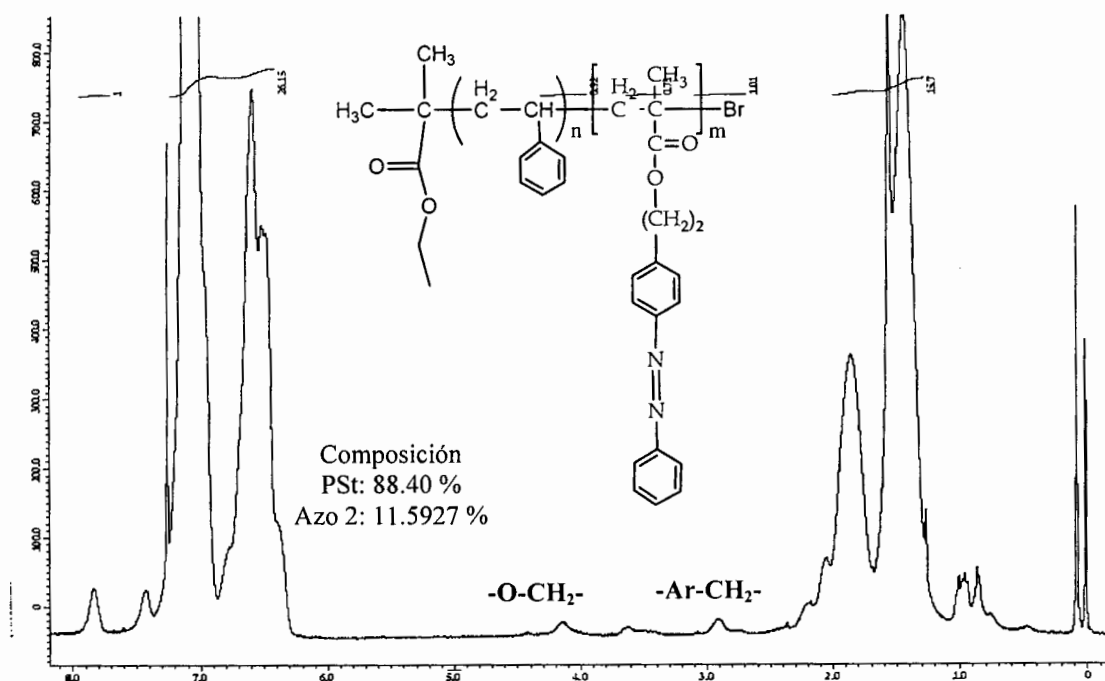


Figura 7.47. Espectro ¹HRMN (CDCl₃, δppm) del copolímero PSt-azo2 obtenido por ATRP.

Con los anteriores resultados podemos decir que este monómero tiene una mayor reactividad que el monómero azo 1, sin embargo con lo encontrado hasta el momento la reactividad del monómero azo 2 no permite obtener bloques lo suficientemente grandes.

Por último, se tomaron también espectros UV-vis del copolímero con diferentes tiempos de irradiación como puede observarse en la figura 7.48.

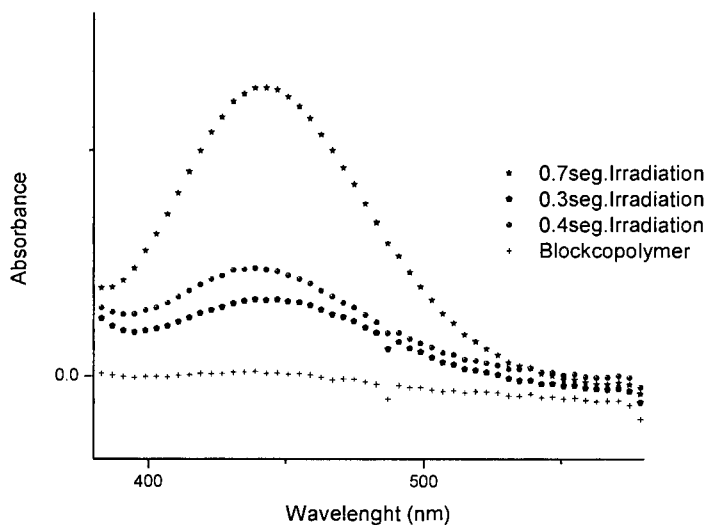


Figura 7.48. Espectro UV-vis (THF) del copolímero PSt-azo2 obtenido por ATRP.

En el espectro se aprecia como luego de 0.7 seg de irradiación claramente se incrementa la banda de absorción en la región del visible en aproximadamente 430 nm correspondiente a la transición trans-cis del grupo azo en el copolímero.

VIII. CONCLUSIONES.

Como los resultados obtenidos podemos decir que se llegaron a las siguientes conclusiones:

Con respecto a la síntesis de los monómeros azo.

- Se logró obtener el monómero azo 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato con rendimientos globales de 80%. La caracterización por diversas técnicas espectroscópicas tales como IR, ^1H y ^{13}C -RMN, COSY y espectrometría de masas corroboran que la síntesis fue exitosa.
- La síntesis del monómero azo 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato se logró obtener en rendimientos globales de 60%, su estructura fue validada por medio de diversas técnicas espectroscópicas tales como IR, ^1H y ^{13}C -RMN, COSY. La estabilidad térmica de este compuesto es baja por lo que en la espectrometría de masas no fue posible obtener el ión molecular.

Con respecto a la reacción de preparación del macroiniciador de estireno por medio de la metodología ATRP-AGET:

- Bajo las condiciones evaluadas con respecto a la relación molar de Cu (II):Sn (II) [1:3 y 1:0.5] empleando acetonitrilo como disolvente, no fue posible obtener condiciones controladas de polimerización.

Con respecto a la reacción de preparación del macroiniciador de estireno por medio de la metodología ATRP:

- La adición de una sal de Cu (II) dentro de la reacción de polimerización de estireno a 110°C conduce a un incremento de las especies durmientes resultando en un incremento en la funcionalidad terminal del macroiniciador de esta manera se logró un buen control en la polimerización.

Con respecto a las reacciones de copolimerización:

- Fue posible la preparación del copolímero en bloque MMA-PS por medio de la metodología de ATRP con conversiones cercanas al 50%, aparentemente la reacción de propagación cruzada es una limitante en este tipo de copolimerizaciones.
- La estructura química del monómero azo 1, conduce a que se tenga una muy baja reactividad que imposibilita, bajo las condiciones de operación evaluadas la preparación de copolímeros en bloque.

Fue posible obtener copolímeros en bloque monómero azo 2-PS en un 30% de rendimiento con la adición de Cu (II) a la reacción de copolimerización. La reacción sigue un comportamiento controlado en su comportamiento de peso molecular con respecto a la conversión.

IX. BIBLIOGRAFÍA.

1. (a) Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem Rev* **2002**, 102, 4139-4176. (b) Rasmussen, P. H.; Ramanujam, P. S.; Hvilsted, S.; Berg, R. H. *J Am Chem Soc* **1999**, 121, 4738-4743. (c) Natansohn, A.; Rochon, P.; Ho, M. S.; Barrett, C. *Macromolecules* **1995**, 28, 4179-4183.
2. (a) Ichimura, K. *Chem Rev* 2000, 100, 1847-1874. (b) Tian, Y. Q.; Watanabe, K.; Kong, X. X.; Abe, J.; Iyoda, T. *Macromolecules* **2002**, 35, 3739-3747. (c) He, X. H.; Yan, D. Y. *Macromol Rapid Commun* **2004**, 25, 949-953. (d) He, X. H.; Zhang, H. L.; Yan, D. Y.; Wang, X. Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2003**, 41, 2854-2864. (e) Han, Y. K.; Dufour, B.; Wu, W.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2004**, 37, 9355-9365. (f) Yu, H. F.; Shishido, A.; Ikeda, T.; Iyoda, T. *Macromol Rapid Commun* **2005**, 26, 1594-1598.
3. (a) Mao, G.; Wang, J.; Clingman, S. R.; Ober, C. K.; Chen, J. T.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1997**, 30, 2556-2567. (b) Cui, L.; Tong, X.; Yan, X. H.; Liu, G. J.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2004**, 37, 7097-7104.
4. (a) Wang, S. X.; Advincula, R. C. *Org Lett* **2001**, 3, 3831-3834. (b) Tsuda, K.; Dol, G. C.; Gensch, T.; Hofkens, J.; Latterini, L.; Weener, J. W.; Meijer, E. W.; Schryver, F. C. *J Am Chem Soc* **2000**, 122, 3445-3452. (c) Li, S.; McGrath, D. V. *J Am Chem Soc* **2000**, 122, 6795-6796.
5. (a) Holland, N. B.; Hugel, T.; Nuert, G.; Cattani-Scholz, A.; Renner, C.; Oesterhelt, D.; Moroder, L.; Seitz, M.; Gaub, H. E. *Macromolecules* **2003**, 36, 2015-2023. (b) Wu, S.; Zeng, F.; Yao, S.; Tong, Z.; She, W.; Luo, D. *Macromolecules* **2003**, 36, 9292-9294.
6. (a) Brown, D.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* **1995**, 28, 6116-6123. (b) Ho, M. S.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* **1995**, 28, 6124-6127.
7. (a) Kim, D. Y.; Li, L.; Jiang, X. L.; Shivshankar, V.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. *Macromolecules* **1995**, 28, 8835-8839. (b) Che, P. C.; He, Y. N.; Wang, X. G. *Macromolecules* **2005**, 38, 8657-8663.
8. (a) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J Am Chem Soc* **1995**, 117, 5614-5615. (b) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem Rev* **2001**, 101, 3689-3746; (c) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721-1723.
9. (a) Cui, L.; Zhao, Y.; Yavrian, A.; Galstian, T. *Macromolecules* **2003**, 36, 8246-8252. (b) Cui, L.; Dahmane, S.; Tong, X.; Zhu, L.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2005**, 38, 2076-2084. (c) Jin, M.; Yang, Q. X.; Lu, Ran.; Xu, T. H.; Zhao, Y. Y. *J Polymer Science Part A: Polym Chem* **2004**, 42, 4237-4247.
10. Zhang, X.; Wang, P.; Zhu, P. W.; Cheng, Y.; Xi, F. *Macromol Chem Phys* **2000**, 201, 1853-1857.
11. (a) Minkin, V. I. *Chem. Rev.* 2004, 104, 2751-2776, (b) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.*; **2000**; 100(5), 1741-1754 (c) Kawata, S; Kawata Y. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1777-1788.

12. Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent, "Photochromism: Molecules and Systems", Ed. Elsevier, **1990**
13. Heinrich Zollinger, "Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", Second, revised edition, **1991**.
14. J. M. Tedder, *Roe, A. Org. React.* **1949**, 5, 193-196.
15. S. Xie, A. Natansohn, and P. Rochon, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 403-411
16. G. Sudesh Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1915-1925.
17. (a) Paik, C.; Morawetz, H. *Macromolecules* **1972**, 5, 171-177. (b) Wildes, P. D.; Pacifici, J. G.; Irick, G.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2004-2008. (c) Schanze, K. S.; Mattox, T. F.; Whitten, D. G. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2808-2813. (d) Asano, T.; Okada, T.; Shinkai, S.; Shigematsu, K.; Kusano, Y.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5161-5165. (e) Asano, T.; Yano, T.; Okada, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4900-4904. (f) Asano, T.; Okada, T. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4387-4391. g) Asano, T.; Okada, T. *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 4454-4458.
18. (a) Tomiki Ikeda,* Shin Horiuchi, Durga B. Karanjit, Seiji Kurihara, and Shigeo Tazuket, *Macromolecules* **1990**, 23, 36-42. (b) Takeo Sasaki, Tomiki Ikeda,' and Kunihiro Ichimura, *Macromolecules* **1992**, 25, 3807-3811. (c) Tomiki Ikeda,' Shin Horiuchi, Durga B. Karanjit, Seiji Kurihara, and Shigeo Tazuket, *Macromolecules* **1990**, 23, 42-48 (d) M. S. Ho and A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **1995**, 28, 6124-6127
19. (a) Werner Kahler,t Douglas R. Robello,' Craig S. Willand, and David J. Williams, *Macromolecules* **1991**, 24, 4589-4599 (b) M. L. Schilling and H. E. Katz, *Chemistry of Materials* **1989**, 1, 668-673
20. H. Mensinger' and A. Biswast, H. Poths, *Macromolecules* **1992**, 25, 3156-3163
21. Hall, H. K.; Kuo, T; Leslie, T. M. *Macromolecules* **1989**, 22, 3525-3529.
22. (a) Allcock, H. R.; Dembek, A. A.; Kim, C.; Devine, R. L. S.; Shi, Y.; Steier, W. H.; Spangler, C. W. *Macromolecules* **1991**, 24, 1000-1010 (b) Chen, C.; Dalton, L.; Yu, L.; Shi, Y.; Steier, W. *Macromolecules* **1992**, 25, 4032-4035. (c) Chen, M.; Yu, L.; Dalton, L.; Shi, Y.; Steier, W. *Macromolecules*, **1991**, 24, 5421-5428.
23. (a) Hall, H. K.; Kuo, T. M. *Macromolecules* **1989**, 22, 3525-3529. (b) Eaton, D. *Science* **1991**, 253, 281-287
24. (a) O. W. Webster, *Science*, **1991**, 251, 887-893. (b) Wade A. Braunecker, Krzysztof Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 93-146
25. Hanns Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3581-3610.
26. Hanns Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3925-3927.
27. J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*; **1995**, 117, 5614-5615.
28. K. Matyjaszewski, J. Xia; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2921-2990.
29. J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7901-7910.
30. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules*, **1997**, 30, 8161-8164.
31. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **2000**, 33, 6746-6751.
32. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2420-2424.
33. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, S. G. Gaynor, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 2289-2292.
34. J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7697-7700.
35. T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 901-915.
36. (a) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614-5615. (b) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 7901-7910.
37. K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1998**, 31, 4710-4717.

38. M. Destarac, J. M. Brassiere, B. Boutevin, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18, 967-974.
39. G. Kickelbick, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, 20, 341-346.
40. A. J. Amass, C. A. Wyres, E. Colclough, I. M. Hohn, *Polymer*, **1999**, 41, 1697-1702.
41. B. Yu, E. Ruckenstein, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 4191-4197.
42. Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, R. Pelton, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 1169-1175.
43. K. Davis, J. O'Malley, H. Paik, K. Matyjaszewski; *Polym. Prep. Polym. Chem.*, **1997**, 38, 1, 687-688.
44. (a) Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules* **1995**, 28, 7970-7972. (b) Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 305-316.
45. (a) Matyjaszewski K.; Wang J.-L.; Grimaud T.; Shipp, D. A. *Macromolecules* **1998**, 31, 1527-1534. (b) Wang J.-L.; Grimaud T.; Matyjaszewski K. *Macromolecules* **1997**, 30, 6507-6512. (c) Granel C.; Dubois P.; Jérôme, R.; Teyssie', P. *Macromolecules* 1996, 29, 8576-8582.
46. J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1997**, 30, 5643-5648.
47. J. Xia, K. Matyjaszewski, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1999**, 40 (2), 442.
48. J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* **2000**, 760, 207.
49. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigato, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1997**, 30, 2249-2253.
50. H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1999**, 32, 3820-3823.
51. Krzysztof Matyjaszewski, Devon A. Shipp, Gabriel P. McMurtry, Scott G. Gaynor, Tadeusz Pakula. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2000**, 38, 2023-2031.
52. G. Rodríguez, *Obtención de copolímeros en bloque PMMA-b-PFC por ATRP catalizada por cobre*, Tesis de maestría CIQA, **2006**.
53. Devon A. Shipp, Jen-Lung Wang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, 31, 8005-8008.
54. Sreepadaraj Karanam, Han Goossens, Bert Klumperman, and Piet Lemstra *Macromolecules*, **2003**, 36 (9), 3051-3060
55. S. Karanam, H. Goossens, B. Klumperman, and P. Lemstra., *Macromolecules*, **2003**, 36, 8304-8311.
56. Jean- Francois Lutz, K. Matyjaszewski, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, 43, 897-910.
57. (a) Wu, Y.; Zhang, Q.; Kanazawa, A.; Shiono, T.; Ikeda, T.; Nagase, Y. *Macromolecules* **1999**, 32, 3951-3956. (b) Andruzzi, L.; Altomare, A.; Ciardelli, F.; Solaro, R.; Hvilsted, S.; Ramanujam, P. S. *Macromolecules* **1999**, 32, 448-454.
58. Walther, M.; Faulhammer, H.; Finkelmann, H. *Macromol.Chem. Phys.* **1998**, 199, 223-237.
59. (a) K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3825-3830. (b) W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, 38, 4139-4146.
60. Hatanaka Hideo, Sugiyama Kazuo, Nakaya Tadao, and Imoto Minoru. *Die Makromolekulare Chemie.* **1974**, 175, 1855-1860.
61. (a) Yu, Byung-Chan; Shirai, Yasuhiro; Tour, James M. *Tetrahedron* **2006**, 62, 10303-10310. (b) N.Delorme, J.-F.Bardeau, A. Bulou, and F.Poncin-Epaillard. *Langmuir* **2005**, 21, 12278-12282.

X. ANEXO.**Índice de Figuras.**

No.	Pag.
2.1	4
2.2	5
2.3	7
2.4	8
a) Azopolímeros de cadena principal b) Azopolímeros de cadena lateral.	
2.5	10
a) Polímero LC de cadena principal, b) Polímero LC de cadena lateral.	
2.6	12
2.7	14
2.8	15
2.9	18
2.10	21
2.11	28
7.1	49
7.2	50
7.3	50
7.4	51
7.5	52
7.6	53
7.7	54

7.8	Espectro de FT-IR (Pastilla de KBr) del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.	55
7.9	Espectro de RMN ^1H (MHz, CDCl_3 , δ ppm) del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.	56
7.10	Región ampliada del espectro COSY del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.	57
7.11	Espectro de RMN ^{13}C (MHz, CDCl_3 , δ , ppm) del 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil metacrilato.	58
7.12	Espectro de Masas tomado por inserción directa.	58
7.13	Esquema de síntesis del 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.	59
7.14	Espectro de FT-IR (Pastilla De KBr) del 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.	60
7.15	Espectro de RMN ^1H (MHz, CDCl_3 , δ ppm) del 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.	61
7.16	Espectro de RMN ^{13}C (MHz, CDCl_3 , δ ppm) del 2-(4-(fenildiazenil)fenil)etanol.	62
7.17	Preparación del 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.	62
7.18	Espectro de FT-IR (Pastilla de KBr) del 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.	63
7.19	Espectro de RMN ^1H (MHz, CDCl_3 , δ ppm) del 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.	64
7.20	Espectroscopia correlacional COSY del 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.	65
7.21	Región ampliada del espectro COSY del 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.	66
7.22	Espectro de RMN ^{13}C (MHz, CDCl_3 , δ ppm) del (Z)-4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato.	67
7.23	Espectro de Masas tomado por inserción directa.	67
7.24	Comparación de % de conversión vs el tiempo de las reacciones de polimerización de St empleando diferentes gigantes vía ATRP.	70
7.25	Gráficas de $M_{n\text{GPC}}$ vs % Conversión para la homopolimerización de St con diferentes ligante.	72
7.26	Comparación de % de Conversión vs IPD de las reacciones de polimerización de St empleando diferentes ligantes.	73
7.27	Reacción de iniciación en la metodología ATRP-AGET.	73
7.28	Probable reacción de reducción del complejo de cobre II, en el proceso ATRP-AGET.	74
7.29	Probable reacción de oxidación del radical propagante durante el proceso ATRP-AGET.	75
7.30	Reacción de reducción del complejo de Cu (II) por 2-etilhexanoato de estaño.	76
7.31	Espectro de ^1H -RMN del polímero obtenido al reducir la cantidad de estaño II..	77
7.32	Reacción secundaria en el proceso de polimerización. (I; Iniciador).	77
7.33	Gráficas de PM vs % Conversión para la Homopolimerización de St con HMTETA como ligante.	79
7.34	Gráficas de PM vs % Conversión para la Homopolimerización de St con HMTETA como ligante.	80
7.35	Grafica de Tiempo vs $\ln([M]_0/[M])$.	81
7.36	Espectro de ^1H -RMN del homopolímero de St preparado por ATRP, M_n 9345 g/mol.	83

7.37	Espectro de ^1H RMN del copolímero en bloque Poliestireno-MMA (PSt-b-MMA).	88
7.38	Comportamiento del peso molecular del copolímero MMA-Pst con respecto a la conversión (Macroiniciador PSt-Br de 8,137g/mol, IPD: 1.485, F:62%).	92
7.39	Espectro de ^1H RMN para el copolímero en bloque MMA-PSt. (Macroiniciador PSt-Br de 8,137g/mol, IPD: 1.485, F:62%).	92
7.40	Curvas de elusión de los copolímeros en bloque MMA-PSt. (Macroiniciador PSt-Br de 8,137g/mol, IPD: 1.485, F: 62%).	93
7.41	Copolimerización del Macroiniciador PSt-Br con Azo 1.	94
7.42	Homopolimerización de Azo 1.	95
7.43	Reacción de homopolimerización de Azo 2.	97
7.44	Espectro ^1H RMN (CDCl_3 , δppm) del homopolímero del compuesto azo 2. (M_{GPC} :10,902g/mol, IPD: 1.7).	98
7.45	Reacción de copolimerización.	99
7.46	Comportamiento del peso molecular con respecto al rendimiento para la reacción de copolimerización para el monómero azo2- PS.	100
7.47	Espectro ^1H RMN (CDCl_3 , δppm) del copolímero PSt-azo2 obtenido por ATRP.	101
7.48	Espectro UV-vis (THF) del copolímero PSt-azo2 obtenido por ATRP.	102

Índice de Tablas.

No.	Pag.
6.1 Polimerización vía ATRP-AGET de St iniciada por etil 2-bromopropionato y ligantes a 110°C.	42
6.2 Condiciones de la polimerización vía ATRP-AGET de St disminuyendo la cantidad de Sn.	43
6.3 Experimentos realizados con CuCl y CuBr.	44
6.4 Experimentos realizados con CuCl(I)/CuBr(II)/HMTETA.	45
6.5 Propiedades de los macroiniciadores utilizados.	46
6.6 Experimentos realizados con PSt-Br con (Z)-4-(fenildiazenil) fenetil metacrilato a 85 y 100°C.	47
7.1 Condiciones de reacción para la preparación de macroiniciadores.	69
7.2 Homopolimerización de St por ATRP-AGET con tres ligantes.	70
7.3 Homopolimerización de St por AGET-ATRP con HMTETA como ligante a 110 °C.	76
7.4 Homopolimerización de St por ATRP con HMTETA como ligante a 110 °C.	78
7.5 Kapp (seg ⁻¹) para la homopolimerización de St con Cu (I) y Cu (II).	82
7.6 Funcionalidad de homopolimerización de St.	83
7.7 Relaciones molares para la homopolimerización de Estireno.	85
7.8 Resultados de los polímeros de Estireno.	85
7.9 Copolimerización de los macroiniciadores con MMA.	87
7.10 Resultados para la polimerización con PSt-Br en MEK a 110°C.	87
7.11 Resultados para la copolimerización con PSt-Cl.	88
7.12 Polimerización de St por ATRP empleando el sistema CuBr(I)/CuBr(II)/HMTETA en MEK.	90
7.13 Parámetros moleculares de los macroiniciadores utilizados.	90
7.14 Resultados de la reacción de copolimerización de MMA PSt-Br por medio de ATRP.	91
7.15 Copolimerización de 4-((4-nitrofenil)diazenil)fenilmetacrilato.	95
7.16 Resultados de la homopolimerización de Azo 1.	96
7.17 Resultados de la polimerización de Azo 2.	97
7.18 Condiciones experimentales para la copolimerización en bloque de PSt-Br con 4-(fenildiazenil)fenetil metacrilato a 85°C.	99
7.19 Obtención del copolímero en bloque de PSt-Br con Azo 2.	100