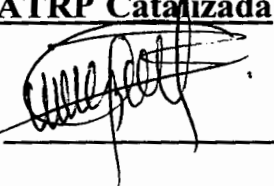


TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: GERALDINA RODRÍGUEZ RIOJAS FIRMA 

TITULO: “Obtención de Copolímeros poli(metilmetacrilato)-block-(N-metacriloxietil-6-nitro-espirobenzopiroanindolina) por ATRP Catalizada por Cobre”.

ASESOR: Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera FIRMA 

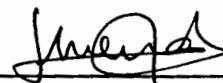
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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

Saltillo, Coahuila, a 28 de Septiembre de 2006



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Firma del Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACION
EN QUIMICA APLICADA**

TESIS

**“Obtención de Copolímeros poli(metilmetacrilato)-bloque-(N-
metacriloxietil-6-nitro-espirobenzopiranindolina) por ATRP catalizado
por Cobre”**

Presentado por:

Geraldina Rodríguez Riojas

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Bajo la asesoría de:

Dr. Luis E. Elizalde Herrera.

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

TESIS

**Obtención de Copolímeros poli(metilmetacrilato)-block-(N-metacriloxietil-6-nitro-
espirobenzopiroanindolima) por ATRP Catalizada por Cobre**

Presentada por:

GERALDINA RODRÍGUEZ RIOJAS

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

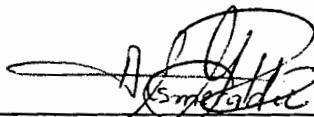
SINODALES



Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidente



M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Secretario



M.C. Aida Esmeralda García Valdéz
Vocal

Saltillo, Coahuila

Septiembre, 2006

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 28 de Septiembre de 2006


Geraldina Rodríguez Riojas
GERALDINA RODRÍGUEZ RIOJAS

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

Gracias a todos aquellos que de manera indirecta ayudaron a concluir este trabajo, a mis Asesores y Sinodales que dedicaron su tiempo en la revisión y evaluación de mi trabajo, gracias a los que me ayudaron con el aprendizaje y manejo de equipos de caracterización. Y sobre todo Muchas Gracias a todos por su apoyo y amistad en todo este tiempo. Que hicieron más ameno cada uno de los días en este laboratorio.

Muchas gracias

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada y a su director Dr. Juan Méndez Nonel por permitir la realización de éste trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo a través del Programa de Posgrado de CIQA con el número de registro de beca 192749.

Al programa de Maestría en Tecnología de Polímeros dirigido por Dr. Damaso Navarro.

Al departamento de “Síntesis de Polímeros” dirigido por el Dr. Ramiro Guerrero, por permitirme realizar el trabajo experimental de mi tesis dentro de éste departamento.

A mi asesor el Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera, por su apoyo durante la realización de este trabajo.

A mis sinodales:

Dra. Odilia Pérez, M.C. Gladis de los Santos, y M.C. Aida E. García, por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

A los mis compañeros y amigos del laboratorio: Gladiz de los Santos, Aida García, Anahí Hinojosa, Mildred Flores, Yoliria, Angeles, Raquel Rdz, Lourdes Guillén, Julieta Sánchez, Dra. Graciela Arias, Lupe Télles, Dr. Alfredo Rosales, Dr. Ricardo Acosta, por su apoyo y amistad.

A los Técnicos: Pablo Acuña, Claudia Reyes, Guadalupe Sánchez, Blanca Huerta, Hortensia Maldonado, Lourdes Guillén, Julieta Sánchez, J. Guadalupe Telles, por la ayuda que me brindaron durante el desarrollo de mi trabajo experimental apoyándome en cuestiones de manejo de equipo así como caracterización de compuestos.

RESUMEN

ATRP ha sido ampliamente empleada como técnica preparativa de polímeros en forma controlada y bajos índices de polidispersidad, Además, esta técnica ofrece la posibilidad de preparar copolímeros en bloque ya que la metodología involucra el aislamiento y purificación de un primer polímero, el cual es utilizado como macroiniciador para la construcción del segundo bloque. En este trabajo se reporta la síntesis de un monómero fotocromático el cual es empleado para la construcción de un segundo bloque, a partir de un macroiniciador de metilmetacrilato con un peso molecular definido y bajos valores de polidispersidad (1.3), además de una alta funcionalidad terminal (PMMA-Br) la cual es obtenida a bajas conversiones. La obtención del macroiniciador se realiza empleando el sistema metilmetacrilato (MMA) /N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina (PMDETA)/CuBr/Tricloroetanol (TCE) en metil-etil-cetona (MEK) a 90°C y 3 horas de reacción. Este macroiniciador fue caracterizado por RMN ¹H y su Mn y IPD se calcularon por GPC. El macroiniciador (PMMA-Br) se hace reaccionar con el monómero fotocromático (FC) en el sistema PMDETA/CuCl/MEK a 75°C para obtener el copolímero poli (metilmetacrilato)-bloque-(N-metacriloxietil-6-nitro-espirobenzopiroanindolina). La caracterización se realiza por RMN de ¹H y GPC corroborando la presencia de un copolímero fotocromático con alto peso molecular y polidispersidad de 1.35.

Índice de Contenido	
I. INTRODUCCIÓN.	1
II. ANTECEDENTES.	3
2.1. Definición de Fotocromismo.	7
2.2. Principales Tipos de Sistemas Fotocromáticos.	8
2.2.1. Sistemas Fotocromáticos 4n+2: Espirocompuestos.	11
2.3. Fotoquímica de los Espiropiranos.	12
2.3.1. Propiedades Espectrales.	13
2.3.2. Efecto del Sustituyente.	13
2.3.3. Espirobenzopiranindolinas.	14
2.4. Polimerización Radicálica Por Transferencia de Átomo.	17
2.4.1. Principios Básicos.	17
2.4.2. Monómeros.	18
2.4.2.1. Metacrilatos.	20
2.4.3. Iniciadores.	21
2.4.3.1. Importancia de la Estructura del iniciador.	24
2.4.4. Peso Molecular y Distribución de Pesos Moleculares.	24
2.4.5. Ligandos.	25
2.5. Preparación de Copolímeros por ATRP.	25
2.6. Métodos Empleados para la Síntesis de Copolímeros Fotocromáticos en Bloque.	32
III. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.	33
IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVO	34
V. METODOLOGÍAS	35
VI. PARTE EXPERIMENTAL.	36
6.1. Materiales.	36
6.1.1. Equipo Analítico.	36
6.1.2. Solventes y Reactivos.	36
6.2. Síntesis de los Derivados para Obtener el Compuesto Fotocromático.	40
6.2.1. Preparación de la Bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetilindolenina.	40
6.2.2. Preparación del Bromuro de N-(metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolina.	40

6.2.3. Obtención del 6-nitro-3',3'-dimetil-1-(2-metacriloxietil)-espiro-[2H-1-benzopirano-2,2'-indolina].	41
6.3. Obtención del Macroiniciador de Metil-metacrilato Por ATRP.	42
6.3.1. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK iniciado por metil-2-bromopropionato a 50 °C.	42
6.3.2. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/HMTETA en MEK iniciado por metil-2-bromopropionato a 50 °C.	43
6.3.3. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/HMTETA en MEK iniciado por etil-2-bromoisobutirato a 50 °C.	44
6.3.4. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK iniciado por etil-2-bromoisobutirato a 50 °C.	45
6.4. Experimentos realizados para la optimización de las condiciones necesarias para la obtención del macroiniciador de metil-metacrilato.	46
6.5. Preparación de Copolímeros en Bloque.	47
6.5.1. Preparación del copolímero en bloque de PMMA-Br con diferentes monómeros empleando diferentes macroiniciadores.	47
6.6. Polimerización de MMA por ATRP empleando Tricloroetano como iniciador.	48
6.6.1. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema CuCl(I)/CuBr(II) /HMTETA en tolueno iniciada por Tricloroetano a 100°C.	48
6.6.2. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema CuBr(I) /PMDETA en tolueno iniciada por Tricloroetanol a 90°C.	49
6.7. Preparación de Copolímeros en bloque vía ATRP empleando Macroiniciadores de MMA iniciados con tricloroetanol.	50
6.7.1. Preparación del copolímero en bloque vía ATRP de PMMA-Br con metacrilato de glicidilo, empleando el sistema catalítico PMDETA/CuCl en MEK a 90°C.	50

6.8. Preparación del Macroiniciador de MMA con una relación molar monómero/ Iniciador 100/0.5	51
6.8.1. Preparación del macroiniciador de MMA con una relación molar Monómero/iniciador de 100/0.5 .	51
6.8.2. Preparación del macroiniciador de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/Cu(II)/HMTETA en MEK iniciado por tricloroetanol a 90 °C.	52
6.9. Preparación del copolímero en bloque (PMMA-b-PFC) iniciado por el macroiniciador de PMMA-Br previamente preparado y catalizado por el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK a 75°C. (PFC = Polifotocromático).	53
6.10 Preparación del copolímero en bloque (PMMA-b-PSP) iniciado por el macroiniciador de PMMA-Br previamente preparado y catalizado por el sistema u(II)/PMDETA en MEK a 70°C. (PSP = Poliespiropirano).	54
6.11. Preparación del copolímero en bloque (PMMA-b-PSO) iniciado por el macroiniciador de PMMA-Br previamente preparado y catalizado por el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK a 75°C. (PSO = Poliespiroxazina).	55
6.12. Homopolimerización de 6-nitro-3',3'-dimetil-1-(2-metacriloxietil)-espiro-[2H-1-benzopirano-2,2'-indolina] para la preparación de PSP empleando el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK a 75 °C.	56
VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES	57
7.1. Obtención del compuesto Fotocromático	57
7.1.1. Alquilación sobre el nitrógeno de la 2,3,3-trimetilindolenina.	57
7.2. Homopolimerización de Metilmetacrilato bajo condiciones de ATRP.	63
7.2.1. Preparación del Macroiniciador de MMA empleando metil-bromo-propianato.	65
7.2.2. Preparación del macroiniciador empleando 2-bromo-2-metilpropionato de etilo como iniciador.	72
7.3. Evaluación del Disolvente en las Reacciones de Polimerización de MMA.	76

<i>7.4. Copolimerización en bloque del macroiniciador de Metil Metacrilato funcionalizado con bromo (PMMA-Br).</i>	89
<i>7.5. Preparación del Macroiniciador de MMA empleando el sistema catalítico TCE/PMDETA/CuBr.</i>	97
<i>7.6. Homopolimerización de MMA empleando el sistema catalítico TCE/HMTETA/CuCl/CuBrII.</i>	102
<i>7.7. Síntesis del Macroiniciador funcionalizado vía ATRP.</i>	112
<i>7.8. Síntesis del Copolímero Fotocromático en Bloque vía ATRP.</i>	113
VIII. CONCLUSIONES.	118
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	121

I. INTRODUCCIÓN.

La Nanotecnología está basada en la habilidad de crear y manipular materiales, dispositivos y sistemas en la escala nanométrica.

Una filosofía aplicada a la obtención de materiales es la preparación de “arriba-hacia abajo”, la cual se puede resumir como la preparación de materiales en escala nanométrica a partir de materiales que cuentan con una estructura macro o microscópica. Tal es el caso de la fotolitografía, la cual es ampliamente empleada para la manufactura de dispositivos electrónicos, ópticos y mecánicos. Sin embargo debido a los límites ópticos es difícil su implementación en el delineado de tamaños menores a 100 nm. En contraste, el concepto “de abajo hacia arriba”, es decir estructurar moléculas o átomos para el establecimiento de estructuras en escala nanométrica, es un concepto que se encuentra en plena difusión actualmente.

En este concepto, se aprovechan las interacciones de reconocimiento molecular entre cada una de las estructuras que se desean que interactúen. El proceso también es conocido como el fenómeno de “auto-organización” con el objetivo de la fabricación de materiales nanoestructurados y mismo que ha atraído una gran atención en la preparación de materiales nanofuncionales y para adicionar funciones a nanoestructuras ya formadas en un intervalo de tamaños menores a 100 nm.

Es conocido el enorme potencial tecnológico que imparten los materiales fotocromáticos en un material polimérico en la fabricación de dispositivos de alta tecnología. Sin embargo la introducción de estos materiales a las matrices poliméricas es un tópico que no ha encontrado una solución adecuada, y más aún si se requieren materiales fotoactivos en escala nanométrica. Para ello se han aplicado diversas metodologías como es el dopaje de un material polimérico, además de la técnica de “transportación de vapor” que implica la evaporación de la molécula y el depósito sobre una matriz polimérica que ha sido previamente nanoestructurada. Sin embargo, este método emplea energías muy altas para

la evaporación completa del material fotoactivo por lo que se corre el riesgo de que pueda sufrir una descomposición durante el proceso, ya que los compuestos fotocromáticos son estructuras complejas y con dobles enlaces muy activos en donde una transformación química en ellos puede demeritar su habilidad fotocromática.

Otro método es el dopaje de las cadenas laterales de un copolímero dibloque, consiste de dos diferentes tipos de cadenas poliméricas conectadas por un enlace químico que tiene la habilidad de poder interactuar con una molécula del compuesto fotocromático, así la molécula del copolímero dibloque sufrirá una auto-organización para formar regiones esféricas, cilíndricas o lamelares conteniendo varios grupos funcionales.

En este trabajo de investigación, se reporta la preparación de copolímeros dibloque en donde uno de los bloques es el polímero del compuesto de la N-metacriloxietil-6-nitro espirobenzopiranindolina, el cual es preparado empleando un macro iniciador de metilmetacrilato por medio de la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP).

II. ANTECEDENTES.

La síntesis de materiales ópticos funcionales basados en compuestos con propiedades fotocromáticas es un importante tema de estudio dentro de la ciencia de los materiales. Entre los usos de estos materiales se encuentra la fabricación de dispositivos tales como fibras ópticas, interruptores fotoactivos, etc. Estos sistemas consisten principalmente de dos componentes: el medio de soporte y el material fotoactivo. Para lo cual se empezó a visualizar el empleo de polímeros como soporte.

En algunos casos, los polímeros son dopados con moléculas fotocromáticas, este proceso envuelve la dispersión de la molécula fotoactiva en una matriz polimérica en solución sólida. Desde la década de los 70's, se han realizado numerosos intentos por lograr una mejor transmisión de luz sin pérdida en su intensidad por interacción con el medio de transporte. Los resultados indican, que los materiales poliméricos ideales para soporte requieren principalmente de una alta transparencia, alta resistencia mecánica e índice de refracción adecuado.^[1] Generalmente, para la transmisión de datos, en algunos dispositivos se emplea una radiación ultravioleta con el fin de evitar pérdidas en la intensidad ocasionada por cambios en el índice de refracción del material de soporte.

Debido a que el PMMA por sí mismo no induce cambios permanentes en el índice de refracción cuando se le incide una luz ultravioleta (UV), es necesario doparlo con pigmentos como la fluoresceína o algún otro compuesto que sea activo y estable en estas condiciones. Así, el proceso de fabricación de dispositivos ópticos poliméricos implica la dispersión de un pigmento en el monómero metilmetacrilato, seguido de la polimerización vía fotopolimerización, radicalica, o por polimerización térmica. ^[2] Cuando se emplean moléculas fotocromáticas, desgraciadamente, después de realizar la dispersión, las moléculas tienden a formar aglomerados, disminuyendo su capacidad fotoactiva.

El empleo de moléculas fotocromáticas representa una interesante opción para la integración de dispositivos optoelectrónicos ^[3] ya que la energía para efectuar una

reacción fotocromática cae en el rango de 200 a 400 nm del espectro de radiación electromagnética (región ultravioleta). Después de que la reacción concluye, se pueden apreciar cambios en el espectro de absorción, generalmente observándose bandas de absorción en el rango de 400 a 650 nm (región visible).

Además, como producto de esta transformación molecular, algunas otras propiedades físicas del material se ven alteradas, tales como la transmitancia, reflectancia constantes dieléctricas, potenciales óxido-reducción e índice de refracción.

En otros casos las moléculas fotocromáticas pueden ser incorporadas a una cadena polimérica a través de un enlace covalente por medio de una reacción de copolimerización por radicales libres, empleando monómeros con fracciones acrílicas. Debido a lo anterior un dato importante a considerar es la habilidad que tiene cierto tipo de compuestos fotocromáticos de producir fluorescencia durante el proceso de irradiación. El cambio en estas propiedades conduce a nuevos dispositivos ópticos basados en compuestos fotocromáticos, los cuales pueden ser aplicados para cambiar la ruta o dirección de redes de fibra óptica.

Un área de gran importancia es la relacionada con el desarrollo de materiales llamados “inteligentes” los cuales responden a un efecto externo, tal como temperatura, pH, humedad, radiación electromagnética, etcétera. Dentro de este grupo de compuestos, un nuevo tipo de materiales son los llamados “fotocromáticos” las cuales pueden experimentar un cambio reversible en el espectro de absorción cuando son impactados con una fuente de radiación adecuada.

Estos compuestos fotocromáticos, además de ser empleados como fotointerruptores [4] tienen algunas otras aplicaciones como lo pueden ser: materiales que reducen la intensidad de la luz [5], óptica no lineal [6], materiales de fotomemoria [7], cristales líquidos con propiedades fotoactivas [8], implementos de seguridad en documentos valiosos o de alta confidencialidad entre otras.

En la actualidad, existen un gran numero de moléculas orgánicas que pueden presentar actividad fotocromática y que son compatibles con matrices poliméricas, sin embargo solo un grupo de ellas pueden ser empleadas en fibras ópticas [9,10,11]. Debido a que es más fácil la manipulación de las moléculas fotocromáticas en materiales poliméricos, se prefiere enlazar covalentemente la molécula fotocromática a una matriz polimérica [12].

A la fecha se encuentra ya reportada la ruta de preparación de compuestos fotocromáticos funcionalizados con fracciones acrílicas, como la molécula ilustrada en la figura 1.[13]. Dichas moléculas han sido utilizadas para su posterior homopolimerización y copolimerización con monómeros como metil metacrilato (MMA), metil acrilato (MA) y estireno (S) a diferentes relaciones por vía radicalica en solución.

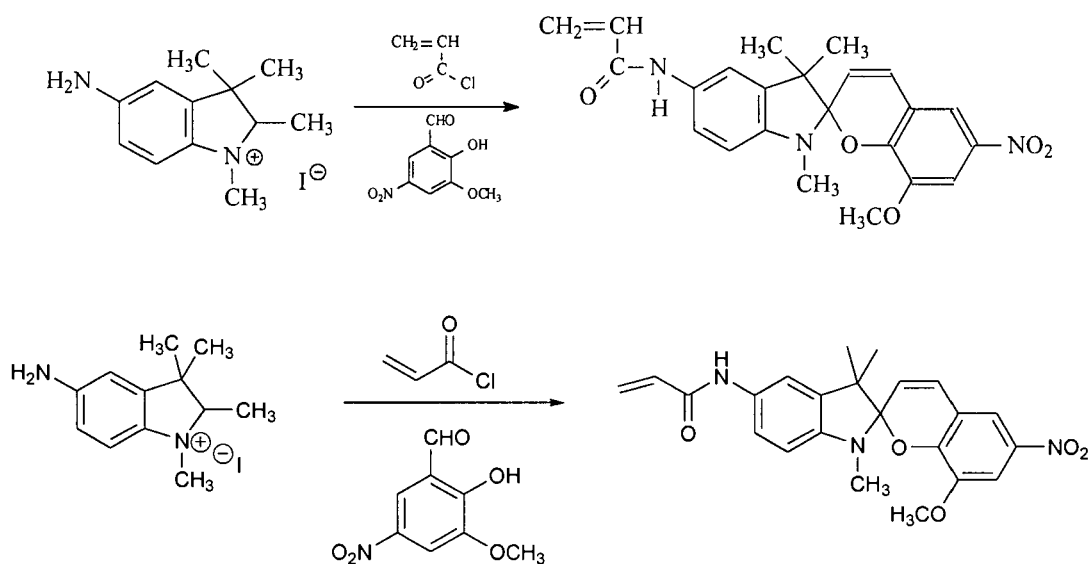


Figura 1.- Síntesis del Compuesto 5'-acrilamidoespirobenzopiranoindolina.

Por otra parte, se han sintetizado otros monómeros pertenecientes a la familia de los espiropiranos, compuestos cuyo fotocromismo se conoce desde 1952 y que al ser expuestos a la luz ultravioleta (UV) son capaces de transformarse reversiblemente de un estado incoloro en uno coloreado generando un cambio visible en su espectro de absorción. [14,15,16,17].

A partir del año de 1989 se difunde con mayor énfasis el empleo de lentes oftálmicos de carácter polimérico, los cuales en ese año presentaron un crecimiento del 70%, según reporte de Optical Manufactures Association en 1990. Debido a las características de incompatibilidad de los compuestos fotocromáticos inorgánicos con los polímeros empleados en los lentes, la investigación en torno al desarrollo de nuevos productos condujo a la preparación de compuestos orgánicos compatibles, en donde se utilizan los derivados de la indolinospironaftoxacina. Dichos compuestos han sido empleados en este tipo de aplicaciones, aunque su tiempo de vida media es relativamente corto, si se compara con los haluros de plata usados anteriormente.

Con respecto a los dispositivos de fotomemoria (dispositivos optoelectrónicos), a pesar del enorme trabajo dedicado por diversos años a su estudio, existen pocas aplicaciones industriales de materiales con estas características. Sin embargo, el concepto del desarrollo de estos materiales continúa resultando muy atractivo.

El objetivo es marcar una superficie, con un compuesto fotocromático que sea capaz de reaccionar con un sistema láser a una onda definida y obtener un código binario incoloro coloreado que sea leído por un sistema óptico para de esta manera transportar y almacenar datos, en una computadora. Una característica importante que imparten los materiales fotocromáticos es que los datos pueden ser “borrados” al hacer incidir una segunda radiación electromagnética a una determinada longitud de onda, logrando revertir las especies coloreadas a especies incoloras.

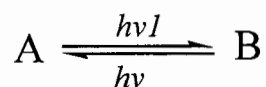
En un material “ideal” optoelectrónico, en función del tipo de sistema óptico y de la superficie disponible se puede tener una gran disponibilidad de almacenaje de datos, teniendo así discos ópticos de alta capacidad. Para este tipo de aplicaciones, resulta más que obvio indicar que la principal limitante es la estabilidad tanto térmica como química de ambas especies: la incolora y la coloreada, ya que cualquier problema en alguna de las dos formas conlleva a la pérdida de datos almacenados.

Podemos decir que, en ambas aplicaciones, en función de las características del material que se desea diseñar serán las propiedades óptimas que requieran tener los compuestos fotocromáticos. Una afirmación categórica es que, forzosamente este tipo de compuestos requieren de propiedades fotocromáticas adecuadas, tanto en la molécula en su forma incolora como del producto coloreado además de una eficiente velocidad de fotorreversión, así como de la integridad estructural del dispositivo en donde se soporte el material fotocromático. [18,19].

2.1. Definición de Fotocromismo.

Los compuestos fotocromáticos poseen la particularidad de que al incidir radiación electromagnética ($h\nu$), sobre ellos, modifican su estructura química, dando lugar a nuevos productos con propiedades físicas y químicas diferentes a su estado inicial. Este no es un fenómeno sorprendente ya que la fotoquímica, precisamente estudia éste tópico [20]. Sin embargo, la principal característica de los compuestos fotocromáticos es que el cambio estructural experimentado por la molécula, es reversible al incidir una radiación electromagnética en el rango visible ($h\nu_2$), mientras que, en el proceso propiamente fotoquímico, el cambio es irreversible.

Partiendo de este hecho, podemos definir el termino Fotocromismo como el cambio reversible, por acción de la radiación electromagnética de una molécula incolora activa (A) generando una molécula (B).



Una observación importante en la reacción mostrada, es que en la mayoría de las reacciones fotocromáticas, el proceso que sufre A es unimolecular. Además, la especie obtenida B, muestra un espectro de absorción U.V.-visible, en donde la longitud de onda de máxima absorción cae en la región visible.

La definición y términos anteriormente descritos, son realmente ideales, ya que la principal desventaja y limitante, para la aplicación de este tipo de compuestos es que la especie coloreada B, puede ser química o térmicamente inestable. Esto ocasiona que esta especie pueda reaccionar con el oxígeno, solvente u otras especies, alterando el equilibrio y provocando que la especie coloreada se revierta térmicamente, o genere especies inactivas [21]. No obstante, el problema de la reactividad y la inestabilidad térmica de los compuestos fotocromáticos, genera un interesante campo de investigación, por lo que es fundamental tratar de incrementar la estabilidad térmica y química de las estructuras coloreadas.

2.2. Principales Tipos de Sistemas Fotocromáticos.

Como se dijo anteriormente el término fotocromismo implica la interacción de la radiación electromagnética con una molécula activa. Antes de proseguir observemos un poco lo que pasa a nivel electrónico en esa interacción.

Las interacciones con la radiación provocan que las moléculas activas que exhiben el fenómeno de fotocromismo, alteren alguna propiedad química, como por ejemplo cambios en estado de oxidación, isomerización, reacciones pericíclicas, rompimientos homolíticos y heterolíticos. Dichos cambios, se pueden presentar tanto en compuestos orgánicos como en inorgánicos. Debido a su importancia tanto comercial como académica en este trabajo solo se describirán algunos de los compuestos orgánicos que presentan fotocromismo.

En cuanto a la energía necesaria para efectuar una reacción fotocromática, se emplea una radiación electromagnética en el rango de 200 a 400 nm, en la región ultravioleta. De éste modo la generación de color en compuestos activos, en función de su estructura, puede ser observada, y además de la radiación, pueden ser utilizadas otras formas de energía, como la térmica, magnética, eléctrica, o química. Los nombres de los fenómenos que generan cambio de color al aplicar diversas formas de energía sobre las moléculas activas pueden ser observados en la Tabla I.

Tabla I.- Efectos de las Diferentes Formas de Energía sobre las Moléculas Activas

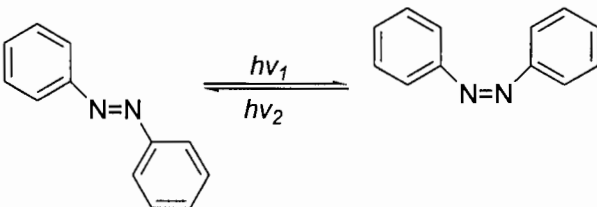
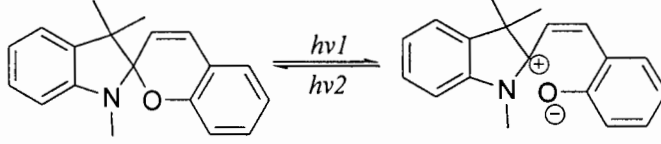
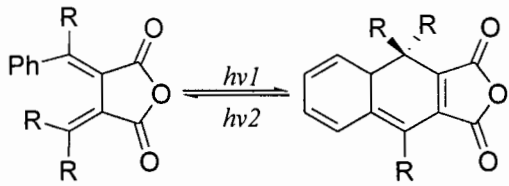
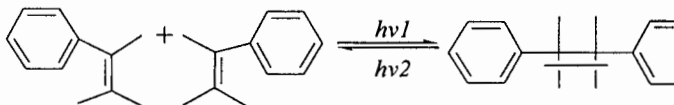
Tipo de Energía	Nombre que Recibe	Cambio químico observado
Térmica	Termocromismo	a) Reacción Química b) Ionización
Electromagnética	Fotocromismo	a) Reacción Química b) Isomerización c) Ionización
Eléctrica	Electrocromismo	a) Ionización b) Polarización
Química	Solvatocromismo y sorptocromismo	a) Ionización b) Cambios Ácido-Base

Propiamente hablando, el espectro de absorción y emisión de una sustancia depende de la estructura electrónica (bandas electrónicas). Dichos parámetros son afectados por el momento dipolar de la molécula en su estado basal. Cuando existe un cambio en la banda electrónica de una sustancia, por efecto de alguna fuente externa, ya sea energética o química, ocasiona un cambio en el espectro de absorción y emisión y por consiguiente un cambio de color.

Si el cambio es afectado por la presencia de un campo eléctrico externo, provoca un incremento en la intensidad de las bandas electrónicas y por ende la absorción, es entonces cuando se tiene electrocromismo [22]. Por otra parte, si durante el proceso de excitación, existe una interacción entre el momento dipolar de la molécula con el medio que la rodea, se modifican en gran medida los estados electrónicos, alterando los niveles electrónicos y generando así cambio de color de manera reversible. En este caso, se habla entonces de termocromismo [23]. Cuando una molécula tiene sitios activos, ácidos o básicos, que al reaccionar con algún ácido o base, genera una especie iónica coloreada se tiene en esa sustancia el fenómeno de sorptocromismo, el ejemplo clásico son los indicadores ácido-base.

Dentro de las moléculas fotocromáticas, existen diversas propiedades químicas que se pueden aprovechar para obtener Fotocromismo. Así, podemos clasificar a los principales compuestos fotocromáticos de acuerdo a la propiedad química que es alterada para obtener el cambio al compuesto coloreado. En la Tabla II, se representan algunos de estos compuestos y el tipo de fenómeno que experimentan.

Tabla II. Principales Compuestos Fotocromáticos y Propiedad Química en la cual se basa su Actividad.

Propiedad en la que Se basa	Tipo de Familia química	Ejemplo
Isomería E-Z	Estilbenos Difenilpolienos Azocompuestos	
Reacciones basadas en Sistemas 4n+2	Hexatrienos Espiropiranos Aniones Pentadienilo	
Reacciones Pericíclicas • Reacciones electrolíticas.	Fulgides	
• Reacciones de cicloadición	Fenantrenos Acenaftilenos Bisfenantrenos	

2.2.1. Sistemas Fotocromáticos $4n+2$: Espirocompuestos.

Aunque el Fotocromismo de los espirocompuestos se estudió desde 1921, no fue sino hasta 1952 que Hirshberg y Fisher [24] dieron a conocer sus propiedades fotocromáticas (fotocoloración en la serie de indolinas), así como su reversibilidad fotoquímica siendo esta última la característica mas importante de estos compuestos, desde entonces han sido los compuestos fotocromáticos mayormente estudiados, dadas sus interesantes propiedades tanto foto como termocromáticas.

Años mas tarde Hisheber y colaboradores reportaron el diseño de un elemento fotoquímico binario para memoria de computadora [25,26] y la posibilidad de obtener un obturador de densidad óptica variable, iniciando de esta forma una intensa investigación en el campo industrial y académico.

Los Espiropiranos o espirocromenos como también son llamados consisten de dos partes de anillos heterocíclicos unidos mediante un átomo de carbono tetraédrico sp^3 comúnmente llamado “espirocarbono” Figura 2.

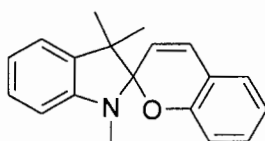


Figura 2.- Estructura Básica De Un Espiropirano.

La reacción general de los espirocompuestos se muestra en la figura 3.

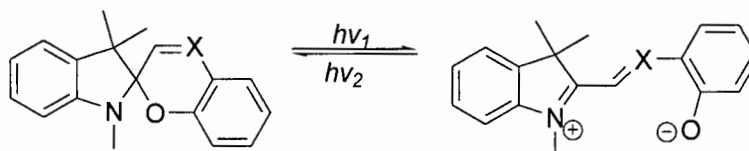


Figura 3. Reacción Fotocromática de los Espirocompuestos.

Las propiedades fotocromáticas de este tipo de compuestos provienen de la tensión anular del enlace espiro, entre los dos anillos heterocíclicos, que se encuentran unidos por un carbono tetraédrico sp^3 . Las dos partes de la molécula se encuentran en planos ortogonales, que al sufrir una reacción concertada de apertura anular, genera una especie iónica plana que es coloreada y recibe el nombre de merocianina cuyo proceso de isomerización se ilustra en la figura 4. Esta especie puede sufrir reacomodos electrónicos, teniendo una serie de contribuyentes al híbrido de resonancia, siendo la forma transoide la más estable [27]. En función de la naturaleza de X en la figura 4, los espirocompuestos son conocidos como Espiropiranos (cuando $X=C$) o espiroxazinas (cuando $X=N$).

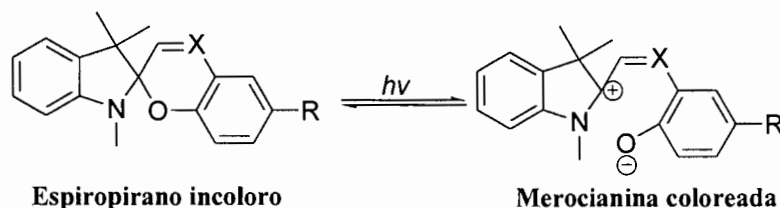


Figura 4.- Rompimiento anular del enlace C-O

2.3. Fotoquímica de los Espiropiranos.

Generalmente los espiro compuestos no presentan Fotocromismo en estado sólido, pero son activos cuando se encuentran en solución, teniendo un marcado efecto solvatocrómico. Los solventes polares solvatan fuertemente al espirocompuesto, generando especies coloridas. Los espirocompuestos también son activos en geles, polímeros y resinas. Dentro de las principales limitaciones de este tipo de compuestos está la termoreversibilidad, por lo que diversos investigadores han realizado estudios en donde se trata de observar el efecto de la sustitución en el anillo sobre las propiedades fotocromáticas. Los derivados sustituidos mayormente estudiados son los que contienen diversos grupos electroattractores y electrodonadores en las posiciones 6 y 8 de la porción del benzopirano. [28]

2.3.1. Propiedades Espectrales.

En la forma basal del espiropirano, el átomo espirocarbono [29] esta evitando la conjugación directa entre las dos partes de la molécula fotocromática, dado que el átomo de carbono provoca un aislamiento electrónico de los cromóforos (anillos de la indolina y benzopirano), las dos partes de la molécula; por lo que se observa una absorción en el espectro de UV que no va mas allá de los 380 nm, independientemente de la naturaleza del solvente.

En cambio en la forma coloreada la ruptura heterolítica del enlace espirocarbono permite una interacción electrónica directa entre la porción de la indolina y el anillo aromático de la porción benzopiránica, obteniendo una absorción en el espectro visible en un rango de 400-600 nm.

Se ha comprobado que las propiedades espectrales son función de la isomerización de los espiropiranos y dependen principalmente de:

- La estructura química de los compuestos, el tipo de heteroátomo y los sustituyentes que posea la molécula.
- El solvente donde se está evaluando la actividad fotocromática, ya que esta puede ser afectada por la polaridad y viscosidad del solvente, los solventes polares favorecen la solvatación de la forma abierta.
- La temperatura, debido a que algunos espiropiranos poseen mejor actividad fotocromática a bajas temperaturas (10°C).

2.3.2. Efecto del Sustituyente.

Con la inquietud de averiguar el comportamiento fotocromático de las formas cerradas y abiertas cuando en la molécula se introducen sustituyentes donadores como metilo o CH₃O, y atractores de electrones como NO₂, Cl, Br, I, etc, se han sintetizado derivados de espiropiranos que en su estructura contienen los grupos funcionales mencionados

presentes en alguna de las posiciones 6 u 8 del anillo benzopirano. Con estas sustituciones es posible modificar radicalmente las propiedades espectroscópicas, siendo el mejor resultado aquel en el cual se sustituye un grupo desactivante fuerte como lo es el NO_2 , o el grupo bencilico. [30] El cual permite que la especie excitada posea una mayor estabilización durante un largo periodo de tiempo. Un efecto contrario es obtenido cuando la molécula se encuentra sustituida con un grupo inductor de electrones como el metoxi, en donde se obtienen propiedades fotocromáticas inferiores a las obtenidas con el grupo nitro como sustituyente, aunque en ésta especie la forma excitada puede ser alcanzada mas fácilmente. Aunado a esto se ha tratado de averiguar si la posición del sustituyente afecta o induce algún cambio en la molécula y los resultados indican que la presencia del sustituyente en la posición 6 da lugar a las mejores propiedades fotocromáticas

2.4. Espirobenzopiranindolinas.

Dada la importancia de este tipo de moléculas, a continuación se describen a detalle los diferentes tipos y propiedades de los derivados de los espirocompuestos.

El proceso de isomerización fotocromática de los derivados sustituidos del 1',3',3'-trimetilespiro-[2H-1]benzopirano-2,2'-indolina (BIPS) por sus siglas en inglés espiro-[2H-1]benzopiran-2-2'-indolina) se ilustra en la siguiente Figura 5.

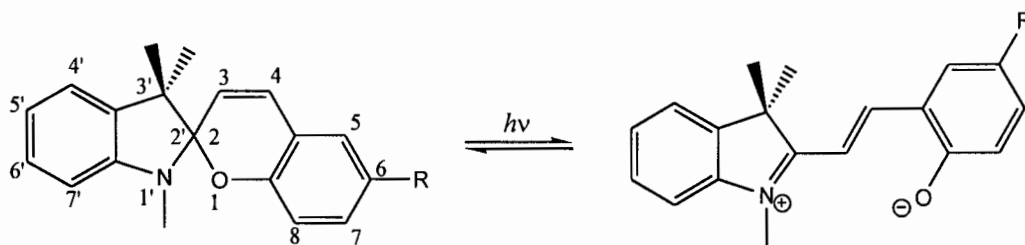


Figura 5. Proceso de Isomerización de los Compuestos Fotocromáticos del Tipo Espiropirano.

Esta reacción de apertura anular se caracteriza por llevarse a cabo por un mecanismo concertado [4+2], el cual genera una especie switeriónica altamente π conjugada. Dichos

compuestos han sido ampliamente estudiados y empleados en un sin número de aplicaciones.^[31]

Aunque la reacción fotocromática de apertura anular es termodinámicamente factible, su rendimiento es afectado por el estado físico de la molécula activa. Por tal motivo, el mayor rendimiento cuántico puede ser obtenido principalmente, cuando la isomerización se realiza en solución.^[32] Sin embargo, en algunas aplicaciones se requiere que el compuesto fotocromático se encuentre en estado sólido, disperso, o que sea parte de un material polimérico, ya sea formando películas o como componente principal de un material con actividad óptica. Cabe mencionar, que de un tiempo a la fecha, la investigación en el área de síntesis de polímeros fotocromáticos ha venido incrementándose debido a la versatilidad de aplicaciones que este tipo de materiales puede encontrar.^[33]

La investigación orientada a sintetizar moléculas que muestren cambios en su espectro de absorción ha sido orientada a la preparación de compuestos útiles en el diseño de dispositivos ópticos y opto-electrónicos que actúen como pantallas o como sitios de almacenamiento de datos. En este sentido, se han logrado importantes avances al combinar moléculas fotocromáticas convencionales con algunas modificaciones estructurales de tal manera que puedan interactuar químicamente con materiales poliméricos.^[34]

Una de las estrategias para la preparación de polímeros fotoactivos derivados de la espirobenzopirranindolina, es la preparación de polímeros acrílicos funcionalizados con grupos hidroxilo, mismos que al ser modificados con la 6-amino-2,3,3-trimetiliden indolenina, seguido por la condensación con el correspondiente 2-hidroxibenzaldehído para obtener el compuesto deseado.^[35] Aunque el control de la cantidad de grupos fotocromáticos en el polímero está dado por el contenido de hidroxilos en el polímero original, las posteriores modificaciones y purificación de los productos resultan ser complicadas, haciendo que el método resulte poco práctico. Por lo cual al parecer, uno de los métodos más simples para obtener materiales fotoactivos, es a través de la copolimerización radicalica de monómeros vinílicos o acrílicos con monómeros

fotocromáticos. A este tipo de monómeros fotocromáticos con sustitución del grupo metacrilóilo en la posición 1' de la espirobenzopiranindolina se les conoce como monómeros T.^[36] Dichas moléculas han podido ser sintetizadas satisfactoriamente, sin embargo, se han reportado algunas complicaciones en el proceso de polimerización debido a que la cantidad del co-monómero fotoactivo que es incorporado en la matriz del copolímero, es bajo, atribuido principalmente al impedimento estérico del grupo benzopirano presente en la molécula fotocromática.^[37]

Con respecto a la preparación de materiales fotoactivos por copolimerización radicalica clásica, cabe señalar que éste no es un método que permite el adecuado control en parámetros tales como: Peso molecular y su distribución, cristalinidad, temperatura de transición vítrea y la relación entre el contenido de co-monómeros en el material obtenido.

Desafortunadamente, empleando la polimerización radicalica convencional, no es posible tener control sobre el peso molecular, composición del compuesto fotoactivo en el copolímero y estructura final del polímero obtenido. ^[38]

Una interesante opción para la preparación de materiales fotoactivos es el empleo del método de Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo (ATRP), originalmente diseñado por Kharasch y aplicado rápidamente a métodos de polimerización por Sawamoto y Matyjaszewski. ^[39] Este proceso es considerado como polimerización radicalica viviente, en donde el radical o las especies activas son generados a través de un proceso reversible oxido-reducción catalizados por un complejo de un metal de transición, los cuales pueden hacerse reaccionar con una unidad monomérica, generando un nuevo radical, el cual es atrapado por el complejo organometálico, controlando el crecimiento y propagación de los radicales libres en el medio de polimerización, por lo que las propiedades del polímero como peso molecular, polidispersidad y estructura son controladas.

Uno de los principales sistemas catalíticos para metilmetacrilato por ATRP son los que están integrados por una sal de cobre (I), un ligando que puede ser una base nitrogenada y un derivado halogenado, dentro de los que se incluyen un α -haloéster, haluro de tosilo o mesilo o un derivado halogenados alílicos o bencílicos. [40].

2.5. Polimerización Radicálica Por Transferencia de Átomo.

2.5.1. Principios Básicos.

La síntesis de polímeros con peso molecular controlado y una arquitectura definida son de gran importancia para la investigación de materiales. De los diferentes métodos de polimerización controlada, la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP) ha atraído mucho interés en los últimos años. Una de las ventajas de ATRP es que se pueden polimerizar monómeros vinílicos que contengan grupos polares, tanto en disolventes orgánicos como en disolventes próticos. Adicionalmente, una enorme ventaja homopolímeros es que es posible obtener copolímeros multibloque con peso molecular controlado y propiedades morfológicas determinadas de una manera relativamente simple. Esto ofrece a la química de polímeros una poderosa herramienta para la preparación de nuevos materiales poliméricos con funciones específicas, y uniformidad de tamaño molecular. [41]

La metodología ATRP es un sistema multicomponente la cual incluye: el monómero, un iniciador con un halógeno ó pseudohalógeno activado en la posición α , un catalizador (compuesto de metal de transición con un ligando), y en algunas ocasiones se utilizan aditivos. En ATRP se deben considerar otros factores tales como solvente, temperatura, concentración y solubilidad de los componentes y algunas veces el orden de adición de los componentes. Durante el proceso de ATRP se generan componentes activantes y desactivantes que estan presentes, durante todo el proceso de polimerización. El proceso de ATRP puede ser esquematizado en la siguiente figura 6.

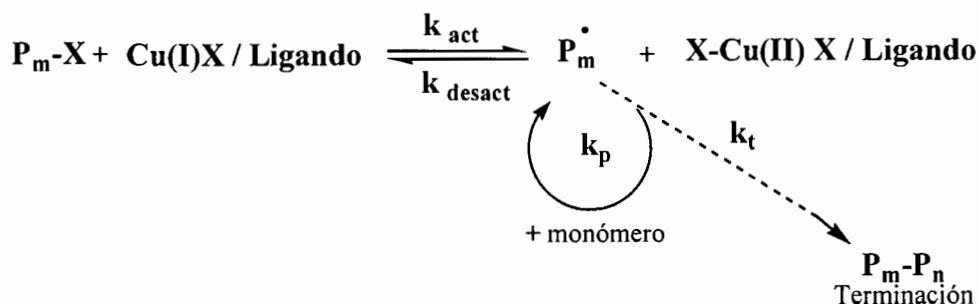


Figura 6.- Mecanismo de la Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo.

2.5.2. Monómeros.

En las polimerizaciones vivientes se requieren de condiciones de reacción especiales ya que pueden presentarse reacciones de hidrólisis y neutralización de especies en el medio de reacción por lo cual se limita el empleo de los diferentes tipos de monómero ya que en algunos el grado de funcionalidad no es fácil de controlar. Sin embargo otras técnicas de polimerización viviente como las radicálicas; como la polimerización de radical libre estable (del inglés Stable Free Radical Polymerization SFRP), polimerización radicálica por transferencia de átomo (del inglés Atom Transfer Radical Polymerization ATRP), y la polimerización reversible por adición fragmentación (del inglés Radical Addition Fragmentation Transfer RAFT) han brindado la oportunidad de obtener polímeros de una manera controlada, del mismo modo, durante el proceso de polimerización de todos los métodos mencionados anteriormente, se obtienen polímeros funcionalizados con especies lábiles que pueden conducir de nuevo a un proceso de polimerización y así obtener copolímeros en bloque con pesos moleculares controlados, y bajos índices de polidispersidad.

Por tal motivo, una gran variedad de monómeros vinílicos se emplean en ATRP entre los que destacan: estireno, metilacrilatos, metilacrilamidas, dienos y acrilonitrilos los cuales contienen sustituyentes que pueden ser estabilizados por radicales propagantes y las reacciones de polimerización se pueden llevar a cabo bajo condiciones no tan extremas de reacción. [42]

El proceso de ATRP implica una iniciación por parte del haloalcano o especie activa en reacción con el complejo del metal de transición (1), el radical generado posteriormente reacciona con el monómero (2), esta especie radicalica es capaz de poder reaccionar de nuevo con el complejo metálico que se encuentra en su estado de oxidación mas alto permitido, en esta reacción hay una transferencia del átomo de halógeno hacia el radical que se propaga, desactivando esta especie, el complejo metálico regresa a su estado de oxidación mas bajo (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 funcionalizado en la posición ω . Procesos de terminación no deseados en ATRP son la desproporción (5) o por recombinación de radicales (6). Este proceso es mostrado en la siguiente figura 7.

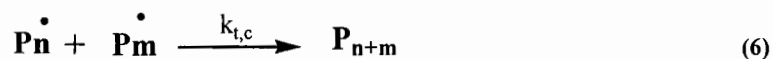
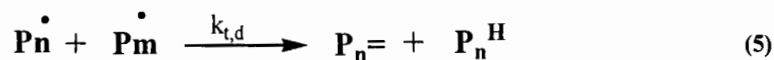
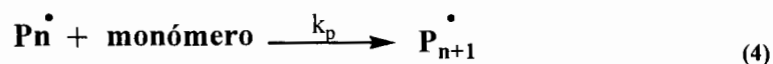
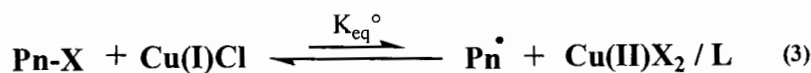
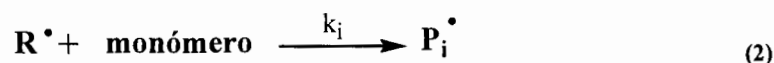
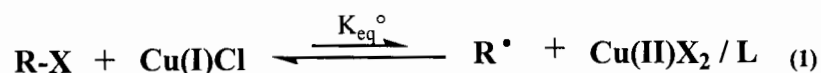


Figura 7.- Proceso ATRP.

Hablando acerca de las características de los monómeros útiles en ATRP, podemos decir que bajo las mismas condiciones y usando el mismo catalizador, cada monómero tiene una única constante de equilibrio de transferencia de átomo ($K_{eq} = k_a/k_d$) para la especie

activa e inactiva. La constante de velocidad de polimerización es el producto de la constante de propagación (k_p) y la constante de equilibrio (K_{eq}) esencialmente determinan la velocidad de polimerización. La reacción de polimerización de ATRP ocurre lentamente si la constante de equilibrio es pequeña también. En contraste, constantes de equilibrio grandes pueden disminuir una cantidad mayor de terminación por la alta concentración de radicales.

Para mantener el control de la polimerización de un monómero específico, se requiere ajustar la concentración de radicales propagantes y la velocidad de desactivación del radical. Sin embargo, ATRP es un proceso catalítico y la posición de equilibrio no solo depende del radical (monómero) y la especie inactiva, si no que puede ser alterado por la cantidad y reactividad del metal de transición catalítico adicionado a la reacción.

Los valores de constante de equilibrio son más bajos para alquenos monosustituidos que para alquenos disustituidos ($MMA \gg MA$). La constante de equilibrio disminuye en el siguiente orden con los α -sustituyentes: $CN > Ph > C(O)OR > C(O)NR_2 > COC(O)R$.

2.5.2.1. Metilacrilatos.

Este trabajo se centra principalmente en el estudio de la polimerización del metilmetacrilato debido a que la constante de equilibrio de ATRP para metil metacrilato (MMA) esta entre las más grandes y por lo tanto incluso un catalizador muy débil puede ser utilizado con éxito en la polimerización de MMA además de que no presenta un efecto estérico grande al momento de ser polimerizado lo que permite obtener polímero con una arquitectura adecuada. La polimerización ATRP de MMA ha sido reportada con sistemas catalíticos basados en Rutenio, Cobre, Níquel, Hierro, Paladio, y Rodio. La facilidad con la que el MMA polimeriza y el amplio rango de metales de transición que pueden actuar como catalizadores convenientes para la reacción de ATRP, se debe a la relativamente fácil activación de la especie inactiva y los altos valores de la constante de equilibrio de ATRP.

Muchas polimerizaciones de MMA han sido realizadas en solución a temperaturas en el rango de 70-90°C, para lo cual es necesario un solvente que disuelva al polimetilmetacrilato (PMMA) formado el cual tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 120°C. Además la polimerización en solución de MMA ayuda a mantener una baja concentración de radicales crecientes. Bajo condiciones comparables, la polimerización de MMA mediada con cobre exhibe una constante de equilibrio perceptiblemente más alta que el estireno o acrilato de metilo. En resumen, para un mejor control en la polimerización de MMA se requiere de una alta dilución y una baja concentración de catalizador.

La iniciación juega un rol muy importante en la polimerización radicalica por transferencia de átomo de MMA. Los mejores iniciadores incluyen cloruros de sulfonilo y 2-halopropionitrilo ya que estos iniciadores tienen una constante de velocidad de iniciación aparente alta ($k_i^{\text{aparente}} = K_{\text{eq}}^{\circ} k_i$). Polímeros bien definidos de PMMA pueden ser preparados con un rango de pesos moleculares de 1000-200,000 g/mol. Una serie de iniciadores, incluyendo metanos multiclorados, α -cloroesteres, α -clorocetonas, y α -bromoesteres, han sido estudiados en polimerización radicalica por transferencia de átomo de MMA mediada por Rutenio. $\text{CCl}_3\text{COCH}_3$, CHCl_2COPh , y dimetil-2-bromo-2,4,4-trimetilglutarato han mostrado ser los mejores iniciadores, obteniendo PMMA con peso molecular controlado y bajas polidispersidades ($M_w/M_n = 1.1-1.2$). Este comportamiento demuestra que estos iniciadores son demasiado activos para el sistema basado en cobre y disminuye las reacciones de terminación u otras reacciones laterales.

[43]

2.5.3. Iniciadores

En ATRP, los haluros de alquilo (RX) son los iniciadores mas usados. Para obtener polímeros bien definidos con distribución de pesos moleculares angosta, el grupo haluro, X, permite una rápida y selectiva migración entre la cadena en crecimiento y el complejo del metal de transición. El mejor control del peso molecular y de condiciones bien controladas se logra empleando bromo o cloro, como halógeno. Algunos

pseudohalógenos, específicamente tiocianatos y tiocarbamatos también han sido usados en la polimerización de estireno y acrilatos.^[44,45]

La iniciación puede ser rápida y cuantitativa con un buen iniciador y una apropiada selección del grupo R. Algún haluro de alquilo (por ejemplo el CCl_4 y CHCl_3), así como compuestos que contengan un sustituyente activante en el carbono α , tal como aril, carbonil, o grupos alilo pueden ser usados potencialmente como iniciadores ATRP. También pueden ser usados compuestos que contengan enlace del tipo N-X, S-X, y O-X como iniciadores ATRP (Figura 8).

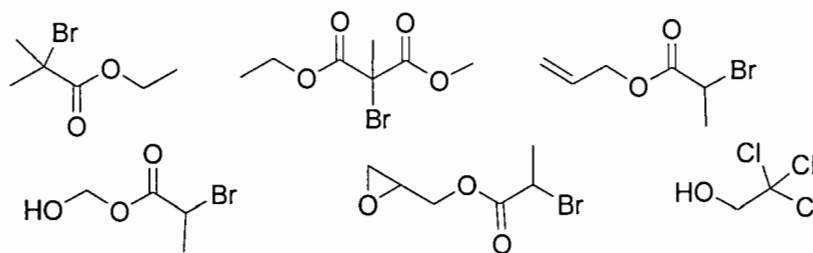


Figura 8.- Estructura de algunos de los iniciadores que pueden ser empleados en ATRP.

Cuando una macromolécula se encuentra funcionalizada al final con un halógeno y reacciona con un complejo de metal de transición, se forma un macroiniciador y 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 la propagación es más pequeña que la de la subsecuente homopolimerización. Se puede observar sin embargo que los enlaces R-X pueden no solo romperse homolíticamente si no también heterolíticamente; Proceso que puede ocurrir dependiendo mayormente de la estructura del iniciador y el catalizador con el metal de transición escogido. Según Matyjaszewski y colaboradores en ATRP el paso de iniciación puede ser tan rápido como el paso de propagación para asegurar una eficiente generación de cadenas de polímero. Por lo tanto el enlace C-X en la iniciación debe ser bastante débil para una efectiva generación de radicales. La desactivación debe ser rápida para asegurar una alta concentración de especies durmientes (relativa a las especies

activas) y prevenir la terminación de cadenas radical-radical. Esto es principalmente gobernado por la energía de disociación del enlace Cu (II)-X y la afinidad del radical hacia el átomo de halógeno. Según Matyjaszewski y Jen Wang el sistema de iniciación de bromuro de isobutirato de etilo Br-*i*B/CuBr produce la más rápida velocidad de polimerización que todos los demás sistemas (figura 9) mientras que las bajas polidispersidades empleando Br-*i*B/CuBr figura 10 están relacionadas a la rápida desactivación por lo tanto el enlace Cu^{II}Br es más débil que el enlace Cu^{II}Cl de cualquier modo las polimerizaciones iniciadas por Br-*i*B/Cu^IBr muestran la misma desviación en pesos moleculares, en lugar de una continua disminución en la polidispersidad con respecto a la conversión, ocurriendo un leve aumento en la polidispersidad a altas conversiones.[46]

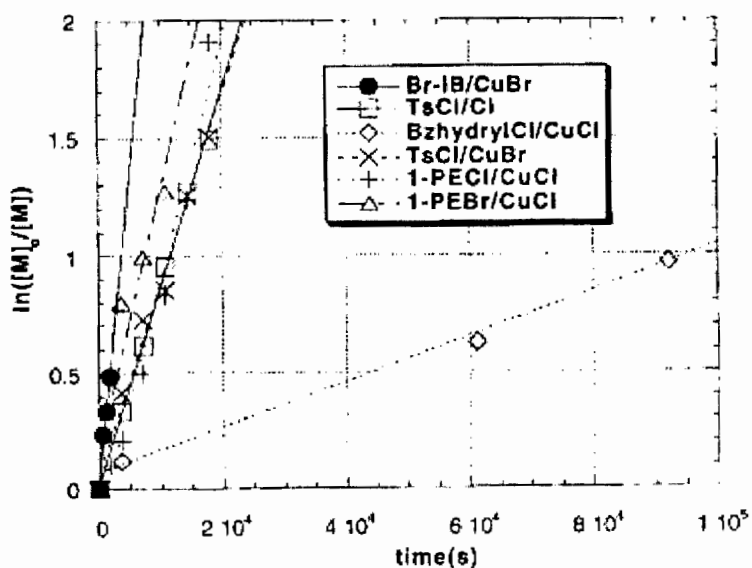


Figura 9.- Gráfica Semilogarítmica de la cinética de polimerización de MMA en difenileter a 90°C con varios sistemas de iniciación.

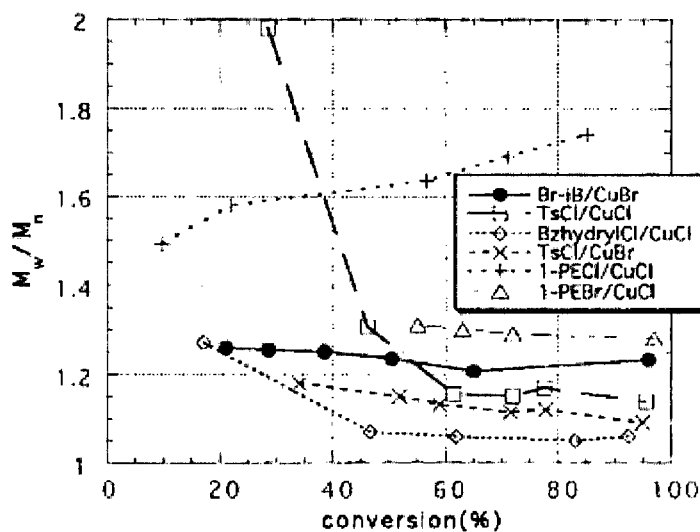


Figura 10.- Dependencia de la polidispersidad sobre la conversión en las reacciones de Polimerización de MMA en difenil éter a 90°C

2.5.3.1. Importancia de la Estructura del Iniciador en ATRP.

Existen dos parámetros importantes para un sistema iniciador de ATRP que son:

- 1) La velocidad de iniciación debe ser rápida en comparación con la propagación.
- 2) Las reacciones laterales debe ser minimizadas

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

2.5.4. Peso Molecular y Distribución de Pesos Moleculares.

Cuando se cuenta con un sistema ATRP bien controlado el peso molecular promedio de los polímeros puede ser determinado como en una polimerización viviente típica, es decir, por la relación de monómero consumido y la cantidad empleada de iniciador ($DP_n = \Delta[M]/[I]_0$, $DP =$ grado de polimerización), es posible obtener una distribución de pesos

moleculares relativamente angosta ($1.0 < M_w / M_n < 1.5$), entendiéndose como la distribución de pesos moleculares o polidispersidad (M_w/M_n) como el índice de la distribución de las longitudes de cadena de los polímeros. Además un control preciso sobre la química y estructura de los iniciadores y el grupo terminal activo permite la síntesis de polímeros terminales funcionalizados, y copolímeros en bloque.

2.4.5. Ligantes.

Basados en la literatura se conoce que las reacciones de polimerización vía ATRP de metacrilatos se pueden llevar a cabo con un haluro de alquilo como iniciador y bromuro de cobre(I) y un ligando basado en nitrógeno figura 11. Algunos experimentos han mostrado que las velocidades de polimerización se pueden regular por el empleo de diferentes ligandos los cuales pueden ayudar a la obtención de polímeros con distribuciones de pesos moleculares estrechas y con pesos moleculares adecuados. Además el correcto empleo del sistema catalítico ayuda a la obtención de polímeros funcionalizados, los cuales pueden ser aplicados en reacciones de copolimerización en bloques.

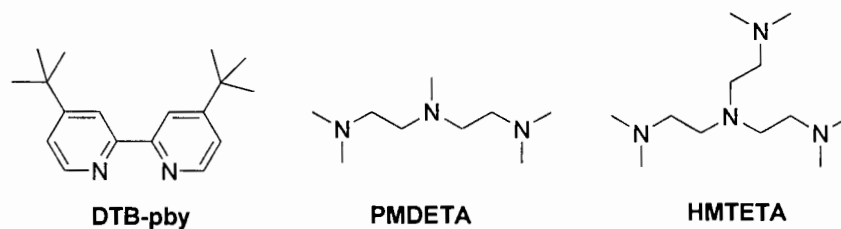


Figura 11.-Estructura de algunos de los ligandos basado en nitrógeno que se emplean en técnicas de ATRP

2.6. Preparación de copolímeros por ATRP

Mientras que los copolímeros en bloque son ampliamente usados por sus diferentes, propiedades y aplicaciones, su síntesis ha sido limitada debido a una gran variedad de factores tales como, la predominancia de reacciones laterales, propagación cruzada pobre, o los requerimientos de condiciones de reacción extremas.

Ejemplo de ello es el trabajo reportado por McGrath y colaboradores [47] en donde realizan la síntesis y caracterización de copolímeros en bloque de metilmetacrilato usando polimerización aniónica viviente donde los bloques de ionómeros fueron preparados por la hidrólisis y una subsecuente neutralización de politerbutilmetacrilato. Sin embargo, la necesidad de monómeros, solvente, y reactivos de alta pureza además de las bajas temperaturas requeridas, hacen de la polimerización aniónica de metilmetacrilato un proceso relativamente difícil. Mientras que como ya se ha mencionado anteriormente la técnica de ATRP permite la síntesis de estos copolímeros bajo condiciones menos extremas.

En años recientes, las técnicas de polimerización radicalica viviente, tales como la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), polimerización mediada por nitróxido y polimerización reversibles de adición fragmentación de transferencia de cadena (RAFT) han brindado grandes oportunidades para la obtención de copolímeros en bloque. Esta expansión es primeramente debido al uso de radicales intermediarios libre durante la polimerización, y al gran rango de monómeros vinílicos que pueden ser empleados y a que la polimerización no requiere de condiciones extremas de reacción.

En particular, ATRP permite por si sola, la obtención de copolímeros en bloque, especialmente aquellos donde la propagación cruzada no esta muy favorecida. Esto se debe a que el intercambio de halógeno puede ser usado para incrementar la velocidad de propagación cruzada relativa al 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. [48]

Devon A. Shipp and Matyjaszewski reportan que la síntesis de copolímeros en bloque son generalmente difíciles o imposibles en polimerizaciones radicalicas convencionales, debido a que el control de la funcionalidad es muy limitado, a la existencia de reacciones laterales, propagación cruzada pobre, o al hecho de que se requiere de extremas condiciones de reacción. Debido a esto, para la obtención de copolímeros en bloque, se

han empleado métodos de polimerización iónica y en algunas veces combinados con polimerización radicalica libre. Sin embargo, las condiciones requeridas para tales síntesis limitan el rango de monómeros y funcionalidad que pueden ser utilizados. 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. De cualquier manera la funcionalidad es introducida en la cadena de polímero, los pesos moleculares pueden ser predeterminados por la concentración de iniciador y monómero, y las polidispersidades son generalmente angostas menores a 1.5.

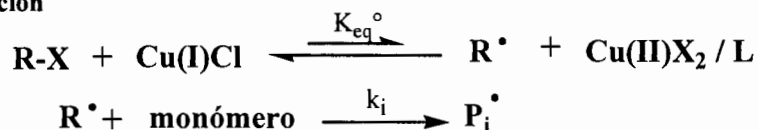
De este modo, los copolímeros en bloque que contienen diferentes monómeros pueden ser sintetizados por esta técnica. Sin embargo es necesario optimizar diferentes factores para que la polimerización sea controlada. Esto ha mostrado que las polimerizaciones de MMA por ATRP no son directas, en particular, se necesita asegurar una eficiente y rápida etapa de iniciación. Con el objetivo de aumentar la eficiencia en las reacciones de copolimerización por bloques, una estrategia es incrementar la velocidad de iniciación relativa a la velocidad de propagación, se logra al emplear un concepto llamado “intercambio de halógeno”, en este proceso se emplea un bromuro de alquilo como iniciador en conjunto con un cloruro de cobre. [49] El resultado es que el grupo bromo inicial provee una rápida iniciación, pero después el grupo terminal de la cadena en crecimiento es predominantemente menos lábil. Entonces la velocidad de iniciación se incrementa considerablemente con respecto a la velocidad de propagación, esto debido a una iniciación eficiente.

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

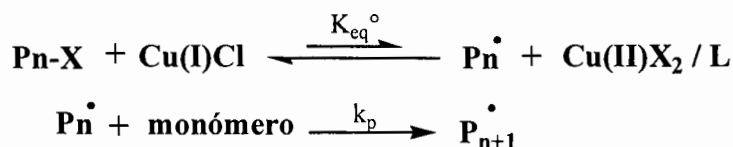
Matyjaszewsky y colaboradores [50] fueron los primeros en reportar la polimerización de tBMA por ATRP con CuCl/HMTETA como sistema catalítico con etil-2-bromo isobutirato (EB*r-i*B) como iniciador, a 90°C esta solución se encuentra en tolueno al 50% en volumen. En este experimento, la reacción se detuvo a los 30 min encontrándose un

bajo en peso molecular y que la reacción de polimerización no estaba controlada, lo cual se explicó de acuerdo a la siguiente razón; el sistema de iniciación de ATRP requiere de dos importantes parámetros como lo son: primero, la iniciación debe ser rápida comparada a la propagación, y segundo, se debe minimizar la probabilidad de reacciones laterales. Así la constante de iniciación aparente observada ($k_i^{obs} = k_i K_{eq}^o$, figura 12) debe ser mas grande que la constante de propagación observada, k_p^{obs} ($k_i K_{eq}^o \geq k_p K_{eq}$). Para este sistema catalítico (Et-i-BuBr/CuBr) la constante de iniciación aparente observada k_i^{obs} es mucho mas baja que la la constante de velocidad de propagación observada k_p^{obs} y es resultado de una ineficiente iniciación, cuando una porción significativa del iniciador se pierde debido a reacciones de terminación en el inicio de la polimerización. Por lo tanto una pobre iniciación acoplada con una gran constante de equilibrio genera en una polimerización no controlada. .

Iniciación



Propagación



Termimación

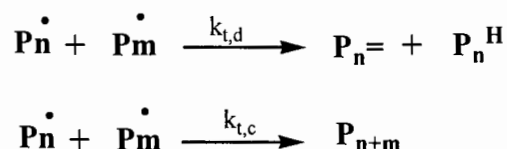


Figura 12. Esquema General para la Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo.

La mezcla de sistemas de halógeno (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 iniciación, baja propagación, y una rápida desactivación. Como consecuencia, la polimerización es mucho mas controlada, sin embargo a pesar de este

control sobre la polimerización no es suficiente para un obtener un control total debido a que la baja iniciación afecta la polidispersidad y ésta es inversamente relacionada a la concentración de cobre II (ecuación 1) y a la velocidad de desactivación. En polimerizaciones radicálicas controladas exitosas el equilibrio entre la especie durmiente (haluros poliméricos) y especies activas (radicales en crecimiento) ocurre rápidamente, y la contribución de las reacciones de terminación son casi nulas. La habilidad para controlar los niveles de radicales a bajas concentraciones y con ello evitar la terminación vía acoplamiento o desproporción esta basada en un rápido establecimiento de la siguiente desigualdad

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

Si k_d o la concentración de Cu II es baja también, el siguiente 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 mas rápida que la velocidad de consumo de radicales por acoplamiento o desproporción.

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. [50]

Se puede obtener copolímeros en bloque vía ATRP a través de dos métodos. La primera consiste de la adición secuencial de un segundo monómero al medio de reacción cuando el primer monómero se ha consumido casi por completo, y la segunda consiste en el aislamiento de un primer polímero con alta funcionalidad terminal, el cual posteriormente será el macroiniciador, empleado como iniciador 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 para después ser empleado en la

formación de un segundo bloque.^[51] 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. De manera similar, el método de macroiniciador aislado requiere del aislamiento de RAnX para una completa conversión así que hay un mínimo de pérdida de grupos funcionales para la iniciación. La pérdida de funcionalidad es minimizada por el ajuste de la cantidad y tipo de componentes en el sistema de reacción (activador, desactivador, ligando, solvente) y otras condiciones de reacción (concentración y temperatura) para minimizar la terminación normal.

El método secuencial tiene la desventaja de que la propagación del 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 aislado se evita la contaminación del segundo bloque. El método del macroiniciador aislado usualmente 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, pero 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. ^[52]

Según Lutz and Matyjaszewsky, ATRP se basa en un equilibrio entre la baja concentración de especies de cadena propagante activa y la gran cantidad de cadenas durmientes, las cuales son incapaces de propagarse o terminar por si mismas.

Recientemente se reportó un modelo de estudio de la evolución de funcionalidad de cadena terminal en ATRP de estireno. De acuerdo a este modelo la terminación bimolecular y las reacciones de eliminación inducidas por el desactivador pueden reducir significativamente la fracción halógena en la cadena durante la polimerización. Por lo tanto las reacciones de eliminación pueden tener un pequeño efecto sobre el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de los polímeros producidos.

Sin embargo además existe una importante disminución del porcentaje de bromo terminal. La pérdida de funcionalidad se explica con dos razones: primero, la funcionalidad disminuye linealmente con la conversión del monómero, y segundo a altas conversiones (mayores a 90% es decir tiempos muy largos de reacción), la funcionalidad disminuye rápidamente con la conversión.

Existen diferentes reacciones que pueden afectar la cadena de bromo y de poliestireno durante la Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo: Procesos de transferencia, terminación bimolecular, o 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 son iniciadas cuantitativamente por el haluro de alquilo y que la contribución de transferencia de cadena es nula. De este modo la pérdida de funcionalidad observada no puede ser solamente debida a terminación bimolecular. En ese caso, debido al efecto del radical persistente, un incremento en la concentración del desactivador y consecuentemente una disminución en la velocidad de polimerización podrían ser observada.

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 que exitosamente la polimerización homogénea vía ATRP mediada por Cu (CuCl/dNbpy) y heterogénea (CuCl/HMTETA) con un macroiniciador de alto peso molar.

La polidispersidad de los copolímeros tribloque obtenidos con la catálisis homogénea comparada con la de los materiales preparados vía heterogénea indica que la polimerización presenta un mejor control trabajando en condiciones homogéneas. De lo anterior se concluyó que el uso de un sistema catalítico homogéneo acoplado con la técnica de intercambio de halógeno proporciona copolímeros tribloque con un alto y controlado peso molecular.

2.7. Métodos Empleados para la Síntesis de Copolímeros Fotocromáticos en Bloque.

Debido a que los materiales fotocromáticos atraen mucho la atención por las numerosas aplicaciones en aparatos ópticos, tales como almacenamiento de información, óptica de ultra alta densidad, filtros de transmisión variable, y switches fotocromáticos, se ha trabajado arduamente en el diseño de moléculas fotoactivas que permitan alcanzar dichos objetivos.

Por tal motivo, dentro de los diferentes tipos de compuestos fotocromáticos, los derivados de bis-etileno (BTE), destacan dentro de los compuestos más prometedores debido a su excelente resistencia a la fatiga y estabilidad térmica en ambas formas isomérica, además de un excelente comportamiento fotosensible en sólido o cristales. Por tal motivo varios métodos han sido empleados para la preparación de polímeros de diaril-eteno fotocromáticos, como por ejemplo, Branda y colaboradores [53] quienes sintetizaron 1,2-dietilenciclopenteno polímeros fotocromáticos con un ultracontenido en la cadena principal por polimerización metatesis de apertura de anillo (ROMP).

En este aspecto, Irie y colaboradores [54] prepararon un polímero fotocromático amorfo por polimerización oxidación de anillo cerrado, isómeros de 1,2-bis[2-metil-6-(*o*-hidroxifenil)-1-benzotiofeno-3-yl]hexafluorociclopenteno, y reportaron que los dímeros de diariletano ligados a través de un anillo de fenil muestran una mejor reactividad fotocromática. [55] Otro método para la preparación de copolímeros fotocromáticos es la reacción de policondensación de Wittig que también se efectúa por polimerización radicalica analizándose el Fotocromismo de los copolímeros sintetizados por ambos métodos en solución y en películas sólidas.

III. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.

Un interesante campo de aplicación de materiales poliméricos es en la óptica, en donde el poli(metil metacrilato) presentan propiedades interesantes como una alta transparencia, estabilidad dimensional, e índice de refracción adecuado. Una de las formas de aumentar sus aplicaciones es la introducción de compuestos que incrementen sus propiedades como por ejemplo de óptica no lineal como pueden ser los compuestos fotocromáticos.

Es conocido que la estructuración de materiales en escala nanométrica aumenta en forma sorprendente alguna de sus propiedades físicas y los materiales con aplicación en óptica no son la excepción. Existen algunas metodologías reportadas para la preparación de este tipo de materiales empleando compuestos fotocromáticos como son la de dopaje y diferenciación de solventes, estas dos técnicas tienen la capacidad de poder obtener materiales estructurados en escala nanométrica. Sin embargo, debido a que las moléculas fotocromáticas no se encuentran ancladas al material de soporte haciendo el sistema muy susceptible a la migración, aglomeración y a la extracción por solventes.

Una opción interesante, recientemente generada, para la obtención de materiales estructurados en escala nanométrica, es la segregación de fases en un copolímero en bloque en donde se producen dominios en esta escala, derivando en la interrogante si será posible obtener materiales en donde una de las fases segregadas tenga aplicación en óptica como por ejemplo y compuesto fotocromático y forzosamente este material integre un de los bloques del copolímero y el otro bloque sea integrado por metilmetacrilato.

Como se ha mencionado anteriormente ATRP es una técnica ampliamente empleada en la preparación de polímeros de manera controlada y con bajos valores de índice de polidispersidad, obtener polímeros funcionalizados con átomos de halógeno al final de la cadena, el cual puede ser aislado y purificado.

El contar con un polímero funcionalizado abre un interesante campo de investigación, como es la utilización de este haloderivado como un iniciador de ATRP en una segunda reacción de polimerización, permitiendo obtener homopolímeros de mas alto peso molecular, así como de copolímeros en bloque.

IV. HIPÓTESIS.

Por lo anteriormente Expuesto es posible postular la siguiente Hipótesis:

“Es posible la funcionalización con Bromo o Cloro de la cadena terminal de un polímero de Metil metacrilato obtenido por procesos de Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP), con propiedades adecuadas como pesos moleculares altos e índice de polidispersidad menores a 1.5 para su empleo como macroiniciador en posteriores reacciones de copolimerización con un homopolímero con propiedades fotoactivas como el compuesto N-metacriloxietil-6-nitro espirobenzopirandinolina, igualmente preparado por la técnica de polimerización radicálica por transferencia de átomo, obteniendo como producto final un copolímero en bloque de PMMA-b-FC el cual cumpla con las características de un proceso ATRP como pesos moleculares altos e índice de polidispersidad bajo y que además muestre actividad frente a radiaciones ultravioleta y de este modo poder ser empleado en la elaboración de dispositivos fotoactivos”.

OBJETIVO.

Objetivo principal.

“Obtener copolímeros fotocromáticos en bloque por medio de la polimerización radicalica por transferencia de átomo, los cuales podrán ser empleados como guías de onda o fibras ópticas”.

Objetivos Particulares.

- Estudiar los sistemas catalíticos para las reacciones de copolimerización vía ATRP para lograr el control de la polimerización de monómeros acrílicos y fotocromáticos.
- Estudiar los sistemas catalíticos para las reacciones de homopolimerización vía ATRP de monómeros fotocromáticos con el fin de obtener macroiniciadores capaces de homopolimerizar monómeros acrílicos.

V. METODOLOGÍAS

- Los monómeros fotocromáticos derivados de la 1-(metacriloxietil)espirobenzopirandinolina serán preparados por la reacción de la sal de bromo del N-hidroxietil-2,3,3-trimetilindolenina, seguido de la esterificación con el derivado acrílico apropiado. El producto obtenido se hará reaccionar con el 2-hidroxi-5-nitro-benzaldehído, este procedimiento esta de acuerdo a la metodología reportada por nuestro grupo de investigación^[56]
- Una vez preparados los monómeros fotocromáticos se procederá a realizar la copolimerización por bloques del monómero fotocromático con metilmetacrilato en dos etapas. Para ello se proponen los siguientes procedimientos:
 - a) Preparación del macroiniciador derivado de la homopolimerización vía ATRP del compuesto fotocromático, empleando catálisis de cobre (I), una amina derivada de la etilendiamina y un derivado halogenado di o trifuncional de acuerdo a los reportado por Karanam o Cai para copolimerizaciones de PMMA ^[57,58] seguido de una segunda reacción de polimerización con un monómero acrílico.
 - b) Preparación de un macroiniciador a base de la homopolimerización de metilmetacrilato empleando la metodología descrita anteriormente, o por el empleo de haluros monofuncionalizados y bajas conversiones en la reacción de polimerización vía ATRP ^[59].
- Realizar un estudio cinético de la reacción de polimerización cuantificando la cantidad de monómero residual, así como de la determinación de las constantes de activación para cada sistema catalítico de acuerdo a la metodología propuesta por Zhang^[60]. Aunado a esto se tiene programado la elucidación de las estructuras de los polímeros obtenidos, con el fin de establecer la composición del compuesto fotocromático en la estructura del polímero.
- Realizar el estudio fotoquímico de todos los materiales fotocromáticos empleando espectroscopía de películas delgadas.

VI. PARTE EXPERIMENTAL.

6.1. Materiales.

6.1.1. Equipo Analítico.

- **Resonancia Magnética Nuclear.** FT-NMR Varian Gemini 2000 (200MHz). Los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón (ppm) en escala de δ y con referencia al tetrametilsilano (TMS).
- **Espectroscopía infrarroja.** Espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magma 500, el cual está provisto de un interferómetro de óptica de bromuro de potasio y opera un intervalo de 7000 a 30 números de onda, con una resolución de 2 números de onda.
- **Espectroscopía Ultravioleta-Visible.** Espectrómetro Ultravioleta-visible Hewlett-Packard 8452, provisto de una lámpara de deuterio y un detector de arreglo de fotodiodo, el cual opera con una resolución de 3 nanómetros. El equipo se estandarizó tanto a la longitud de onda como a la intensidad de acuerdo al método de estandarización de la National Institute of Standards and Technology (NIST).

6.1.2. Solventes y Reactivos.

Los solventes de uso común en extracciones, precipitaciones y purificaciones por cromatografía en columna, fueron de grado analítico y se purificaron por destilación fraccionada.

La purificación, pureza y marca de los reactivos se detallan a continuación:

- **Acetona** (J.T. Baker 98%). Se destiló fraccionadamente a 54°C y presión atmosférica sobre Cloruro de Calcio como agente secante.

- **Ácido Clorhídrico** (J.T.Backer 37%). Se empleó sin previa purificación.
- **Alumina neutra** (Merck) malla 70-230, 0.063-0.200 mm.
- **Anhídrido Acético** (95% Reactivos Analíticos Monterrey). Se purificó empleando la técnica reportada [69] en donde el anhídrido acético se decanta de una mezcla del 10% de P₂O₅ en el que permaneció en agitación por 10 horas, después, se coloca en un sistema de destilación sobre atmósfera inerte, que contiene K₂CO₃, destilándolo bajo presión reducida (50°C a 10 mm de Hg).
- **Benceno** (J.T. Baker). Se purificó por medio de destilación fraccionada, seguido de una segunda destilación sobre sodio en condiciones anhidras.
- **Butil Acrilato (Aldrich 99%)**. Se destila sobre sulfato de magnesio en atmósfera inerte y a vacío.
- **Bromuro de Cobre I (Cu(I)Br Aldrich 98 %)**. Se agitó en ácido acético glacial durante 24 horas a atmósfera inerte, seguido de un proceso de desgasificación congelándolo en nitrógeno, posteriormente se filtró con ayuda de un filtro de vidrio sinterizado tipo Shlenck 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 2mm de Hg y conservado en atmósfera inerte.
- **Bromuro de Cobre II (Cu^{II}Br)**. Fue obtenido de Aldrich y utilizado sin previa purificación.
- **Cloroformo** (J.T. Baker 99%). Se destiló fraccionadamente a presión atmosférica (60°C), seguido de un secado con pentóxido de fósforo y redistilado 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, seguido de un proceso de desgasificación congelándolo en nitrógeno, posteriormente se filtró con ayuda de un filtro de vidrio sinterizado tipo Shlenck 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 2mm de Hg y conservado en atmósfera inerte.
- **Cloruro de Metacrilato (Aldrich 90%).** Purificado por destilación fraccionada a vacío sobre cloruro de calcio anhidro.
- **Éter etílico (J.T. Baker 97%).** El éter etílico se purificó por destilación fraccionada, seguido de una destilación sobre hidruro de calcio, y por último una destilación fraccionada sobre sodio metálico.
- **Etil-2-Bromoisobutirato (Aldrich 98%).** Purificación por Destilación fraccionada sobre Cloruro de Calcio anhidro.
- **Estireno (Aldrich 99%).** Se destila con sodio metálico en atmósfera inerte y a vacío alcanzando una temperatura de 60-67°C y 2 mm de Hg de presión.
- **Hexano (J.T. Baker 99%).** Se destiló (65-78°C a presión atmosférica)
- **Hidróxido de Sodio (reactivos Analíticos Monterrey 90%).** Se empleó sin previa purificación.
- **Metil Metacrilato. (Aldrich 99%).** Se destiló sobre sulfato de magnesio en atmósfera inerte y a vacío alcanzando una temperatura de 60 a 67°C y una presión de 2 mm de Hg.
- **2,2,2-Tricloroetanol. (98%)** Fue obtenido de Aldrich y empleado sin previa purificación.

- **Metil-Etil-Cetona. (Aldrich 99%).** Destilada sobre cloruro de calcio anhidro y destilada a 70°C en atmósfera inerte.
- **Metil-2-Bromo-propionato (Aldrich 98%).** Empleado sin previa purificación
- **1,3,3-Trimetil-2-metilen indolenina.** Fue obtenida de Aldrich y empleada sin previa purificación.
- **N,N,N',N'',N''',N''''-hexametiltrietilentetramina (HMTETA).** Fue obtenido de Aldrich y empleado sin previa purificación.
- **N,N,N',N'',N''-pentametildietilentetramina (PMDETA).** Fue obtenido de Aldrich y empleado sin previa purificación.
- **2-Hidroxi-5-nitrobenzaldehído (Aldrich 99%)** Empleado sin previa purificación.
- **Silica Gel para cromatografía en columna (Aldrich).** Soportada en películas de poliéster 250 µm tamaño de poro 60°C.
- **Tetrahidrofurano (THF) (Aldrich 99%).** Se destiló de sodio y benzofenona.
- **Tetrahidrofurano (Aldrich CHROMASOLV for HPLC 99.9% inhibitor free).** Empleado sin previa purificación.
- **Trietilamina.** Se purificó mediante destilación fraccionada utilizando hidróxido de potasio como agente secante y atmósfera de argón.

6.2. Síntesis de los Derivados para Obtener el Compuesto Fotocromático.

6.2.1 Preparación de la Bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetilindolenina.

En un tubo Shlenck flameado por la técnica argón-vacío provisto de un agitador magnético se adicionan 3.5 mL (0.0499 mol) de bromo etanol. Posteriormente se adicionan 8 mL (0.0499 mol) de 2,3,3-trimetilindolenina y al final 6.23 mL de metil etil cetona La mezcla de reacción se congela con nitrógeno líquido y se somete a vacío para eliminar el oxígeno presente. Este procedimiento se repite 5 veces. La reacción es calentada empleando una manta de calentamiento la cual debe estar calibrada a una temperatura de 140°C. El tiempo de reacción es de 12 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el producto es removido del tubo utilizando benceno. El sólido se filtra y se lava con benceno. Después, la sal se purifica extrayéndola con benceno en un equipo Soxhlet durante 24 horas. Finalmente el producto obtenido se seca en la estufa de vacío (20 mmHg) durante 24 horas obteniéndose un rendimiento de 94 % de una sal color morado claro, el cual es analizado por ^1H RMN dando los siguientes datos espectroscópicos.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 1.22(s, 6H), 2.5(t, 2H), 3.04(t, 2H), 6.07(m, 2H), 6.15 (m,2H).

6.2.2. Preparación del Bromuro de N-(metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolina.

En un matraz de tres bocas provisto de una agitador magnético y condensador y flameados por la técnica de argón-vacío se adicionan 7 g (0.0246 mol) de la sal de bromo, posteriormente se agregan 30 mL de acetona seca, y después con ayuda de una jeringa se adicionan 3 mL de cloruro de metacrililoilo y por ultimo el DMAP como catalizador de reacción, la cual permanece a temperatura de reflujo de acetona durante 48 horas aproximadamente. Posteriormente el producto se recupera evaporando la acetona y disolviéndolo en cloroformo para después precipitarlo en hexano, posteriormente se decanta el hexano, y el producto se disuelve de nuevo en cloroformo y concentrado en un

evaporador rotatorio. Finalmente el producto recuperado se seca en la estufa de vacío por 12 horas para después ser caracterizado por ^1H RMN mostrando los siguientes datos espectroscópicos

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 1.5(s, 6H), 3.05(s, 3H), 4.01(t, 2H), 4.7(t, 2H), 7.5(m, 2H arom), 7.8(m, 2H arom). 5.5 y 6.0 (dd 2H vinílicos).

6.2.3. Obtención del 6-nitro-3',3'-dimetil-1-(2-metacriloxietil)-espiro-[2H-1-benzopirano-2,2'-indolina].

En un matraz de tres bocas provisto de un agitador magnético y una entrada de argón y flameado por la técnica argón-vacío se adicionan 7.9 g (0.0224 mol) de la sal esterificada, posteriormente se agregan 3.9 g (0.0224 mol) de (2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído) para luego adicionar etanol y 9.36 mL (0.0673 mol) de trietilamina. La reacción permanece a reflujo de etanol durante 48 horas. Al finalizar la reacción se evapora el etanol y el producto obtenido se extrae con 3 porciones de 30 mL de HCl al 10% y cloroformo. Posteriormente el producto se deja secando con sulfato de magnesio y después se filtra para ser concentrado con ayuda de un evaporador rotatorio. Finalmente la purificación del producto se lleva a cabo por cromatografía en columna en alúmina neutra como fase estacionaria y hexano:acetato de etilo en proporción 7:3 como fase móvil, el producto recuperado se concentra obteniéndose un rendimiento de 89% de producto puro. Posteriormente se prepara una muestra para caracterización por ^1H RMN, obteniendo los siguientes datos espectroscópicos.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 1.15(s, 3H), 1.21(s, 3H), 1.9(s, 3H), 3.4-3.6(m, 2H), 4.2(t, 2H), 5.85(d, 1H), 6.1(s, 2H), 6.6-7.3(m, 8H aromáticos).

6.3. Obtención del Macroiniciador de Metil-metacrilato por ATRP

6.3.1. Diferentes reacciones de Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK iniciado por metil-2-bromopropionato a 50 °C.

Un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético y una septa se flamea por la técnica de argón-vacío y después se pesan 0.1055 g (0.735 mmol) de bromuro de cobre (CuBr). Posteriormente se adiciona metil etil cetona (MEK) y se deja en agitación por unos minutos, después se pesan 0.127g (0.735 mmol) de N, N, N', N'', N'''pentametildietilentetramina (PMDETA) y se agrega al sistema de reacción para dar inicio a la formación del complejo. Más tarde se pesan 7.37 g (73.54 mmol) de metil metacrilato (MMA) y se adicionan al tubo Shlenck. Por último se pesan 0.1227 g (0.735 mmol) de Metil-2- bromo-propionato (iniciador) y se adicionan al sistema de reacción. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético y una septa en porciones iguales para posteriormente llevar a cabo un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se colocan en un baño de aceite a temperatura controlada de 50°C +/- 0.1°C para dar inicio a la reacción de polimerización. Siguiendo una cinética de polimerización los tubos se van retirando del baño de aceite en intervalos de tiempo no definidos. Cuando los tubos son retirados del baño de aceite se rompen y su contenido se disuelve en Tetrahidrofurano (THF) para luego precipitarse en hexano. Finalmente los polímeros se filtran y se recupera el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de sílica gel. El producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza tanto por ¹H-RMN como con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, δ ppm):2.38 ppm (t, 2H), 3.5 ppm (s, 3H), 0.9-2 (señales pertenecientes a los metilenos)

6.3.2. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/HMTETA en MEK iniciado por metil-2-bromopropionato a 50 °C.

Un tubo shlenck provisto de un agitador magnético y una septa se flamea por la técnica de argón-vacío y después se pesan 0.1053 g(0.73405 mmol) de bromuro de cobre (CuBr), posteriormente se adiciona un poco de metil etil cetona (MEK) y se deja en agitación por unos minutos, después se pesan 0.16913g (0.73405 mmol) de ligante N,N,N',N'',N''',N''''-hexametiltriilentetramina (HMTETA). y se agregan al sistema de reacción para dar inicio a la formación del complejo posteriormente se pesan 7.349 g (73.4053 mmol) de metil metacrilato (MMA) y se adicionan al tubo shlenck, por ultimo se pesan 0.12259 g (0.73405 mmol) de Metil-2- bromo-propionato (iniciador) y se agregan al sistema de reacción. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético y una septa en porciones iguales para posteriormente llevar a cabo un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se sellan son colocados en un baño de aceite a temperatura controlada de 50°C y se da inicio a la reacción de polimerización. Siguiendo una cinética de polimerización los tubos se van retirando del baño de aceite en intervalos de 30 minutos como mínimo y 150 minutos como máximo. Cuando los tubos son retirados del baño de aceite se disuelven en Tetrahidrofurano (THF) y se precipitan en hexano para finalmente filtrarlos y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H .

6.3.3. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/HMTETA en MEK iniciado por etil-2-bromoisobutirato a 50 °C.

En un tubo shlenck provisto de un agitador magnético y una septa flameado por la técnica de argón-vacío se pesan 0.0957 g(0.6671 mmol) de bromuro de cobre (CuBr), posteriormente se agrega el disolvente metil etil cetona (MEK) y se deja en agitación por unos minutos, después se pesan 0.154g (0.6671 mmol) de ligante N,N,N',N'',N''',N'''-hexametiltriethyltetramina (HMTETA) y se agregan al sistema de reacción para dar inicio a la formación del complejo posteriormente se pesan 6.679 g (66.7131 mmol) de metil metacrilato (MMA) y se adicionan al tubo Shlenck, por ultimo se pesan 0.1301 g (0.6671 mmol) de Etil-2- bromo-isobutirato (iniciador) y se adicionan al sistema de reacción. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético y una septa en porciones iguales para posteriormente llevar a cabo un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se sellan después son colocados en un baño de aceite a temperatura controlada de 50°C y dar inicio a la reacción de polimerización. Siguiendo una cinética de polimerización los tubos se van retirando del baño de aceite en intervalos de 45 minutos como mínimo y 225 minutos como máximo. Cuando los tubos son retirados del baño de aceite se disuelven en Tetrahidrofurano (THF) y se precipitan en hexano para finalmente filtrarlos y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H .

6.3.4. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK iniciado por etil-2-bromoisobutirato a 50 °C.

Un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético y una septa es flameado por la técnica de argón-vacío y después se adicionan 0.1129 g(0.7870 mmol) de bromuro de cobre (CuBr), posteriormente se adiciona el disolvente metil etil cetona (MEK) y se deja en agitación por unos minutos, después se pesaron 0.1535g (0.7870 mmol) de ligante N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentetramina (PMDETA) y se adicionan al sistema de reacción para dar inicio a la formación del complejo posteriormente se pesan 7.879 g (783.70 mmol) de metil metacrilato (MMA) y se adicionan al tubo Shlenck, por ultimo se pesan 0.1535 g (0.7870 mmol) de etil-2- bromo-isobutirato (iniciador) y se agregan al sistema de reacción. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético y una septa en porciones iguales para posteriormente llevar a cabo un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se sellan y posteriormente se colocan en un baño de aceite a temperatura controlada de 50°C +/- 0.1°C para dar inicio a la reacción de polimerización. Siguiendo una cinética de polimerización los tubos se van retirando del baño de aceite en intervalos de 45 minutos como mínimo y 225 minutos como máximo. Cuando los tubos son retirados del baño de aceite se disuelven en Tetrahidrofurano (THF) y se precipitan en hexano para finalmente filtrarlos y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ¹H.

6.4. Experimentos realizados para la optimización de las condiciones necesarias para la obtención del macroiniciador de metil-metacrilato.

En la siguiente tabla se resumen los diferentes experimentos llevados a cabo para la optimización de las condiciones empleadas con el fin de obtener el macroiniciador de Metilmetacrilato.

Todos los experimentos se realizaron con Metil Metacrilato como monómero y bajo el procedimiento descrito en el punto 5.3.

Tabla III.- Condiciones de la polimerización vía ATRP de MMA iniciada por dos diferentes iniciadores y ligantes a 50°C y Ligante / CuBr = 1 /1.

Exp	Relación I/M	Iniciador	t(min)	% Conv	Mn	PDI	ligante
1	1/100	Ebr- <i>i</i> B	45	18	4747	1.3	HMTETA
2	1/100	Ebr- <i>i</i> B	90	60	4774	4.611	HMTETA
3	1/100	Ebr- <i>i</i> B	135	73	5976	2.98	HMTETA
4	1/100	Ebr- <i>i</i> B	165	54	8519	1.932	HMTETA
1	1/100	Ebr- <i>i</i> B	90	37	3281	1.7	PMDETA
2	1/100	Ebr- <i>i</i> B	180	32	6704	1.496	PMDETA
3	1/100	Ebr- <i>i</i> B	225	63	4460	1.73	PMDETA
1	1/100	MBrP	135	43	8657	2.052	PMDETA
2	1/100	MBrP	225	60	6647	2.761	PMDETA
1	1/300	Ebr- <i>i</i> B	90	22	4805	1.799	PMDETA
2	1/300	Ebr- <i>i</i> B	180	32	7019	1.6	PMDETA
3	1/300	Ebr- <i>i</i> B	270	48	9210	1.69	PMDETA

Ebr-*i*B= Etil-2-Bromo-isobutirato y MBrP= Metil-Bromo-propionato.

Suponiendo la obtención del macroiniciador de MMA (PMMA-Br) se procede con su aplicación en la preparación de copolímeros en bloque.

6.5. Preparación de Copolímeros en Bloque.

6.5.1. Preparación del copolímero en bloque de PMMA-Br con diferentes monómeros empleando diferentes macroiniciadores.

En un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético, y flameado por la técnica argón-vacío se adiciona la cantidad requerida de catalizador ya sea CuCl cloruro de cobre o CuBr bromuro de cobre, posteriormente se adiciona una cantidad medida del disolvente, y se deja en agitación por unos minutos para homogenizar la solución, después se pesa el ligante empleado (HMTETA o PMDETA), y son adicionados al medio de reacción para dar inicio a la formación del complejo. Posteriormente se pesa el monómero elegido y seguido se pesa el macroiniciador (PMMA-Br) y se introducen el tubo Shlenck. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético en porciones iguales si se seguirá una cinética de reacción si no el tubo Shlenck se somete a un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se sellan para después colocarlos en un baño de aceite a la temperatura controlada que se va a emplear dando inicio a la reacción de polimerización. Cuando se ha completado el tiempo de reacción se introduce el o los tubos en un baño de hielo inmediatamente después de sacarlos del baño de aceite para detener la reacción de polimerización. Posteriormente se disuelven en Tetrahidrofurano (THF) y se precipitan en hexano para después filtrarlo y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H y así comprobar la formación del copolímero en bloque.

Siguiendo este procedimiento se realizaron las siguientes reacciones de copolimerización resumidas en la tabla IV.

Tabla IV.- Condiciones empleadas en las diferentes reacciones de copolimerización Vía ATRP de PMMA con diferentes monómeros.

Experimento	1	2	3	4	5	6
Macroiniciador	PMMA-Br	PMMA-Br	PMMA-Br	PMMA-Br	PMMA-Br	PMMA-Br
Monómero	Estireno	Estireno	MMA	MMA	Estireno	Butil-acrilato
Ligante	HMTETA	PMDETA	PMDETA	PMDETA	PMDETA	PMDETA
Catalizador	CuBr	CuBr	CuBr	CuCl	CuCl	CuCl
Temperatura	75°C	50°C	50°C	100°C	70°C	100°
Relación Molar MI/ M	1/100	1/100	1/100	1/300	1/100	1/300
Tiempo	45-225 min	120 min	120 min	60 min	120 min	150min

Las características del macroiniciador empleado en cada diferente experimento son mencionadas en la siguiente tabla V.

Tabla V.- Características de los macroiniciadores de MMA empleados en las reacciones de copolimerización vía ATRP.

Exp	Mn	IDP	% conv
1	8862	1.225	83
2	3281	1.7	37
3	3593	1.77	46
4	7019	1.6	32
5	9384	1.637	42
6	6471	1.72	31

6.6. Polimerización de MMA por ATRP empleando Tricloroetanol como iniciador.

6.6.1. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema CuCl(I)/CuBr(II)/HMTETA en tolueno iniciada por Tricloroetanol a 100°C.

Un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético y una septa es flameado por la técnica de argón-vacío y después se agregan 0.082 g(0.83 mmol) de cloruro de cobre (CuCl), posteriormente se adiciona tolueno, después se pesan 0.005 g (0.04 mmol) de bromuro de cobre II (CuBr^{II}) y se deja en agitación por unos minutos, posteriormente se pesan 0.191g (0.83mmol)de N,N,N',N'',N''',N'''-hexametiltriethylentetramina (HMTETA) y se agregan al tubo Shlenck para iniciar la formación del complejo

posteriormente se pesan 10 g (99.88 mmol) de metil metacrilato (MMA) y se adiciona al tubo Shlenck, por ultimo se pesan 0.24 g (1.66 mmol) de tricloroetanol (iniciador) y se adicionan al sistema de reacción. La solución madre se divide en porciones iguales y se pasa a los tubos de ignición previamente flameados y provistos de un agitador magnético, después se lleva a cabo un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos son sellados y colocados en un baño de aceite a temperatura controlada de 100°C y se da inicio a la reacción de polimerización. Los tubos se van retirando del baño de aceite a los 120,180,240,300,340 minutos para detener la polimerización los tubos después de sacarlos del baño de aceite son introducidos en un baño de hielo. Posteriormente el polímero se disuelve en Tetrahidrofurano (THF) y se precipita en hexano para finalmente filtrarlo y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H .

6.6.2. Polimerización de MMA por ATRP empleando el sistema CuBr(I)/PMDETA en tolueno iniciada por Tricloroetanol a 90°C.

Un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético y una septa es flameado por la técnica de argón-vacío y después se agregan 0.0913 g (0.636 mmol) de bromuro de cobre (CuBr), posteriormente se agrega tolueno, y se deja en agitación por unos minutos, posteriormente se pesan 0.1107g (0.639mmol)de N,N,N',N'',N''-pentametildietilentetramina(PMDETA) y se agregan al tubo Shlenck para iniciar la formación del complejo posteriormente se pesan 19 g (191.76 mmol) de metil metacrilato (MMA) y se adiciona al tubo Shlenck, por ultimo se pesan 0.191 g (1.278 mmol) de tricloroetanol (iniciador) y se adicionan al sistema de reacción. La solución madre se divide en porciones iguales y se pasa a los tubos de ignición previamente flameados y provistos de un agitador magnético, después se lleva a cabo un proceso de

desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se sellan y se colocan en un baño de aceite a temperatura controlada de 90°C y se da inicio a la reacción de polimerización. Los tubos se van retirando del baño de aceite a los 120,240,300 minutos, para detener la polimerización los tubos después de sacarlos del baño de aceite son introducidos en un baño de hielo. Posteriormente el polímero se disuelve en Tetrahidrofurano (THF) y se precipita en hexano para finalmente filtrarlo y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H .

6.7. Preparación de Copolímeros en bloque vía ATRP empleando macroiniciadores de MMA iniciados con tricloroetanol.

6.7.1. Preparación del copolímero en bloque vía ATRP de PMMA-Br con metacrilato de glicidilo, empleando el sistema catalítico PMDETA/CuCl en MEK a 90°C.

Un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético y una septa es flameado por la técnica de argón-vacío, después se agregan 0.0225 g (0.2277 mmol) de cloruro de cobre (CuCl), posteriormente se adiciona una cantidad exacta de disolvente metil etil cetona (MEK) y se deja en agitación por unos minutos, después se pesan 0.039 g (0.2277 mmol) de N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentetramina (PMDETA) y se agregan al tubo Shlenck para iniciar la formación del complejo posteriormente se pesan 3.23 g (22.777 mmol) metacrilato de glicidilo (MAG) y se adiciona al tubo Shlenck, por ultimo se pesan 1.2209 g (0.455 mmol) del macroiniciador cuyas características son $M_n = 2680$, $IDP = 2.33$, % de conversión = 47% al monómero MAG y el PMMA-Br se disuelven y se adicionan al sistema de reacción hasta que se logre apreciar una solución. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético y una

septa en porciones iguales y se lleva a cabo un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se sellan y son colocados en un baño de aceite a temperatura controlada de 90°C y se da inicio a la reacción de copolimerización. El tiempo de reacción es de 45, 90, 135 minutos para detener la copolimerización el tubo después de sacarlo del baño de aceite es sometido a un cambio brusco de temperatura introduciéndolo en un baño de hielo. Posteriormente el copolímero se disuelve en Tetrahidrofurano (THF) y se precipita en hexano para finalmente filtrarlo y recuperar el copolímero. La purificación del copolímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un copolímero blanco. La caracterización de esta reacción de copolimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H .

6.8. Preparación del Macroiniciador de MMA con una relación molar Monómero / Iniciador 100/0.5.

6.8.1. Preparación del macroiniciador de MMA por ATRP empleando el sistema CuBr(I)/HMTETA en MEK iniciado por tricloroetanol a 90 °C.

Un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético y una septa flameado por la técnica de argón-vacío y después se pesa 0.0958 g(0.6678 mmol) de Bromuro de Cobre (CuBr), posteriormente se adiciona una cantidad exacta de disolvente metil etil cetona (MEK) y se deja en agitación por unos minutos, después se pesan 0.1157g (0.6678 mmol) N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentetramina(PMDETA) y se agrega al tubo Shlenck para iniciar la formación del complejo posteriormente se pesan 20 g (200.38 mmol) de metil metacrilato (MMA) y se adiciona al tubo Shlenck, por ultimo se pesan 0.1995 (1.3356 mmol) de tricloroetanol (iniciador) y se adiciona al sistema de reacción. Posteriormente se lleva a cabo un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación el tubo se descongela a temperatura ambiente y se coloca en un baño de aceite a temperatura controlada de 90°C y se da inicio a la reacción de polimerización. El tiempo de reacción es de 3 horas para detener la polimerización el tubo después de

sacarlo del baño de aceite es sometido un cambio brusco de temperatura introduciéndolo en un baño de hielo. Posteriormente el polímero se disuelve en Tetrahidrofurano (THF) y se precipita en hexano para finalmente filtrarlo y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H .

6.8.2.Preparación del macroiniciador de MMA por ATRP empleando el sistema Cu(I)/Cu(II)/HMTETA en MEK iniciado por tricloroetanol a 90 °C.

Un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético y una septa se flamea por la técnica de argón-vacío y después se pesan 0.0989 g (0.9990 mmol) de cloruro de cobre (CuCl), posteriormente se adiciona una cantidad exacta de disolvente metil etil cetona (MEK) y se deja en agitación seguido se pesa 0.025 equivalentes 0.0434 g (0.4995 mmol) de bromuro de cobre(II) (Cu(II)Br_2) y se adicionan al tubo Shlenck ésta se deja en agitación por unos minutos para homogenizar la solución posteriormente se pesan 0.2301g (0.999 mmol) de N,N,N',N'',N''',N''''-hexametiltriétilentetramina (HMTETA) y se adicionan al tubo Shlenck dando inicio a la formación del complejo, posteriormente se pesan 15.004 g (149.8636 mmol) de Metilmetacrilato (MMA) y se agregan al tubo Shlenck por último se pesan 0.2985 g (1.998 mmol) de tricloro-etanol (TCE) y se adicionan al tubo Shlenck. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético en porciones iguales seguido de un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se sellan y se introducen en un baño de aceite a temperatura controlada de 90°C para dar inicio a la reacción de polimerización la cual dura aproximadamente 2 horas. Cuando la reacción de polimerización ha concluido, se retira el tubo del baño de aceite e inmediatamente es sometido a un cambio brusco de temperatura. Después se disuelve en Tetrahidrofurano (THF) y se precipita en hexano para después filtrarlo y recuperar el polímero. La

purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de sílica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad, además de una caracterización por RMN de ^1H

6.9. Preparación del copolímero en bloque (PMMA-*b*-PFC) iniciado por el macroiniciador de PMMA-Br previamente preparado y catalizado por el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK a 75°C. (PFC = Polifotocromático).

En un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético, flameado por la técnica argón-vacío se adicionan 0.00735 g (0.0743 mmol) de cloruro de cobre (CuCl), posteriormente se agrega una cantidad medida de metil-etil-cetona, y se deja en agitación por unos minutos para homogenizar la solución, después se pesan 0.0128 g (0.0743 mmol) de N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentetramina (PMDETA), los cuales son adicionados al medio de reacción para de este modo dar inicio a la formación del complejo. Posteriormente se pesan 3.1 g (7.4331 mmol) del monómero fotocromático 6-nitro-3',3'-dimetil-1-(2-metacriloxietil)-espiro-[2H-1-benzopirano-2,2'-indolina] seguido se pesan 0.9956 g (0.1486 mmol) de macroiniciador (PMMA-Br) y se adicionan al tubo Shlenck. Esta solución madre se divide en porciones equivalentes y se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético seguido de un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación tubos se sellan y se colocan en un baño de aceite a temperatura controlada de 75°C para dar inicio a la reacción de polimerización. Con el fin de establecer un seguimiento cinético de la reacción de polimerización los tubos se van retirando en diferentes intervalos de tiempo teniendo como tiempo mínimo 45 minutos y como tiempo máximo 225 minutos; con el fin de detener la reacción de polimerización los tubos se someten un cambio brusco de temperatura introduciéndolos en un baño de hielo inmediatamente después de sacarlos del baño de aceite. Posteriormente se van disolviendo en Tetrahidrofurano (THF) para después precipitarlos en hexano, filtrarlos y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna

de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de e identificación de la formación del copolímeros se lleva a cabo con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H

6.10. Preparación del copolímero en bloque (PMMA-*b*-PSP) iniciado por el macroiniciador de PMMA-Br previamente preparado y catalizado por el sistema Cu(II)/PMDETA en MEK a 70°C. (PSP = Poliespiropirano)

En un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético, y flameado por la técnica argón-vacío se adicionan 0.007414 g (0.0722 mmol) de cloruro de cobre (CuCl), posteriormente se adiciona una cantidad medida de metil-etil-cetona, y se deja en agitación por unos minutos para homogenizar la solución, después se pesan 0.0125 g (0.0722 mmol) de N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentetramina (PMDETA), los cuales son adicionados al medio de reacción para dar inicio a la formación del complejo. Posteriormente se pesan 6.049 g (14.440 mmol) del monómero fotocromático 6-nitro-3',3'-dimetil-1-(2-metacriloxietil)-espiro-[2H-1-benzopirano-2,2'-indolina] y seguido se pesan 1.0884 g (0.1444 mmol) de macroiniciador (PMMA-Br) y se introducen el tubo Shlenck. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético en porciones iguales para después someterlos a un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se sellan para posteriormente ser colocados en un baño de aceite a temperatura controlada de 70°C dando inicio a la reacción de polimerización. Con el fin de establecer un seguimiento cinético de la reacción de polimerización los tubos se van retirando en diferentes intervalos de tiempo teniendo como tiempo mínimo 45 minutos y como tiempo máximo 225 minutos, para detener la reacción de polimerización los tubos son introducidos en un baño de hielo inmediatamente después de sacarlos del baño de aceite. Posteriormente se disuelven en Tetrahidrofurano (THF) y se precipitan en hexano para después filtrarlo y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto

recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H

6.11. Preparación del copolímero en bloque (PMMA-*b*-PSO) iniciado por el macroiniciador de PMMA-Br previamente preparado y catalizado por el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK a 75°C. (PSO = Poliespiroxazina)

En un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético, flameado por la técnica argón-vacío se adicionan 0.0021 g (0.022 mmol) de cloruro de cobre (CuCl), posteriormente se agrega una cantidad medida de metil-etil-cetona y se deja agitando por unos minutos para homogenizar la solución, después se pesan 0.0038 g (0.022 mmol) de N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentetramina (PMDETA), los cuales son adicionados al medio de reacción para dar inicio a la formación del complejo. Posteriormente se pesan 0.95 g (2.2398 mmol) del monómero fotocromático espiroxazina seguido se pesan 0.30 g (0.04479 mmol) de macroiniciador (PMMA-Br) y se adicionan al tubo Shlenck. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético en porciones iguales seguido de un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se sellan y se introducen en un baño de aceite a temperatura controlada de 75°C para dar inicio a la reacción de polimerización. Con el fin de establecer un seguimiento cinético de la reacción de polimerización los tubos se van retirando en diferentes intervalos de tiempo teniendo como tiempo mínimo 60 minutos y como tiempo máximo 180 minutos; para detener la reacción de polimerización los tubos se introducen en un baño de hielo inmediatamente después de sacarlos del baño de aceite. Posteriormente se disuelven en Tetrahidrofurano (THF) y se precipitan en hexano para después filtrarlos y recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la

determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H

6.12. Homopolimerización de 6-nitro-3',3'-dimetil-1-(2-metacriloxietil)-espiro-[2H-1-benzopirano-2,2'-indolina] para la preparación de PSP empleando el sistema Cu(I)/PMDETA en MEK a 75 °C.

En un tubo Shlenck provisto de un agitador magnético, una septa y flameado por la técnica de argón-vacío se pesan 0.0096 g (0.0669 mmol) de bromuro de cobre (CuBr), posteriormente se adiciona una cantidad exacta de disolvente metil etil cetona (MEK) y se deja en agitación por unos minutos, después se pesan 0.0115g (0.669 mmol) de N,N,N',N'',N''-pentametildietilentetramina (PMDETA) y se agrega al sistema de reacción para dar inicio a la formación del complejo posteriormente se pesan 2.8 g (6.6934 mmol) del monómero Fc 6-nitro-3',3'-dimetil-1-(2-metacriloxietil)-espiro-[2H-1-benzopirano-2,2'-indolina] y se adicionó al tubo Shlenck, por ultimo se pesan 0.02 g (0.1338 mmol) de tricloro etanol (iniciador) y se adicionan al sistema de reacción. Esta solución madre se pasa a los tubos de ignición previamente pesados y provistos de un agitador magnético y una septa en porciones iguales para posteriormente llevar a cabo un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío. Al término de la desgasificación los tubos se descongelan a temperatura ambiente y se sellan para después colocarlos en un baño de aceite a temperatura controlada de 75°C y dar inicio a la reacción de polimerización. Siguiendo una cinética de polimerización los tubos se van retirando del baño de aceite en intervalos de tiempo de 60, 105 y 150 minutos. Cuando los tubos son retirados del baño de aceite se disuelven en Tetrahidrofurano (THF) y se precipitan en hexano para finalmente se filtrarlos para recuperar el polímero. La purificación del polímero se lleva a cabo disolviéndolo en tetrahidrofurano y pasándolo por una columna de silica gel, el producto recuperado se evapora para eliminar el exceso de tetrahidrofurano y se vuelve a precipitar en hexano, recuperándose un polímero blanco. La caracterización de esta reacción de polimerización se realiza con la determinación de los pesos moleculares y el índice de polidispersidad de cada uno de los tubos, además de una caracterización por RMN de ^1H .

VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1. Obtención del compuesto Fotocromático.

Para lograr el objetivo de este trabajo el cual es obtener copolímeros fotocromáticos en bloque a través de polimerización radicalica por transferencia de átomo se inicia primero, con la síntesis del monómero fotocromático, ya que los métodos de purificación y caracterización son comunes a los utilizados en síntesis orgánica. Después se discutirá los métodos de polimerización vía ATRP. El principal objetivo es obtener macroiniciadores provenientes del metilmetacrilato, el cual está funcionalizado en una posición terminal con un átomo de halógeno. Este macroiniciador posee las características necesarias para iniciar una reacción de polimerización con el monómero fotocromático, formando un segundo bloque. A este nuevo material les serán evaluadas sus propiedades espectroscópicas, así como su estabilidad fotoquímica.

7.1.1 Alquilación sobre el nitrógeno de la 2,3,3-trimetilindolenina.

Para la preparación del compuesto fotocromático 6-nitro-1-(2-metacriloxi)-BIPS, es necesario la obtención de la sal de bromo, la cual es obtenida a partir de la alquilación sobre el nitrógeno de la 2,3,3-trimetilindolenina.

En esta etapa de alquilación se pueden adquirir dos filosofías de síntesis, una de ellas es la alquilación directa de la indolenina correspondiente con un grupo que contenga la fracción susceptible a polimerización como lo es el grupo metacrililo esquematizado en la siguiente figura 13.

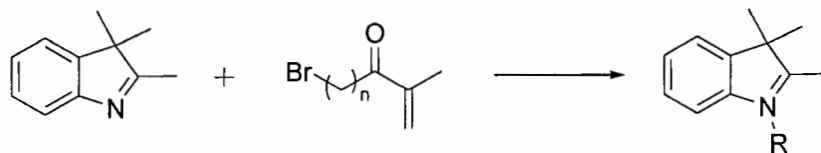


Figura 13.- Esquema de la reacción de alquilación sobre el nitrógeno de la 2,3,3-trimetilindolenina.

La segunda es el contar con un equivalente sintético que sea fácilmente transformado en un grupo “polimerizable”. En este trabajo por convenir a nuestros intereses llevamos a cabo como aproximación a nuestro propósito la introducción del grupo del 2-hidroxietilo (figura 14), el cual puede fácilmente transformarse en el éster del ácido metacrílico.

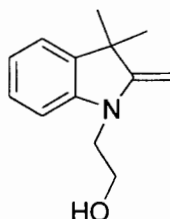


Figura 14.-Introducción del grupo 2-Hidroxietilo en la 2,3,3-trimetilindolenina.

La ruta seleccionada para la preparación del compuesto espiropiránico es la alquilación sobre el nitrógeno de la 2,3,3-trimetilindolenina mediante el empleo de 2-bromo etanol. en una relación molar 1:1 y 2-butanona como disolvente a una temperatura de 140°C en un tiempo de reacción de 12 horas, empleando un tubo Shlenk a presión, bajo atmósfera de argón, obteniendo un sólido de color rosa oscuro correspondiente a la sal de bromuro de (2-hidroxietil)-2,3,3-trimetilindolenino. La cual posteriormente fue lavada con benceno y filtrada obteniendo el producto sólido el cual se purificó por medio de una extracción Soxhlet con benceno a reflujo durante 24 horas y el producto sólido es secado a vacío obteniendo un rendimiento de 98% mostrando ser estable en condiciones normales ya que mediante el análisis por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H RMN de la sal sintetizada, se obtuvieron resultados satisfactorios mostrados en la figura 15.

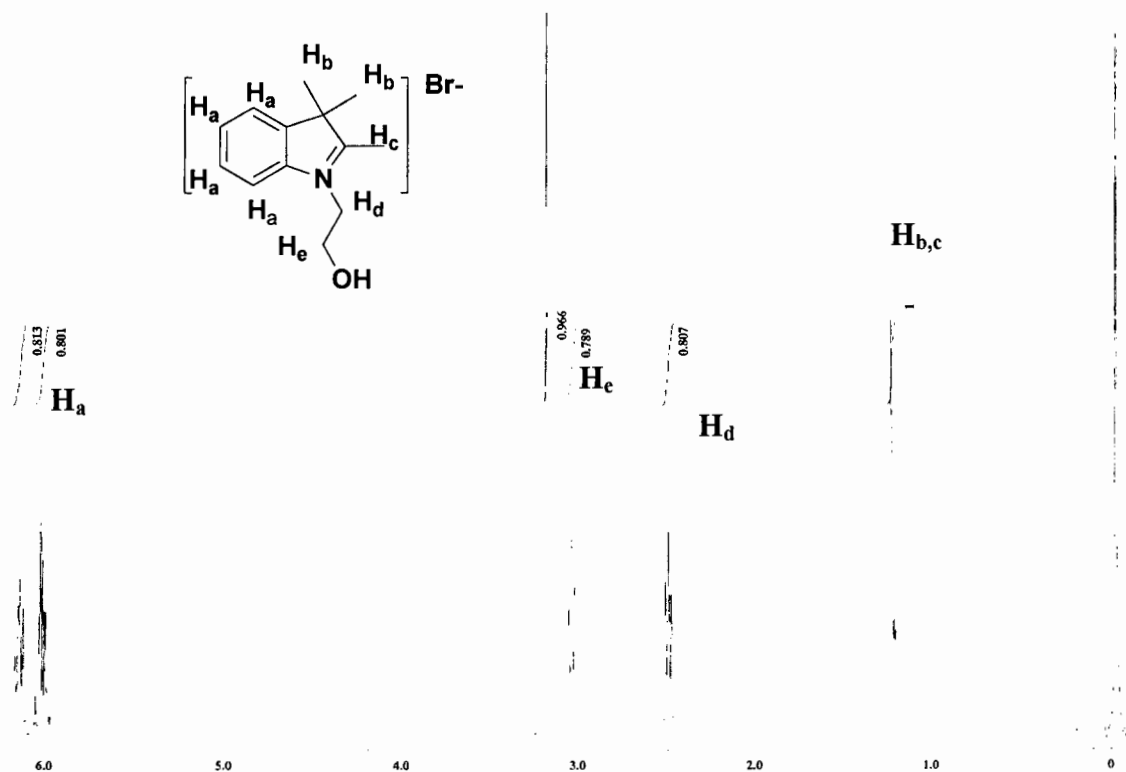


Figura 15.-Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) de la sal de bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetilindolenina.

En el espectro ^1H RMN, se puede observar una señal simple en 1.22 ppm pertenecientes a los metilos en la posición 3 del anillo de la indolenina, en 2.5 se observa un triplete que corresponde al metileno vecino al nitrógeno del grupo hidroxietilo, el triplete en 3.05 ppm corresponde a los protones vecinos al oxígeno del mismo grupo. En 6 ppm, se observa un conjunto de señales complejas que corresponde a los hidrógenos aromáticos de la indolenina. Con este conjunto de señales podemos decir que corrobora la estructura propuesta para el producto esperado.

Una vez obtenida la sal de bromo de la 2-(hidroxietil)-2,3,3-trimetilindolenina,, se procedió con la esterificación, con el objetivo de la preparación de los compuestos espiropirános derivados de la serie indolenina. El proceso inicia con la esterificación de la sal de bromuro empleando cloruro de metacrilóilo como agente alquilante en acetona seca como disolvente y con dimetil-amino-piridina como catalizador. Esta reacción permaneció a reflujo de acetona por un periodo de 48 a 72 horas aproximadamente, para

después ser purificada por precipitación en hexano y puesta a vacío durante 12 horas, para después ser caracterizada por Resonancia Magnética Nuclear espectro en el cual podemos observar las señales características para el producto esterificado que se presentan como un singulete que integra para seis protones en 1.6 ppm atribuidos a los 2 metilos en la posición 3 de la indolina, el metilo de la fracción metacriloxi, aparece en 3.05 ppm, en 4.95 ppm se presenta un triplete del metileno unido a nitrógeno y en 5.25 ppm, se encuentran el triplete del metileno unido a oxígeno. Las señales de suma importancia son las relacionadas con los protones vinílicos, las cuales se presentan en 5.56 y 5.95 ppm, además de las señales multipletes que se presentan en 7.50-8.21 ppm pertenecientes a protones aromáticos de la indolina. Espectro que se muestra en la Figura 16

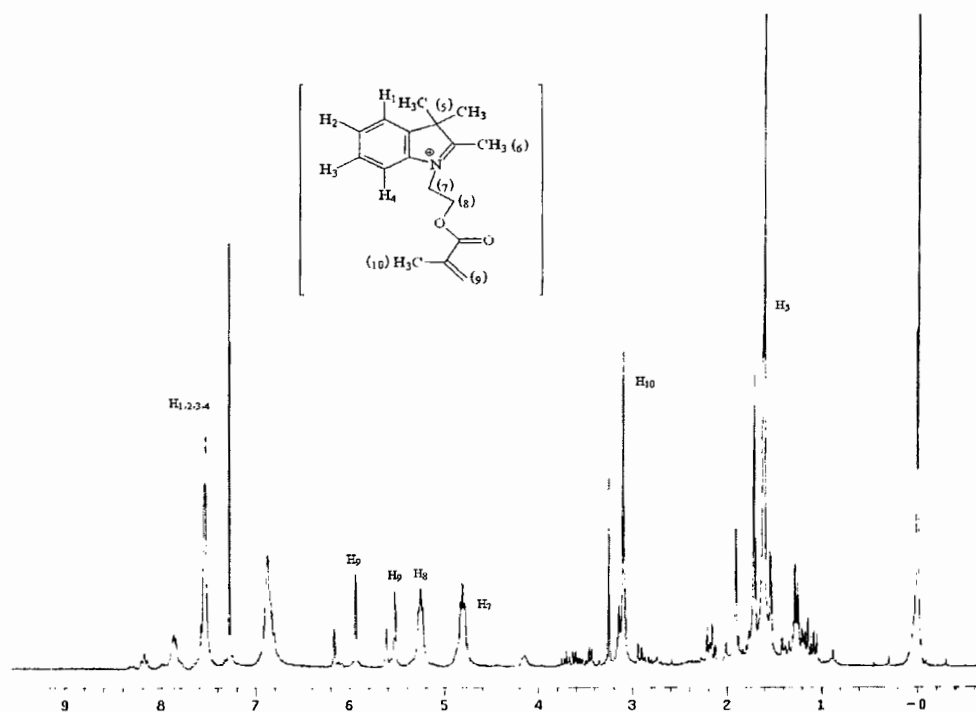


Figura 16- Espectro de ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) del Bromuro de N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolenina.

Posteriormente después de obtener el producto esterificado 2-(metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolenina se hizo reaccionar el con el 2-hidroxi-5-nitro-benzaldehído en etanol y con trietil-amina durante 48 horas a reflujo de etanol, con el fin de obtener la 1-(2-

metacriloxietil)-6-nitroespirobenzopiran-Indolina, siguiendo la ruta sintética mostrada en la figura 17.

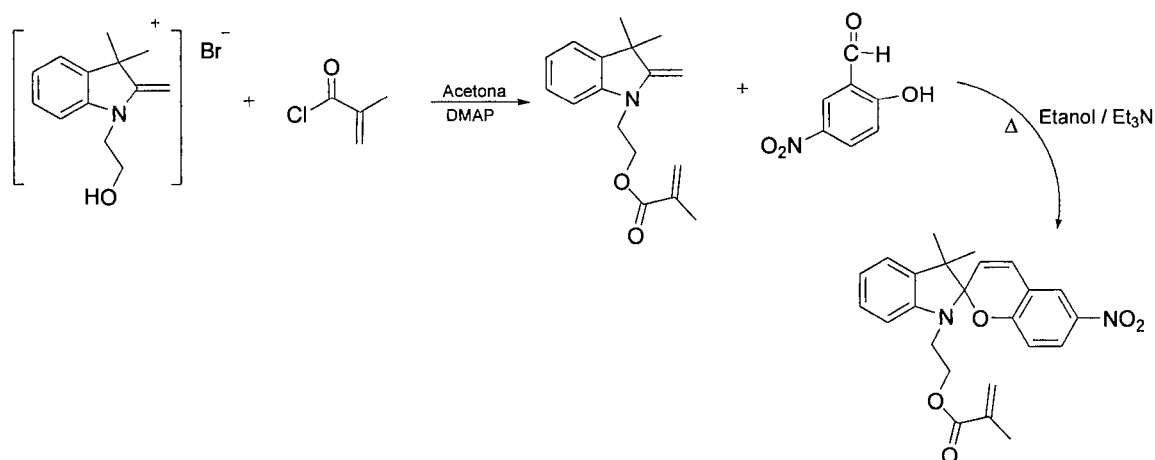


Figura 17- Ruta sintética para la preparación del compuesto 6-nitro-1-(2-metacriloxietil)-BIPS

La reacción de condensación se monitoreo por cromatografía en capa delgada, siguiendo la formación de un producto con Rf de 0.8 (hexano:acetato de etilo 8:2) que fluoresce rojo cuando la placa cromatográfica es revelada en una lámpara ultravioleta (312nm). El trabajo de la mezcla de reacción implica primeramente la evaporación del etanol seguido se extrajo con 2 porciones de HCl al 10% y CHCl₃, después la fase orgánica se extrajo nuevamente con 2 porciones de NaOH al 10% y CHCl₃ el producto orgánico recuperado se concentra en un evaporador rotatorio para después ser purificado por cromatografía en columna obteniendo un producto polvo color verde pálido. La caracterización del producto fotocromático se llevó a cabo por ¹H RMN además de caracterización por medio de una análisis de infrarrojo mostrado el siguiente espectro de la figura 18 y 19 respectivamente.

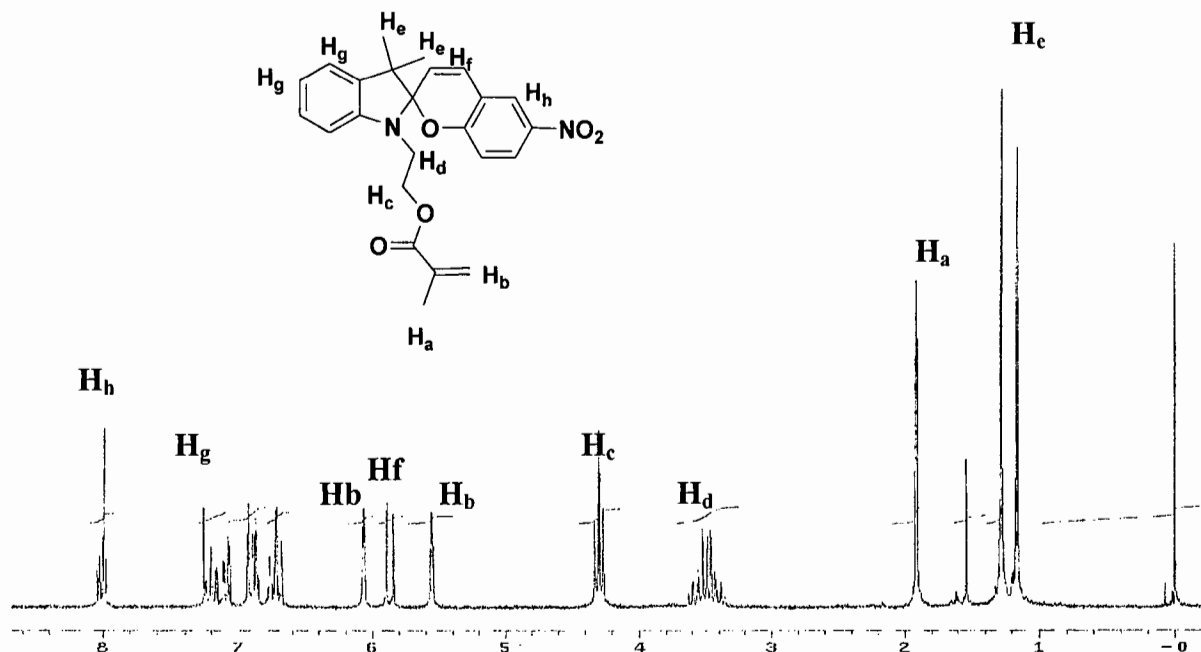


Figura 18.- Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm del producto Fotocromático 6-nitro-1-(2-metacriloxietil)-espirobenzopiran Indolina.

Por medio de espectroscopia de ^1H NMR (Figura 18) se puede observar señales características, como un doblete en 5.9 ppm que indican la presencia de un protón vinílico correspondiente a la formación del espiropirano, además de un multiplete para el grupo metileno unido al nitrógeno en la región de 3.3 a 3.8 ppm debido a que estos hidrógenos son de tipo diasterotópico y tiene acoplamiento con el metileno unido a oxígeno. Además el espectro, muestra también las señales correspondientes a los protones del grupo vinílico que son señales simples en 5.7 y 6.1 ppm.

Mediante espectroscopia de FT-IR (figura 19) se comprueba la presencia del grupo éster del 1-metacriloxietil-espirobenzopirano con una señal en 1718 cm^{-1} y la ausencia de la banda en 3400 cm^{-1} correspondiente al grupo OH, por lo que se comprueba la formación del espirocompuesto con fracción metacriloxi.

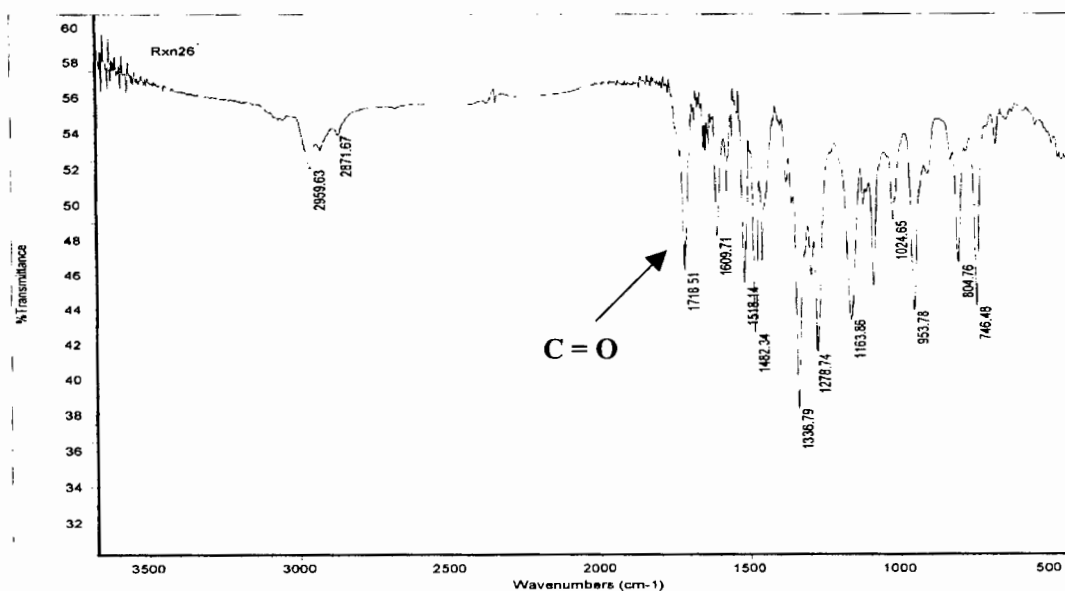


Figura19. Espectro de FT-IR del N-(2-metacriloxietil)-3', 3'-dimetilespiro-[2H-1] benzopirano-6-nitro-2, 2'-indolina.

La evidencia espectroscópica mostrada, nos permite afirmar que se cuenta con el monómero fotocromático que se obtuvo en un rendimiento global de 89% de rendimiento de compuesto puro.

Una vez obtenido el compuesto fotocromático, se procedió con la búsqueda de las condiciones óptimas para la homopolimerización de metilmetacrilato con el fin de obtener un macroiniciador funcionalizado con un átomo de halógeno terminal vía ATRP para su posterior reacción con el monómero fotocromático obtenido, de igual manera en condiciones ATRP catalizada por cobre I.

7.2. Homopolimerización de Metilmetacrilato bajo condiciones de ATRP.

Continuando con nuestro objetivo, después de haber obtenido el fotocromático, el cual sería empleado como comonómero para la obtención de los copolímeros en bloque fotocromáticos, se procedió con la optimización de las condiciones para la obtención de polímeros de MMA funcionalizados los cuales se emplearían como macroiniciadores en reacciones de copolimerización por ATRP.

Como es conocido, la técnica de ATRP es un sistema multicomponente en el que las diferentes variables pueden afectar de manera determinante los resultados de la reacción. Dentro de las variables a considerar están; el iniciador, ligante, catalizador, disolventes así como la pureza de cada uno de ellos. El correcto empleo de todas las variables, es importante ya que determina las características del macroiniciador que se obtiene.

Los principales monómeros empleados para técnicas de polimerización controlada, son los monómeros vinílicos, ya que estos presentan una constante de equilibrio adecuada como por ejemplo el MMA que fue el monómero que seleccionamos para la formación del macroiniciador, (REF) este monómero puede ser polimerizado bajo condiciones de ATRP controladas. Por otro lado, el ligante debe proporcionar las condiciones adecuadas para la formación de un complejo con el cobre y poder llevar a cabo el proceso de activación-desactivación para control de las cadenas en crecimiento y así poder lograr un mejor control del peso y crecimiento de las cadenas.

Al seleccionar el catalizador se debe considerar principalmente que este tenga un alto potencial oxido-reducción para así poder arrancar el átomo de bromo del iniciador y generar el radical que posteriormente se unirá al monómero para después ser desactivado nuevamente por la unión del bromo a la cadena propagante (reacción tres). El potencial oxido-reducción del complejo depende del ligante y del contraión empleado, por tales motivos se deben establecer adecuadamente las condiciones de reacción para la formación del macroiniciador ya que de la manera controlada en que se lleve a cabo cada una de las etapas de la reacción, depende que al final obtengamos un polímero altamente funcionalizado y poder así emplearlo como macroiniciador en la obtención de copolímeros en bloque por ATRP siguiendo el mecanismo propuesto en la siguiente figura 20.

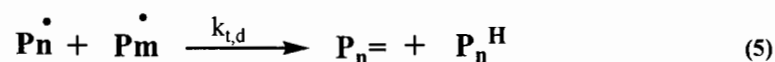
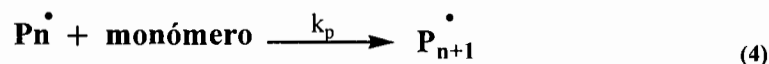
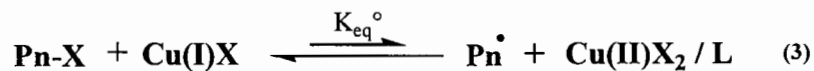
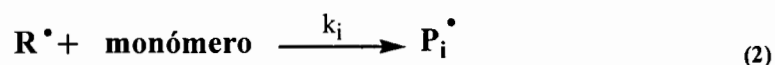
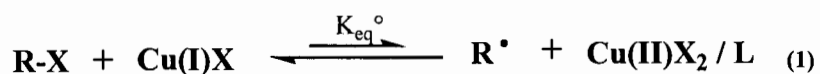


Figura 20.- Mecanismo que ocurre en una reacción de Polimerización por ATRP.

7.2.1. Preparación de Macroiniciador de MMA a empleando metil-bromo-propionato.

La preparación de las soluciones madre para cada reacción se llevó a cabo en un tubo Shlenk en atmósfera de argón, posteriormente se pasó en cantidades casi equivalentes a los tubos de ignición previamente pesados y flameados para de este modo llevar a cabo un seguimiento cinético.

Con el fin de evaluar ligantes nitrogenados, frente al iniciador -2-bromo propionato de metilo se diseñaron dos reacciones bajo las mismas condiciones pero empleando diferente ligante para así comparar los resultados que de estas se obtuvieran.

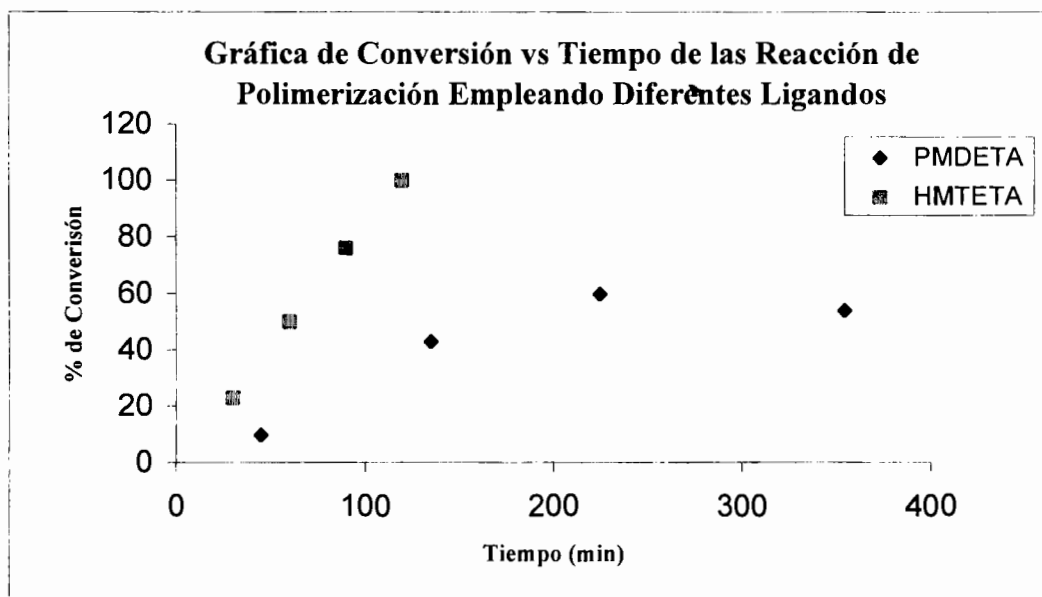
En el experimento 1 se empleó el PMDETA como ligante, CuBr como catalizador en una proporción iniciador:ligante:metal de transición 1:1:1 empleando tolueno como disolvente de reacción a 50°C y con un intervalo de tiempo para la evaluación de la cinética de polimerización. En el experimento 2 se empleo metil-bromo-propionato como iniciador, HMTETA como ligante, CuBr como catalizador en una proporción 1:1:1, de igual manera tolueno como disolvente, 50°C, y el mismo intervalo de tiempo para la toma de muestras que en el caso anterior.

En ambas reacciones, los tubos de ignición, se sometieron a un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido y vació para finalmente después de sellar los tubos, colocarlos en un baño de aceite a temperatura controlada de 50°C. El proceso cinético se llevó a cabo, extrayendo un tubo de ignición cada treinta minutos, el tubo obtenido se sumergió en un baño de hielo por diez minutos, seguido se rompe el tubo y se adicionan cinco mililitros de THF y la solución de polímero se precipitó en hexano para después filtrarse, y pasar a un proceso de secado en una estufa de vació, Los polímeros fueron pesados con ayuda de una balanza analítica y se obtuvieron así la conversión para cada polímero obtenido, estos datos se muestran en la Tabla 1.

Observando los resultados mostrados en la Tabla 1 se tiene que el ligante mas activo es el HMTETA cuando se compara con el PMDETA, ya que en un menor tiempo se obtiene un rendimiento cuantitativo.

Tabla 1- Resultados de los experimentos de polimerización de MMA con Bromo propionato de metilo y diferente ligante a 50°C

PMDETA	Tiempo (min)	% de Conversión	HMTETA	Tiempo (min)	% de Conversión
1 a	45	9.7	1 b	30	23
2 a	90	43	2b	60	50
3 a	135	60	3b	90	76
4 a	180	54	4 b	120	100
5 a	225	81			



Gráfica 1.- Comparación de % de Conversión Vs Tiempo de las Reacciones de Polimerización de MMA Empleando Diferentes Ligantes.

Con la finalidad de poder observar el comportamiento de la reacción de polimerización se construyó la gráfica % de conversión Vs tiempo y se muestra en la gráfica 1. De acuerdo a los resultados mostrados en la gráfica 1 podemos deducir que las condiciones de reacción en ambos casos muestran indicios de llevarse a cabo de manera controlada ya que aparentemente tienen un comportamiento lineal, dado que las reacciones en las que se empleó el PMDETA como ligante la conversión muestra un crecimiento constante pero lento con respecto al tiempo que las que se obtiene cuando se emplea HMTETA como ligante. Una probable causa de su lenta propagación puede ser atribuido a que el potencial óxido-reducción del complejo obtenido de la interacción del cobre I con PMDETA es más bajo que para el complejo que se obtiene del HMTETA-Cu I.

Por otro lado, el sistema de reacción de Cobre I con HMTETA tiene una velocidad de propagación más alta y se lleva a cabo en menos tiempo y la conversión incrementa más rápidamente mostrando además un valor de conversión constante con respecto al tiempo, Teniendo casi la conversión completa casi a los 90 minutos a 50°C.

Con el sentido de poder tener las evidencias que nos lleven a concluir el control del proceso de polimerización en el sistema evaluado, así como para caracterizar

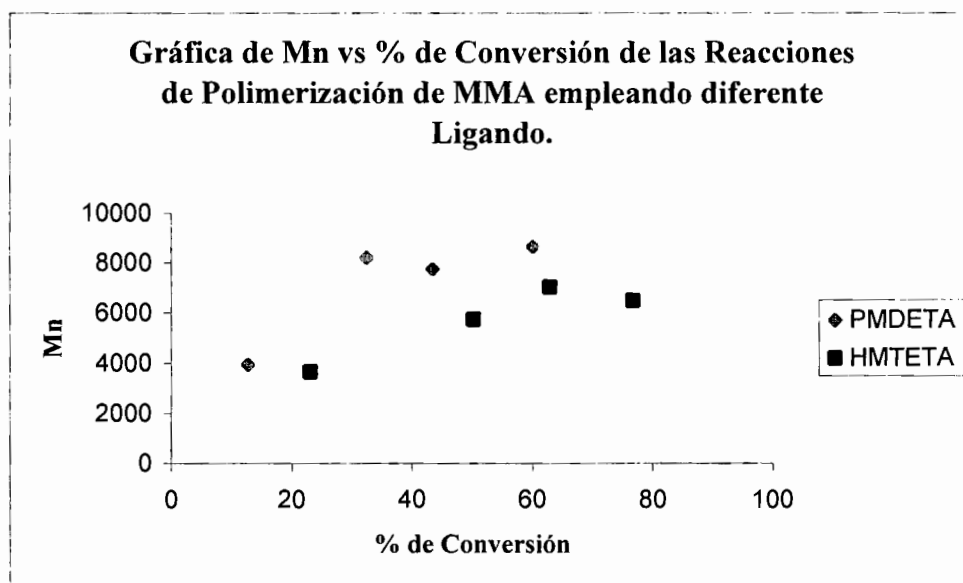
adecuadamente los polímeros obtenidos, se llevó a cabo un análisis por cromatografía de permeación en gel obteniendo los datos mostrados en la Tabla 2

Tabla 2.-Resultados teóricos y experimentales para las reacciones de polimerización de MMA con 2-Bromo-2-metil-propionato realizados y diferente ligante a 50°C.

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn	Mw	IPD	Mn Teórico
45	12.78	3958 a	6828	1.72	1544.22
90	32.41	3977a	6702	1.68	3913.758
135	43.45	8657 a	177610	2.05	5246.7299
180	60.13	6647 a	18351	2.76	7261.769
30	23.13	3665 b	6331	1.727	2049.66
60	50.23	5748 b	21459	3.733	5231.746
90	62.93	7027 b	15064	2.144	6553.966
120	76.79	6496 b	13013	2.003	6331.54

Reacciones empleando PMDETA como ligante (a), y reacciones empleando HMTETA como ligante (b).

Los resultados mostrados en la tabla anterior,(tabla 2) se graficaron obteniendo los resultados mostrados en la gráfica 2 en donde se muestra el comportamiento del peso molecular con respecto a la conversión, ya que el incremento en la conversión debe verse reflejado en el incremento en peso molecular si es un proceso controlado. Para los casos mostrados ambas polimerizaciones, se diseñaron considerando una relación molar monómero:iniciador 100:1, por lo que se espera un peso molecular teórico no mayor a 10,000.

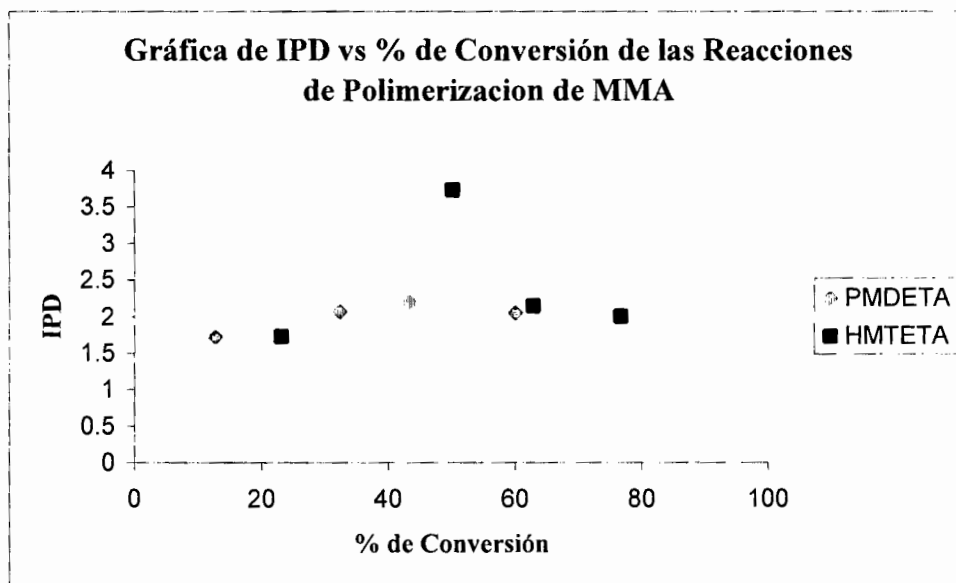


Gráfica 2- Comparación de % de Conversión Vs Mn de las Reacciones de Polimerización de MMA Empleando Diferentes Ligantes.

En la gráfica 2 se observa que se logra un mejor control sobre el proceso de polimerización empleando el HMTETA como ligante y los pesos moleculares experimentales, a pesar de que no sobre pasan el valor de diez mil, son mayores para el PMDETA y no se observa un comportamiento lineal por lo que se puede intuir un menor control sobre la homopolimerización de MMA.

Otro dato importante a considerar es el control sobre el índice de polidispersidad, mostrado en la gráfica 3, en ambos casos se obtienen polidispersidades en todo el trayecto de las reacciones de polimerización mayores a 1.5, que es considerado el límite superior para una reacción de polimerización controlada.

Aspecto importante a considerar de esta observación del incremento de este valor, es que en teoría el índice de polidispersidad es una consecuencia del proceso de polimerización controlado, ya que el iniciador debería reaccionar con el ligante generando las especies radicálicas de una manera cuantitativa, estas especies a su vez debieran reaccionar reversiblemente con el complejo oxidado para producir las especies durmientes (reacciones 3 y 4 en el esquema 20). Cualquier alteración en estas reacciones puede derivar un incremento en el índice de polidispersidad.



Gráfica 3.- Comparación de % de Conversión Vs IPD de las Reacciones de Polimerización de MMA Empleando Diferentes Ligantes.

En este caso suponemos que de acuerdo a su naturaleza química el iniciador, el 2-bromopropionato de metilo, pudiera sufrir reacciones de pérdida del hidrógeno α -al grupo carbonilo, el cual es considerado como un hidrógeno lábil que pudiera afectar cualquiera de las reacciones antes mencionadas. Una probable ruta por la cual pudiera ocurrir es la siguiente (figura 21). Es esta grafica se muestra que el hidrógeno α al grupo carbonilo interviene en las reacciones radicálicas, por un lado disminuyendo la cantidad de iniciador disponible para la reacción de polimerización y por otro lado reduciendo el complejo de cobre II, lo que altera el equilibrio óxido-reducción y por ende el proceso de propagación.

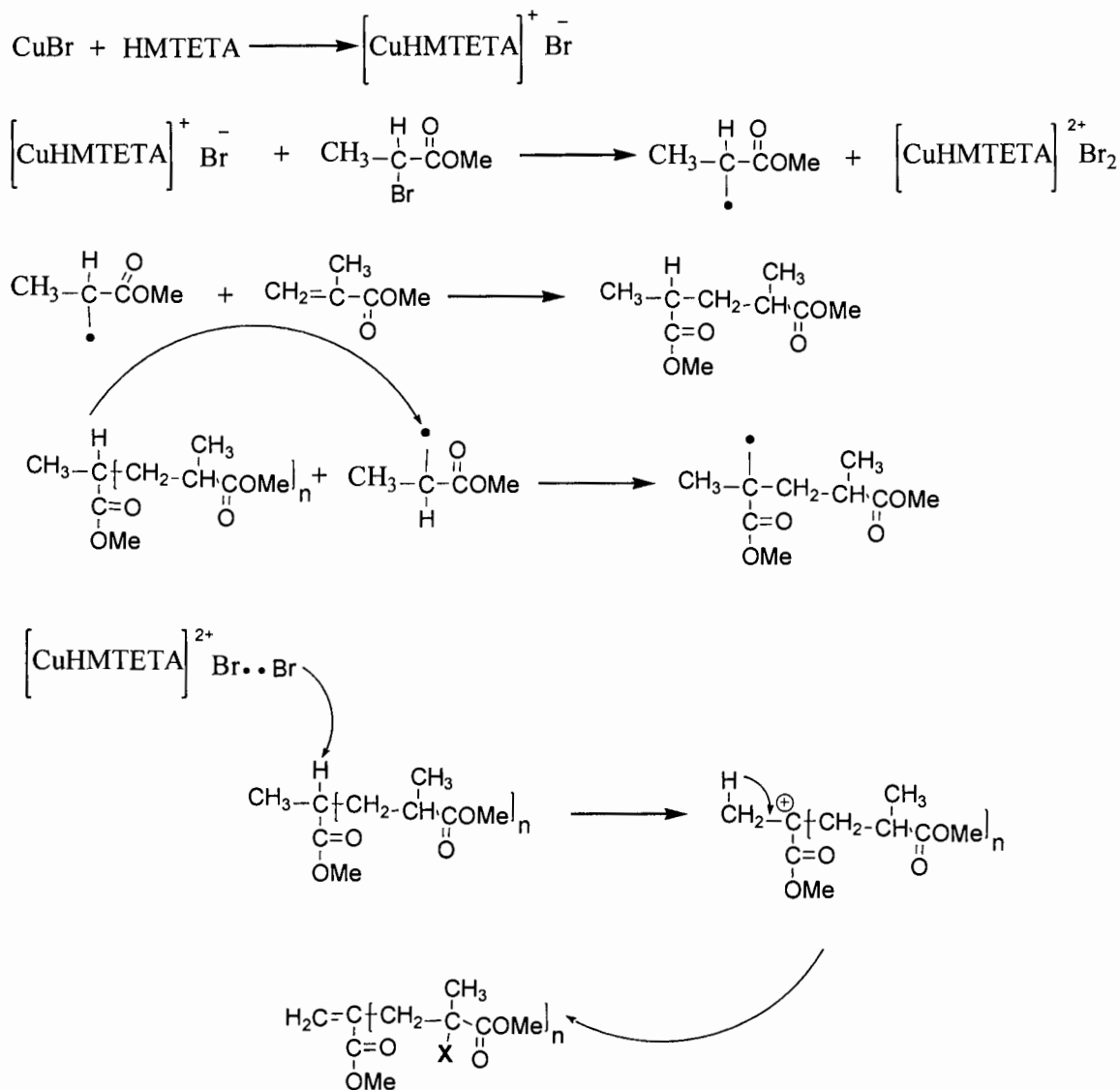


Figura 21.- mecanismo de acción del iniciador en una reacción de ATRP.

De acuerdo al esquema anterior, el problema del índice de polidispersidad proviene del iniciador y no de los complejos evaluados, situación que es evidente al observar la gráfica 3 en donde se aprecia que no hay distingo en el índice de polidispersidad entre ambos complejos. Los valores tan altos de IPD reflejan que las cadenas propagantes son terminadas antes de un crecimiento considerable por lo que obtenemos polímeros con cadenas de diferentes tamaños, esto, como se dijo es ocasionado por el tipo de iniciador empleado ya que tiene un hidrógeno ácido que puede interferir durante la propagación de las cadenas en crecimiento, ocasionando la terminación temprana de las cadenas dando como resultado un polímero con valores de IPD altos.

Debido a estos resultados no satisfactorios se prosigue con la búsqueda de las condiciones adecuadas para lograr sintetizar un polímero con peso molecular controlado y un valor de IPD bajo que además tenga una alta funcionalidad de cadena terminal para así poder emplearlo como macroiniciador en posteriores reacciones de copolimerización vía ATRP.

La segunda opción es ahora, emplear un iniciador que esté libre de hidrógenos ácidos que puedan afectar la propagación de las cadenas por lo que seleccionamos el -2-bromo-2-metilpropionato de etilo.

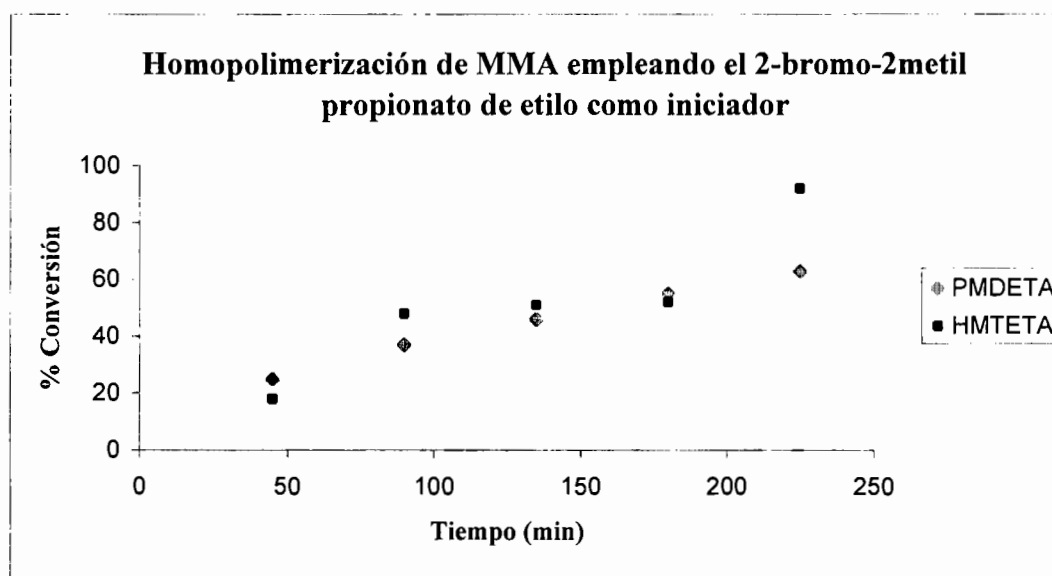
7.2.2. Preparación del macroiniciador empleando 2-Bromo-2-metil-propionato de etilo como iniciador.

Con el fin de poder evaluar el desempeño de el -2-bromo-2-metilpropionato de etilo como iniciador, se planeó la reacción de polimerización con los dos ligantes seleccionados previamente, empleando tolueno como disolvente y una temperatura de 50°C, las relaciones molares de monómero:iniciador es de 100:1, se mantuvo la relación molar iniciador:ligante:metal de transición en 1:1:1.

Los experimentos se realizaron bajo el procedimiento antes descrito en la sección experimental. Las muestras de polímero para determinar la cinética de polimerización se adquirieron en lapsos de 45 minutos entre cada muestra. Cuando el tiempo de reacción ha terminado, los tubos se retiran del baño de temperatura y después se rompen cuando han alcanzado la temperatura ambiente, se les agrega THF para disolver el polímero y posteriormente se precipitan en hexano. Se filtran y se secan a vacío durante 12 horas, la caracterización del polímero se realiza por medio de cromatografía de permeación en gel.

Con los registros del peso del polímero se calculó la conversión para cada tubo de ignición, los resultados se muestran en forma en la gráfica 4 En esta grafica se puede observar que cuando se empleó PMDETA como ligante se tiene un incremento de la conversión con respecto al tiempo de forma lineal. Para el caso del HMTETA, se observa

que el comportamiento de la conversión sigue a etapas tempranas de reacción un comportamiento similar a lo obtenido con el PMDETA, sin embargo, en esta misma se muestra que no hay un cambio evidente en rendimiento desde los 90 a los 180 minutos lo que provoca una pérdida en el comportamiento lineal, lo que presupone una pérdida en el control de la polimerización.



Gráfica 4.-Comparación de Conversión Vs Tiempo de las Reacciones de Polimerización de MMA con -2-bromo-2-metil propionato de etilo como iniciador y Empleando diferentes Ligantes.

Para completar el análisis de esta reacción, se consideraron los datos de peso molecular experimental obtenidos del análisis de GPC, los cuales se muestran en la Tabla 3, éstos se graficaron contra los valores de conversión de sus respectivas polimerizaciones los cuales son discutidos mas adelante.

Tabla 3.-Resultados de los análisis de GPC de las reacciones de polimerización de MMA a 50°C empleando PMDETA como ligante.

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn	Mw	IPD	Mn teórico
45	15	2564	3847	1.5	1495.662
90	37	3281	5584	1.7	3763.4337
135	46	3593	6361	1.77	4604.514
180	55	5222	8162	1.56	5538.849
225	63	4460	7751	1.73	6272.615

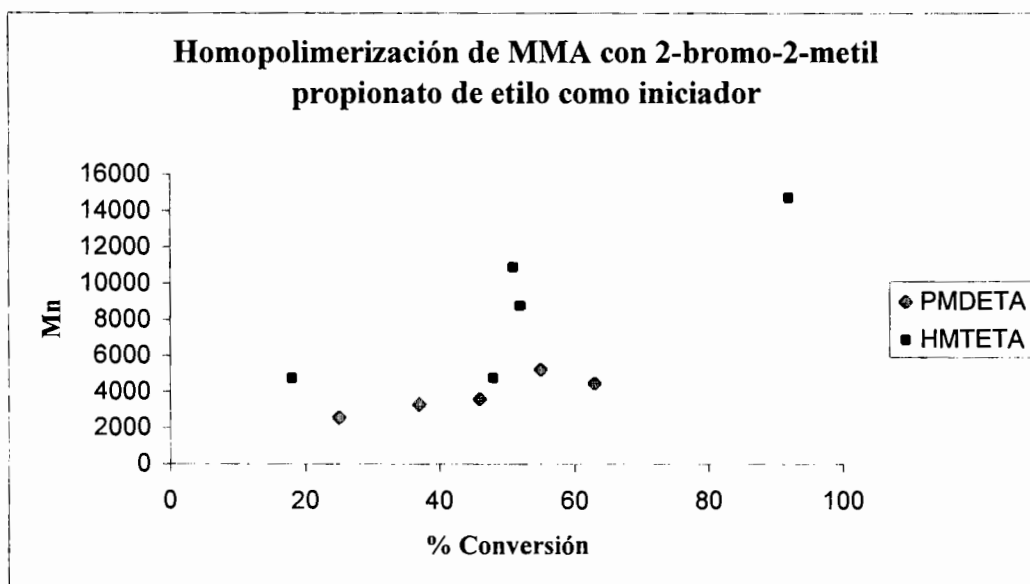
Tabla 4.- Resultados de los análisis de GPC de las reacciones de polimerización de MMA a 50°C empleando HMTETA como ligante

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn	Mw	IPD	Mn teórico
45	18	4747	6478	1.3	1853.69
90	48	4765	7050	1.47	5047.499
135	51	10884	13850	1.27	5231.596
180	52.9	8757	11379	1.29	5430.17
225	81.6	14726	20315	1.38	8373.841

Según los resultados obtenidos del análisis de GPC para el caso en donde se utilizó él PMDETA como ligante, podemos decir que existe un aumento del Mn con respecto a la conversión gráfica 5 ya que el crecimiento es gradual y los valores de polidispersidad mostraron una disminución muy notoria con respecto a los experimentos realizados con el metil-bromo propionato gráfica 6 por lo que podemos suponer que la sospecha con respecto a que el metil bromo propionato afecta las reacciones de iniciación y propagación de cadena posiblemente son ciertas, mientras que en las reacciones con el 2-bromo-2-metilpropionato de etilo se obtiene un mejor control de la polimerización y además se observa también una disminución considerable de los valores de índice de polidispersidad, considerando que este iniciador no afecta la propagación de las cadenas así como tampoco no propicia reacciones de terminación temprana.

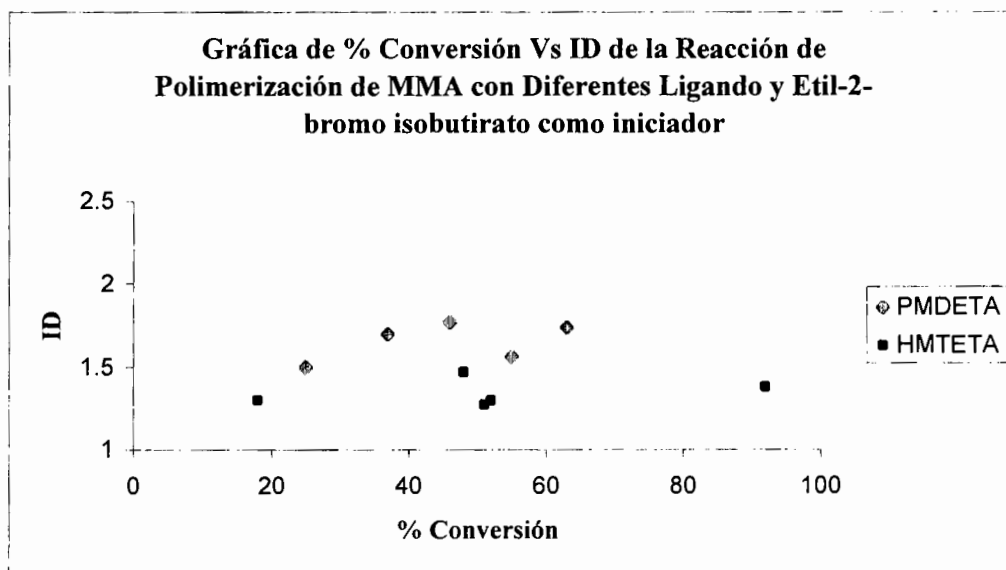
Por otro lado los experimentos realizados empleando 2-bromo-2-metil-propionato de etilo con HMTETA muestran un comportamiento anómalo ya que el aumento en la

conversión con respecto al tiempo (gráfica 4) no es constante. Esta observación puede ser explicada al contrastar con los valores de peso molecular con respecto a la conversión ya que se observa que la conversión permanece sin cambio en este intervalo de tiempo mientras que el peso molecular se incrementa en dos órdenes de magnitud. Lo que presupone una terminación de cadena por recombinación de los radicales propagantes tal vez ocasionado por pérdida de la estabilidad del complejo CuHMTETA en su estado de oxidación mas alto datos mostrados en la gráfica 5



Gráfica 5.-Comparación de % Conversión Vs Mn de la Reacción de Polimerización de MMA con 2-Bromo-2-metil propionato de etilo como Iniciador Empleando Diferentes Ligantes.

Dato importante es el comportamiento del complejo CuPMDETA que tiene una tendencia lineal entre su incremento en peso molecular y conversión, que es un indicio que demuestra un control en la polimerización, sin embargo los resultados obtenidos en su índice de polidispersidad en donde en la mayoría de los datos obtenidos tienen valores mayores a 1.5 muy probablemente sea ocasionada por un proceso de terminación temprana por desproporción originado por una inestabilidad en el complejo CuPMDETA con número de oxidación dos en el átomo de cobre, este incremento en la polidispersidad de igual manera que en el caso anterior es evidente en el intervalo de tiempo de 90 a 180 minutos a 50°C.



Gráfica 6.-Comparación de % Conversión Vs IPD de la Reacción de Polimerización de MMA con etil-2-bromo-isobutirato como Iniciador Empleando Diferentes Ligantes.

Con los resultados anteriores podemos mencionar que las estabildades de los complejos con ambos ligantes se ve afectada después de 90 minutos de reacción, este fenómeno se ha observado por Matyjaszewski como una baja solubilidad del complejo de cobre es estados de oxidación dos. El complejo CuPMDETA aparentemente muestra un mejor control, pero el índice de polidispersidad indica una terminación por desproporciónación y el complejo CuHMTETA muestra que se tiene una terminación por recombinación de radicales, aunque tienen bajos índices de polidispersidad. Aunque interesante los resultados difieren de nuestro objetivo que es el obtener macroiniciadores que se encuentren funcionalizados en el final de la cadena con átomos de halógeno.

7.3. Evaluación del Disolvente en las Reacciones de Polimerización de MMA.

Como se mencionó al inicio de esta discusión de resultados, un parámetro importante en las reacciones de polimerización es el disolvente, ya que de las características de éste, depende que se obtengan condiciones de polimerización homogéneas o heterogéneas. Un disolvente adecuado favorece las reacciones de polimerización, ya que el complejo al estar completamente disuelto, logra una mayor efectividad en el curso de la reacción de

polimerización, para ello se realizaron experimento empleando dos diferentes disolvente como lo son el tolueno y la metil-etil-cetona (MEK).

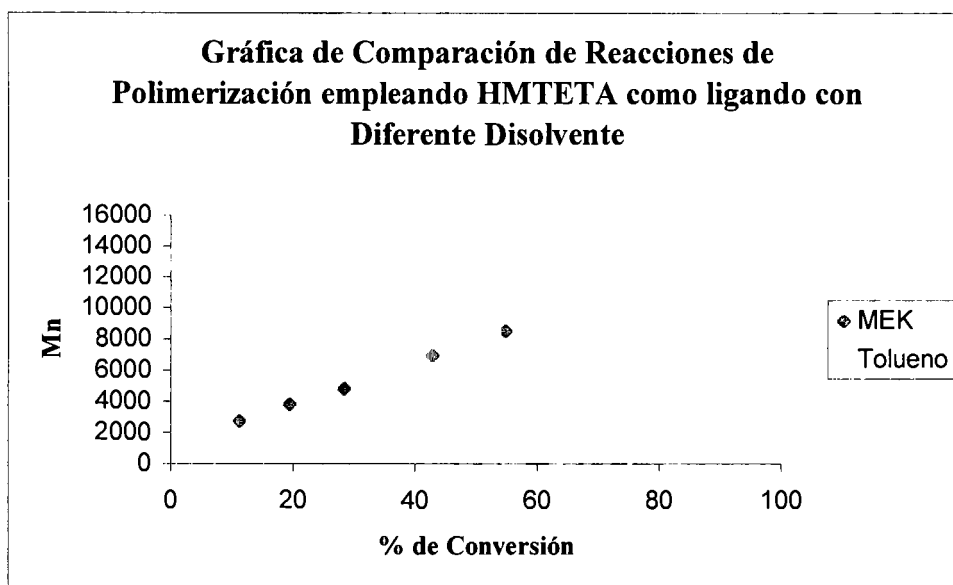
Se realizaron reacciones de polimerización siguiendo el mismo procedimiento experimental, que anteriormente se comentó. Los resultados de las conversiones obtenidas se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.- Resultados de los análisis de GPC para las reacciones de Polimerización de MMA con HMTETA y Metil-etil-cetona como disolvente.

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn	Mw	Mn Teórico	IPD
45	11.28	2736	6016	1156.00	1.57
90	19.51	3824	6017	2085.88	1.84
135	28.39	4830	8414	2909.60	1.74
180	42.95	6927	12835	4400.99	1.83
225	54.94	8519	16462	5629.60	1.85

Tabla 6.- Resultados de los análisis de GPC para las reacciones de Polimerización de MMA con HMTETA y Tolueno como disolvente.

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn	Mw	IPD	Mn teórico
45	18	4747	6478	1.3	1853.69
90	48	4765	7050	1.47	5047.499
135	51	10884	13850	1.27	5231.596
180	52.9	8757	11379	1.29	5430.17
225	81.6	14726	20315	1.38	8373.841



Gráfica 7.- Comparación de % Conversión Vs Mn de Reacciones de Polimerización de MMA empleando HMTETA como Ligante y Diferente Disolvente

En las Tablas 5 y 6 podemos observar los resultados de los experimentos de homopolimerización de MMA para la obtención del macroiniciador funcionalizado realizados con HMTETA en presencia de metil etil cetona y su comparación con los resultados obtenidos para este mismo sistema empleando tolueno como disolvente.

Como parámetro de partida, fue evidente que al momento de preparar las soluciones, en presencia de ambos disolventes se puede apreciar una solución físicamente homogénea, de color azul aqua los cuales presentan ligeras diferencias en función del tipo de disolvente usad. Dentro de lo que podemos decir que inicialmente el complejo de cobre n tolueno fue un poco más difícil de solubilizar y conforme transcurre el tiempo de reacción se forma un ligero precipitado color verde, caso contrario es cuando se emplea la metil etil cetona (MEK) en la que se obtiene un complejo soluble durante todo el transcurso de la reacción.

De acuerdo a los datos mostrados en las Tablas 5 y 6 el control alcanzado en el caso donde se empleó la metil etil cetona es mayor debido a que al tener estos resultados en forma gráfica (gráfica 7) en los casos en los que se empleó metil etil cetona como

disolvente el comportamiento de la reacción es mayormente controlado hablando del aumento del peso molecular con respecto a incremento en la conversión, lo que nos hace suponer que este disolvente provee mejores condiciones al complejo CuHMTETA por lo que el proceso de propagación se lleva a cabo de manera adecuada. Por otro lado en los experimentos realizados en presencia de tolueno podemos observar que el incremento del peso molecular del polímero con respecto al incremento en la conversión tiene un comportamiento no controlado ya que en el rango de 40 a 60 % de conversión la propagación sufre un fenómeno por el cual las cadenas solo aumentan su peso molecular como se dijo anteriormente debido a recombinación de radicales resultando cadenas con pesos moleculares altos pero sin seguir un comportamiento lineal.

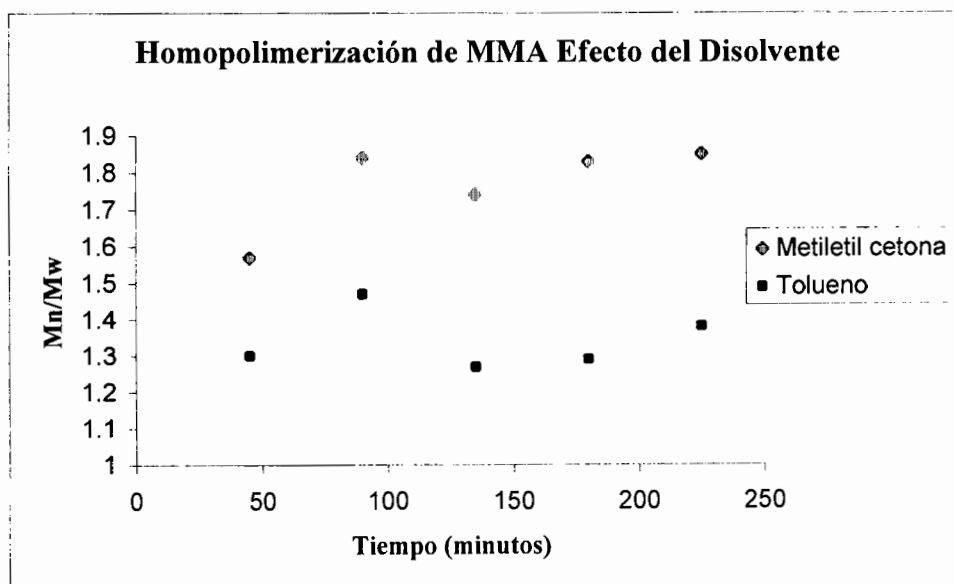
Si ahora analizamos la gráfica 8 de tiempo Vs índice de polidispersidad de los resultados de polimerización de MMA empleando HMTETA como ligante y en presencia de metil etil cetona y tolueno como disolventes, podemos observar que en presencia de metil etil cetona se obtienen valores de índice de polidispersidad mayores a 1.5 que se puede interpretarse como un bajo control en la reacción de polimerización. Sin embargo existen ciertos indicios de que el proceso de propagación se llevó a cabo siguiendo el mecanismo propuesto para ATRP, demostrado por el incremento del peso molecular con respecto al % de conversión tiene un comportamiento lineal lo cual es satisfactorio para nuestro objetivo que es el preparar macroiniciadores que no es otra cosa que obtener homopolímero de MMA funcionalizado la final de la cadena con un átomo de halógeno. Este resultado es contrastante con a los valores de índice de polidispersidad obtenidos cuando se empleó tolueno como disolvente los cuales no superan el valor de 1.5 mas sin embargo la evidencia del peso molecular, anteriormente discutida, muestra una terminación por recombinación de radicales

El hecho de que se tengan distribuciones anchas en su peso molecular con el empleo de metil etil cetona como solvente, nos conduce a las siguientes premisas

- a) Que la reacción de iniciación no fue eficiente por efecto de la temperatura. Lo que conduce a que se tienen diferentes cadenas que crecen y compiten por el monómero, ocasionando un incremento en la polidispersidad
- b) Terminación temprana de radicales.

c) Terminación por desproporcionación.

De las anteriores premisas podemos indicar que el índice de polidispersidad nos puede indicar que aparentemente permanece constante con respecto al tiempo (aproximadamente en un valor de 1.8 después de los cien minutos de reacción), con lo que nos lleva a una conclusión prematura de indicar que la terminación por desproporcionación es menor que la terminación temprana de radicales, dato que es relevante de acuerdo con nuestros intereses ya que el incremento en polidispersidad por una falta de eficiencia del iniciador puede ser mas apropiada para la preparación de macroiniciadores funcionalizados con átomos de bromo terminales que la reacción de desproporcionación o recombinación de radicales en donde de estos mecanismos de terminación se desprende una pérdida de la funcionalidad deseada.



Gráfica 8.- Comparación de % de Conversión Vs IPD de las reacciones de Polimerización de MMA empleando HMTETA como ligante y diferente disolvente.

En las Tablas 7 y 8 se resume los resultados de las reacciones de polimerización de MMA ahora con PMDETA como ligante en presencia de metil etil cetona y tolueno como disolvente, respectivamente. En este caso los valores de Mn con respecto al incremento

en la conversión tienen un comportamiento no controlado en ambos casos. (gráfica 9), lo cual nos hace suponer que el complejo CuPMDETA presenta problemas de solubilidad o estabilidad química en estos disolvente.

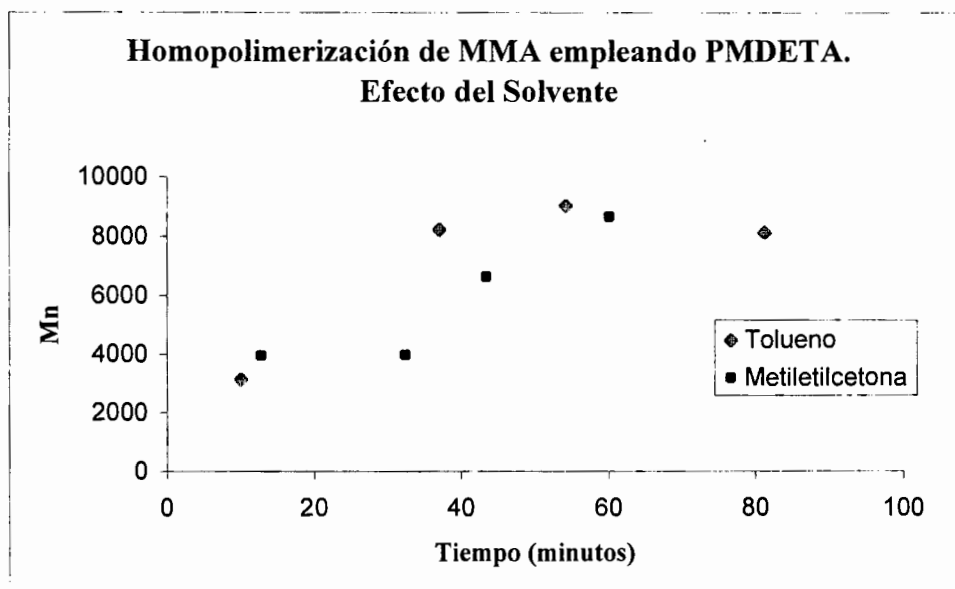
Tabla 7.- Resultados de los Análisis de GPC de las Polimerizaciones de MMA empleando PMDETA como ligante y Metil-Etil-Cetona (MEK) como Disolvente.

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn	Mw	Mn Teórico	IPD
45	12.78	3958	6828	1544.22	1.72
90	32.41	3977	6702	3913.758	1.68
135	43.45	8657	17761	5246.729	2.05
180	60.13	6647	18351	7261.769	2.76

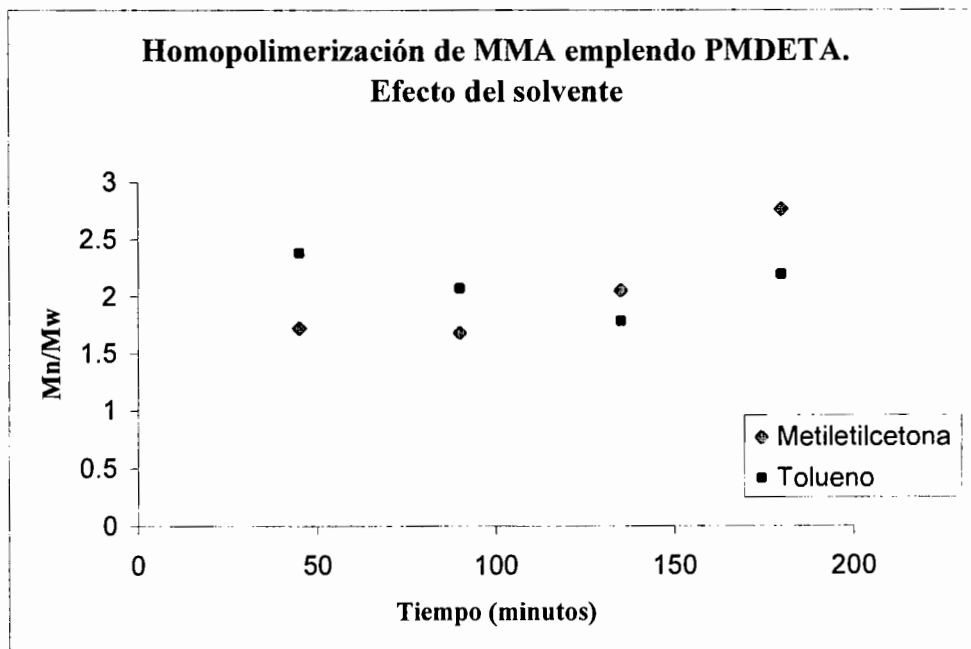
Tabla 8.- Resultados de los Análisis de GPC de las Polimerizaciones de MMA empleando PMDETA como ligante y Tolueno como Disolvente.

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn	Mw	Mn Teórico	IPD
45	10.04	3133	7481	1008.152	2.38
90	54.24	8223	14680	3718.97	2.07
135	37.07	9033	19826	5441.7	1.78
180	81.29	8129	16070	8157.805	2.19

Con lo que respecta a los valores de índice de polidispersidad (gráfica 10) en presencia de ambos disolventes superan los valores máximos para un proceso ATRP. Es importante hacer una reflexión de estos datos obtenidos, ya que en ambos casos muestra que se incrementan como se incrementa el tiempo de reacción, lo que muestra que las cadenas en crecimiento terminan por medio del proceso de desproporción, que trae consigo una pérdida de la funcionalidad al final de la cadena.

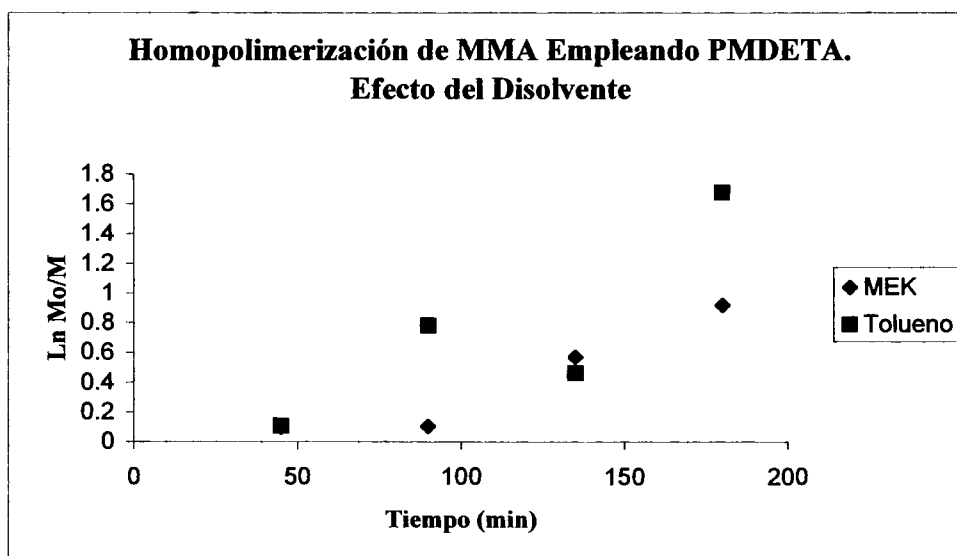


Gráfica 9.- Comparación de % de Conversión Vs Mn de las reacciones de Polimerización de MMA empleando PMDETA como ligante y diferente disolvente.



Gráfica 10.- Comparación de % de Conversión Vs IPD de las reacciones de Polimerización de MMA empleando PMDETA como ligante y diferente disolvente.

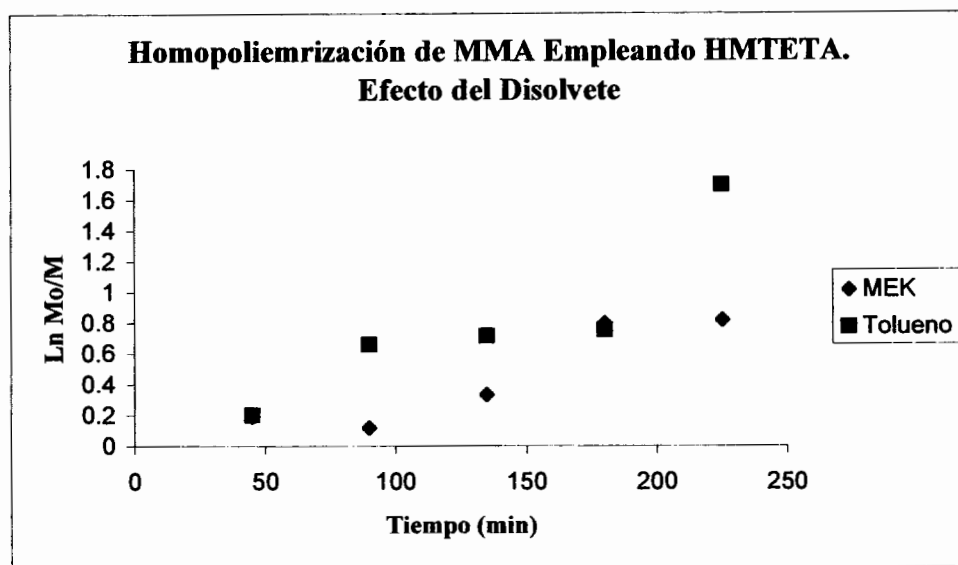
Con el fin de tener una evidencia mas segura que nos permita discriminar entre el disolvente y el ligante seleccionado que nos conduzca a las condiciones optimas de polimerización radicalica controlada y por ende al tener un macroiniciador funcionalizado se procedió a calcular el la concentración instantánea de monómero y en conjunto con la cantidad inicial de monómero establecer un modelo cinético de primer orden de acuerdo a lo propuesto por Matyjaszewski (Matyjaszewski, K; Patten, T. E; Xia, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 674) en donde describe que un mecanismo de ATRP debe seguir un modelo de primer orden. Así se construyeron las gráficas pertinentes para el sistema Cu-PMDETA y Cu-HMTETA empleando metil etil cetona y tolueno como disolvente. Ambas gráficas se muestran en las gráficas 11 y 12 respectivamente



Gráfica 11.- Gráfica de $\ln Mo/M$ Vs Tiempo del Efecto del disolvente en las reacciones de polimerización de MMA empleando PMDETA como ligante.

En la gráfica 11 en la cual se muestran los resultados del sistema de reacción Cu-PMDETA se observa que el proceso de polimerización no siguió un modelo cinético de primer orden por lo que el control sobre el proceso de polimerización no fue del todo correcto a pesar de que se cuenta con pesos moleculares cercanos a sus valores teóricos, esta pérdida de la linealidad en éste modelo cinético nos lleva a pensar en que pudiera

seguir alguna otra molecularidad como la propuesta en el efecto del “radical persistente” (Hanns Fisher, *Macromolecules*, 1997, 30, 5666), tal vez por la presencia inicial de iones Cu (II).



Gráfica 12.- Gráfica de Ln Mo/M Vs Tiempo del Efecto del disolvente en las reacciones de polimerización de MMA empleando HMTETA como ligante.

El modelo cinético de primer orden propuesto para las reacciones radicálicas controladas para el sistema Cu-HMTETA se pudiera decir que el que más se apega a esto es cuando se emplea la metil etil cetona como disolvente, aunque el valor de la correlación de los puntos experimentales con un modelo netamente lineal, no correlacionan a un cien por ciento, sin embargo la tendencia es más marcada en este caso por lo que podemos decir que el sistema MMA-HMTETA-Cu(I)-2-Bromo-2-metil propionato de etilo y empleando metil etil cetona como disolvente es el que nos puede ofrecer una mayor certeza para la preparación de macroiniciador funcionalizados con bromo terminales.

A pesar de no contar con resultados del todo convincentes acerca del control del proceso de polimerización que nos asegure la obtención del macroiniciador funcionalizado se decidió evaluar la magnitud de la funcionalización terminal del polímero de metil metacrilato e intentar la reacción de copolimerización en bloque por ATRP con un segundo monómero iniciada por este macroiniciador.

La caracterización del macroiniciador que nos conduzca a determinar si los homopolímeros obtenidos contaban con la funcionalidad requerida, se llevó a cabo por ^1H RMN, ^{13}C RMN así como de pruebas químicas de análisis elemental, a pesar de que su índice de polidispersidad no fueran adecuados

Es importante considerar que la cantidad de bromo presente en el polímero es muy pequeña ya que en principio debe contener un átomo de bromo por cada cadena polimérica por lo que es difícil su caracterización y cuantificación

La primer prueba de caracterización se baso en prueba de vía húmeda empleando el método cualitativo de Lassaigne (*Applied Polymer and Characterization*, Jonh Mitchell, Jr. HANSER publishers firts Editio U.S.A 1987), que se basa en la fusión sódica seguido de la identificación de halógeno por la adición de nitrato de plata, como principal resultado cabe mencionar que no resulto ser positiva, lo que nos lleva a pensar si la cantidad de bromo presente no llega a ser la adecuada como para poder llegar a los niveles de sensibilidad de la prueba por lo que se decidió basar si análisis en análisis espectroscópicos.

Como referencia se decidió modelar un espectro de RMN de ^1H para un oligómero modelo de MMA iniciado por 2-bromo-2-metil-propionato de etilo y funcionalizado en la cadena terminal como se esperaría que fuera la estructura del producto deseado

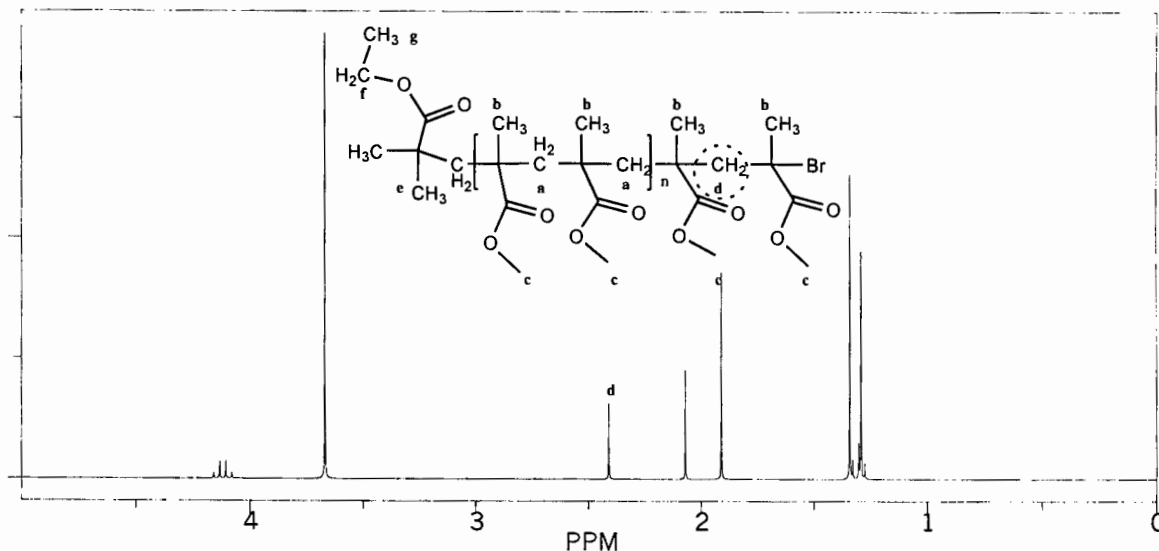


Figura 22 -Espectro estimado de RMN de ^1H para la estructura oligomérica del macroiniciador

En la Figura 22 podemos observar que la señal característica que nos ofrece la evidencia de la presencia del átomo de bromo es la señal que aparece en 2.41 ppm que es la señal metilénica contigua al metino que contiene el átomo de bromo marcada con la letra “d” en es espectro.

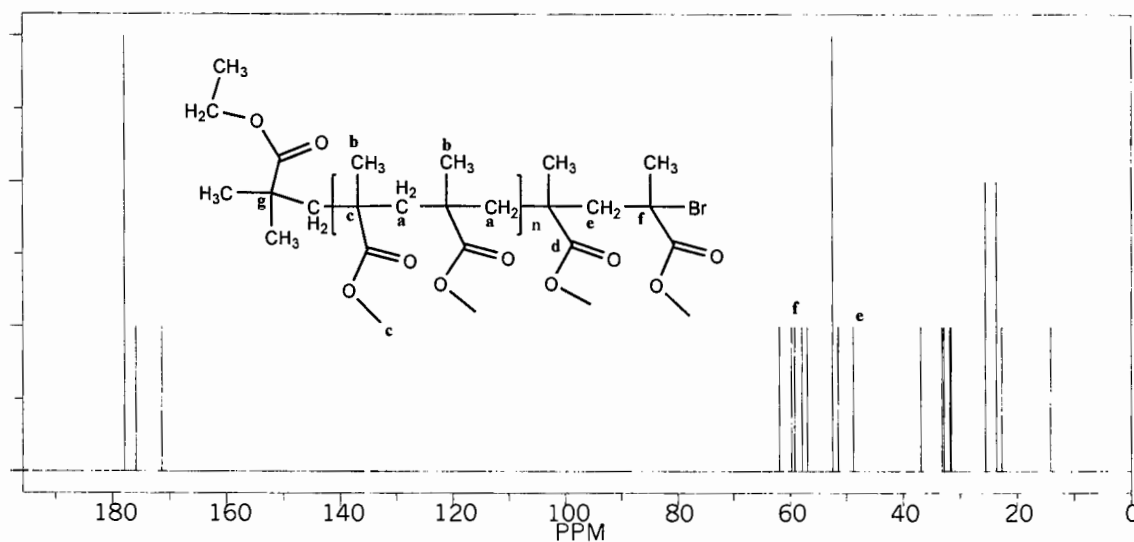


Figura 23.- Espectro simulado de RMN de ^{13}C de la estructura oligomérica del macroiniciador de MMA.

De igual manera se modeló el espectro de ^{13}C (figura 23) para este mismo oligómero en el cual las señales características son el metileno marcado con la letra “e” en 48.8 ppm en el espectro y el carbono cuaternario que porta el átomo de bromo marcado con la letra “f” en 59.2 ppm. Es importante aclarar que en el espectro calculado de carbono, no aparecen correctamente la intensidad relativa de las señales que se muestran, por lo que el espectro real se deben aparecer con otra intensidad.

Para corroborar la presencia del átomo de halógeno se obtuvo el espectro ^1H de muestras de homopolímero obtenido de la polimerización de HMTETA Cu(I) a 50°C y metiletilcetona como solvente y a 225 minutos de reacción, el espectro se muestra en la figura 24, en donde se aprecia una señal pequeña en 2.38 ppm, que se supone se trata del metileno contiguo al metino que contiene el átomo de halógeno, en este mismo espectro se puede observar el hidrógeno vecino al oxígeno de grupo etilo del iniciador en 3.90 ppm, estos resultados muestran la presencia del átomo de halógeno en el macroiniciador obtenido.

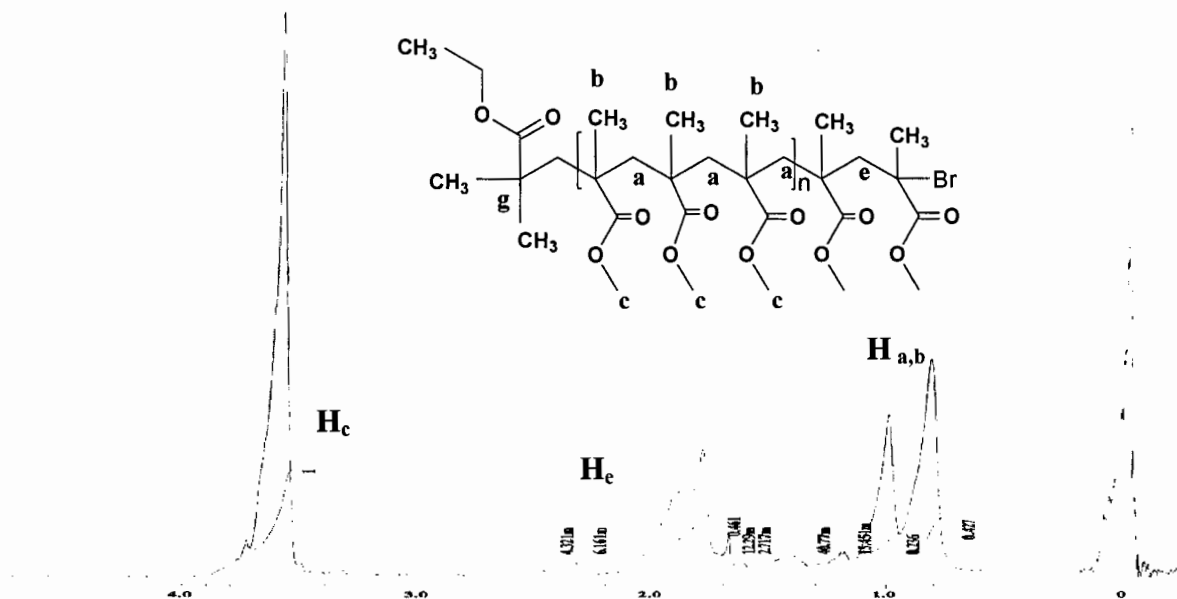


Figura 24.- Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) de la homopolimerización de MMA por ATRP.

Con el objeto de validar la señal en 2.38ppm, se obtuvo un espectro de RMN de ^1H de un polímero de MMA, obtenido por medio de iniciación radicalica clásica (AIBN en solución de tolueno a 90°C por 45 minutos) ya que la señal en discusión pudiera suponerse se trate de alguna secuencia de monómeros que forme un bloque que derive en esa señal y no de su vecindad al átomo de bromo.(figura 25).

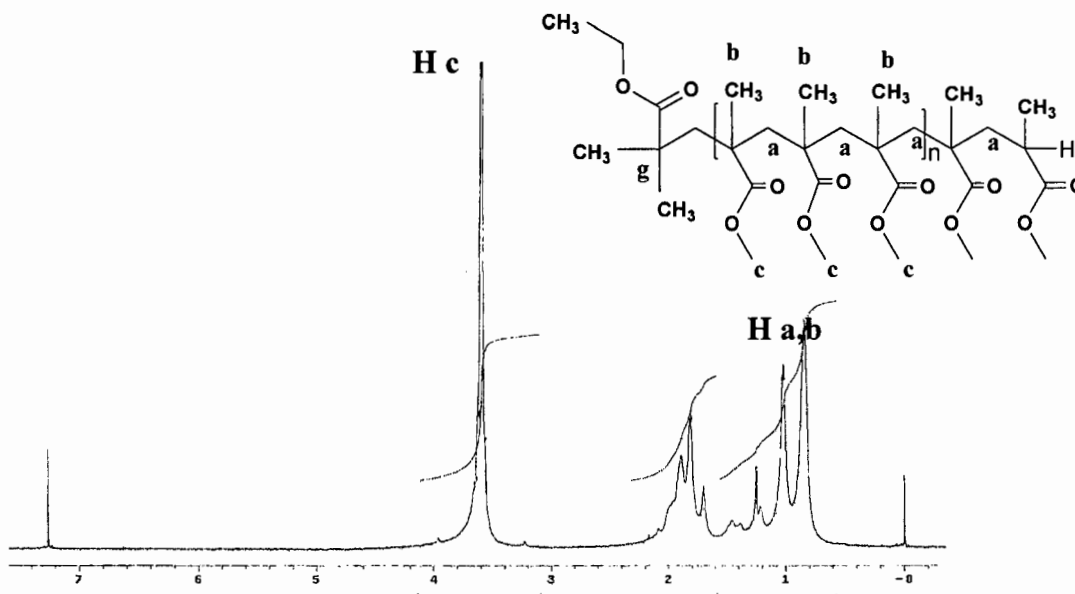


Figura 25.- Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) la homopolimerización de MMA por polimerización radicalica convencional.

Es evidente que en este espectro no aparece la señal referida en 2.38 ppm por lo cual orienta a la investigación hacia la presencia del átomo de bromo en el macroiniciador sintetizado. Siguiendo con la comprobación de la presencia de bromo en el macroiniciador se obtuvo el espectro de RMN de ^{13}C mostrado en la figura 26, el cual se adquirió por medio de un tiempo 24 horas como tiempo de adquisición y un valor de D1 de 5 segundos, centrandó nuestra atención en el análisis de las señales en el intervalo de 60 a 35 ppm.

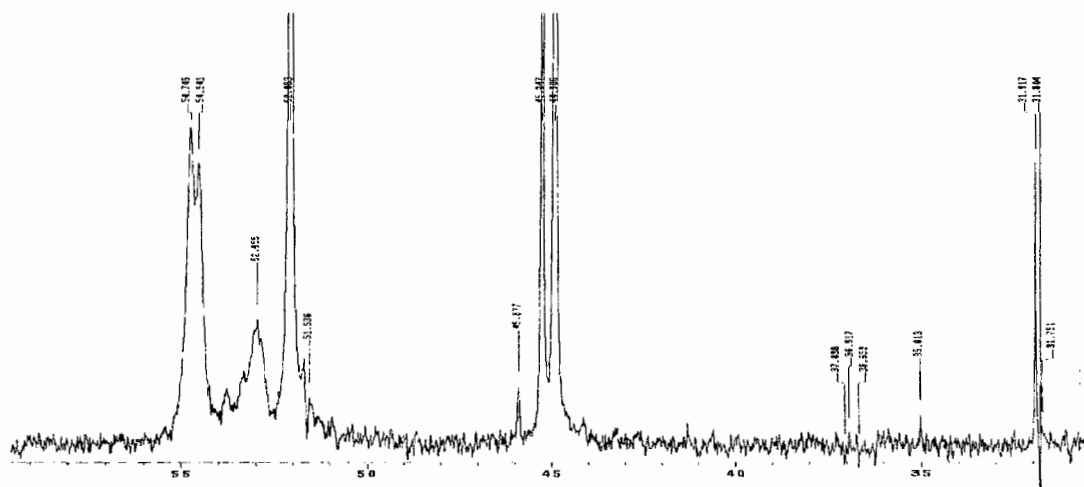


Figura 26.- Espectro de RMN de ^{13}C (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) de la Homopolimerización de MMA por ATRP.

En este espectro podemos observar la señal esperada para el carbono metilénico contiguo al carbono cuaternario que porta el átomo de halógeno, a diferencia del espectro simulado esta señal aparece en 48.8 ppm, esta señal es posible observarla debido al efecto nuclear overhauser que es el enaltecimiento de las señales de carbono por efecto del hidrógeno. En el caso de la señal del carbono cuaternario en 55.5 ppm debido a que no tiene átomos de hidrógeno que enaltezcan esta señal se ve afectada por el nivel de ruido debido a la baja población de núcleos de carbono 13 para esta molécula. De acuerdo a los resultados mostrados anteriormente y contando con la evidencia del control en el proceso de homopolimerización del metilmetacrilato, podemos decir que se cuenta con un macroiniciador con terminación terminal con un átomo de bromo.

7.4. Copolimerización en bloque del macroiniciador de Metil Metacrilato funcionalizado con Bromo.(PMMA-Br).

Contando con los anteriores resultados, en los que se demostró que había sido obtenido el macroiniciador esperado, se decidió proceder a preparar una mayor cantidad del macroiniciador acorde con las condiciones experimentales obtenidas anteriormente es decir el empleo del complejo obtenido del Cu(I)Br y del HMTETA seguido de la reacción con 2-bromo-2-metil propionato de etilo y MMA y MEK como disolvente en una relación molar 1:1:1:100 con un tiempo de reacción de 225 minutos una temperatura

de 50°C. La reacción se llevó a cabo en un tubo Shlenk, esperando un peso molecular de 10,000 uma.

Bajo estas condiciones de reacción se recuperó un polímero con el 95% de conversión, este sólido contaba con una ligera tonalidad verde que se purificó pasando una solución del mismo, a través de una columna de silica con THF como eluyente. La solución que contiene el producto, después de ser recuperada, se concentró en un evaporador rotatorio, seguido de una precipitación en hexano, el filtrado se secó en una estufa de vacío durante 12 horas, el producto obtenido fue caracterizado por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear, en el cual se observó la señal en 2.38 ppm que corrobora la presencia del átomo de bromo. Además, el macroiniciador fue caracterizado por cromatografía de permeación en gel obteniendo un peso molecular de $M_n = 8223$ y un valor de índice de polidispersidad de 1.7, este macroiniciador se empleó para en las reacciones de copolimerización posteriores.

Con el fin de poder evaluar la habilidad de este macroiniciador frente a las reacciones de copolimerización en bloque, se diseñaron una serie de reacciones en las que el macroiniciador funcionalizado de MMM-Br se utilizó como derivado halogenado en condiciones de polimerización de ATRP con estireno, metil metacrilato, butil acrilato acrilato de metilo y metacrilato de glicidilo. Las reacciones de copolimerización, se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones empleadas en los experimentos para la homopolimerización de MMA.

Este macroiniciador se hizo reaccionar con estireno, el cual formaría el segundo bloque del copolímero deseado. El procedimiento seguido para esta reacción es igual a los descritos en la parte experimental de este trabajo, el cual se realizó en un tubo Shlenk, primeramente se adiciona el Bromuro de cobre I previamente pesado y después se adiciona el disolvente escogido, se deja en agitación para después adicionar el HMTETA previamente pesado, cuando el ligante es adicionado al sistema de reacción este toma una colocación azul aqua, el complejo formado se deja agitando por un periodo de 5 minutos para permitir la que la formación del complejo se lleve a cabo, después el macroiniciador

de PMMA-Br se disuelve en estireno el cual fue previamente pesado, y cuando se ha disuelto por completo se adiciona al sistema de reacción, finalmente la solución madre se pasa a cinco tubos de ignición los cuales se someten a un proceso de desgasificación en nitrógeno líquido-vacío para por último se colocan en un baño de aceite a temperatura controlada de 50°C teniendo como tiempo de reacción 225 minutos. Concluido el tiempo de reacción para cada muestra, se extrae el tubo que contiene el producto del baño de aceite y se somete a un cambio brusco de temperatura, el tubo se rompe y el polímero se disuelve en THF para después precipitarlo en hexano. La caracterización del copolímero se llevó a cabo por RMN de ^1H y cromatografía en permeación en gel el espectro de RMN se muestra en la figura 27. En este espectro se puede apreciar que las señales referentes al bloque de estireno están ausentes como son las señales complejas en 7.40 a 7.20 ppm correspondientes a los cinco hidrógenos aromáticos del anillo del bloque de estireno caracterizadas por ser señales anchas, sin embargo aparece en este mismo intervalo las señales estrechas así como las señales doble de dobles en 6.75, 5.80, y 5.25 ppm correspondientes a las señales vinílicas del monómero de estireno lo que nos conduce a pensar que el bloque de estireno no fue obtenido, observando las señales características en 3.5 ppm para el metoxi del PMMA, un dato importante adicional es la ausencia de la señal en 2.38 ppm correspondiente al metileno vecino al carbono que porta el átomo de bromo que demuestra que durante el proceso de reacción se perdió la funcionalidad de macroiniciador.

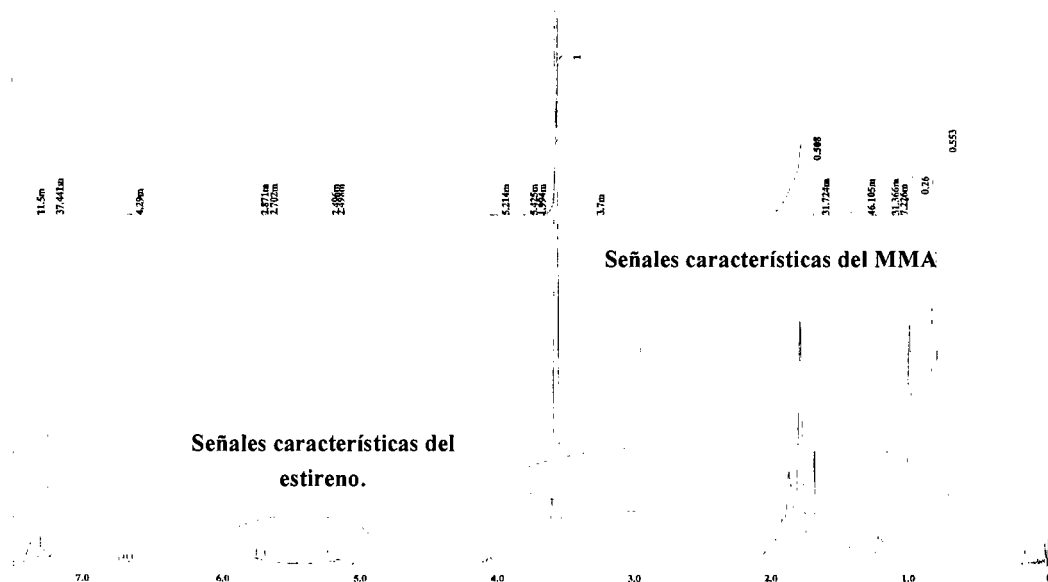


Figura 27.- Espectro de ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) la reacción de copolimerización de PMMA-Br con Estireno por ATRP.

Continuando con la caracterización de este de este material obtenido se analizó por medio de cromatografía de permeación en gel con el objeto de determinar el peso molecular del polímero antes y después de la reacción de copolimerización. En el cromatograma se encontró en base al volumen de retención de la muestra obtenida es igual al peso molecular del macroiniciador empleado ($M_n = 8200$ uma) por lo que es evidente que la formación del copolímero en bloque no se llevó a cabo. (figura 28) Además de que el peso del filtrado obtenido después de la purificación por precipitación corresponde al peso del macroiniciador, concluyendo que se recuperó en su totalidad y que la reacción de copolimerización no fue exitosa.

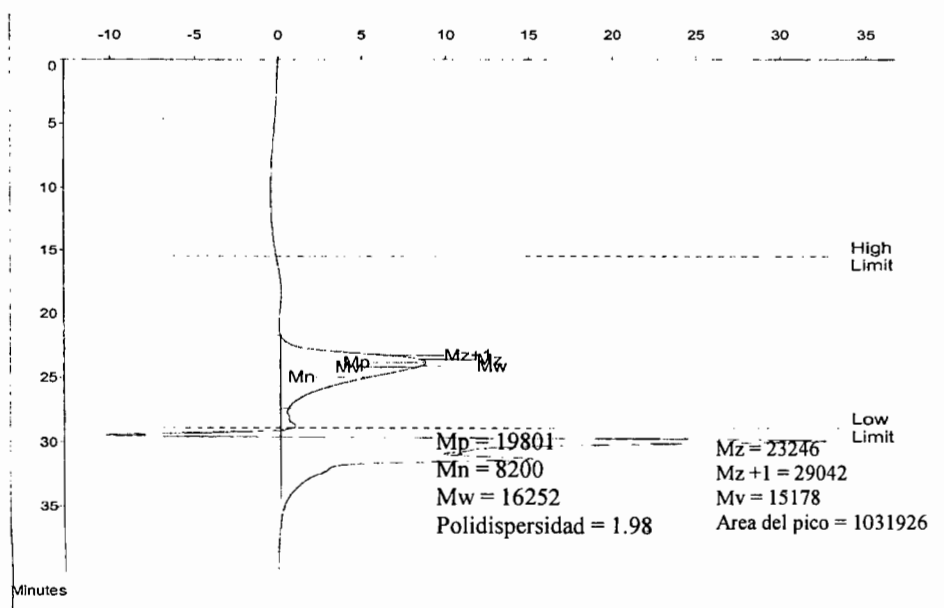


Figura 28.- Cromatograma de la Reacción de Copolimerización de MMA-Br con Estireno..

Los anteriores resultados nos hacen pensar que en principio la reacción de iniciación se llevó a cabo dado que se perdió la funcionalidad del macroiniciador. Esta funcionalidad se prevé que reaccione con el complejo Cu-HMTETA el cual arranca el átomo de halógeno de la cadena del bloque de MMA, el cual deberá reaccionar con el monómero de estireno para después generar las especies durmientes con el complejo oxidado. De acuerdo a los datos obtenidos podemos pensar que la iniciación se produjo, sin embargo existió una complicación durante el proceso de propagación, probablemente debido a que el potencial oxido-reducción entre el complejo y el estireno no es el adecuado por lo que la especie radicalica generada durante la iniciación sufrió una reacción de terminación temprana. Dato que se puede corroborar en la literatura debido a que los complejos de empleados en la polimerización de estireno se basan primordialmente en bipyridin-cobre(I). (ref handbook)

Considerando lo anteriormente expuesto se consideró evaluar las reacciones de copolimerización en bloque empleando monómeros ésteres del ácido acrílico o metacrílico. Se prosiguió intentando la obtención de un copolímero en bloque empleando

el macroiniciador sintetizado anteriormente con butil acrilato, metil acrilato, y metacrilato de glicidilo.

Para esta secuencia de reacciones se utilizaron las condiciones experimentales mencionadas anteriormente en donde la relación molar iniciador a monómero es de 1:100. en todos los experimentos el material obtenido se purificó por medio de precipitación y análisis por cromatografía de permeación en gel ya que los espectro de resonancia en principio presentan mucha similitud con el macroiniciador utilizado.

En la Tabla 9 se resumen estos resultados.

Tabla 9.- Resultados de las diferentes reacciones de copolimerización en bloque con el macroiniciador PMMA-Br y los monómeros acrílicos.

<i>Macroiniciador de PMMA-Br (Mn)</i>	<i>Copolimerización en bloque (Mn)</i>		
<i>PMMA-Br</i>	<i>Metil-acrilato</i>	<i>Metacrilato de glicidilo</i>	<i>Butil-acrilato</i>
<i>8223</i>	<i>8118</i>	<i>8009</i>	<i>8326</i>

Analizando los resultados obtenidos en las reacciones de copolimerización en bloque concluimos que se tiene un problema con las condiciones empleadas, a pesar de que se cuenta con el macroiniciador funcionalizado. Como principal parámetro a considerar se estableció al potencial óxido-reducción del radical generado de la adición del monómero, como se observó, en ninguno de los resultados obtenidos se logró la formación de un copolímero en bloque. Con el objetivo de observar la eficiencia de las condiciones de reacción, se decidió emplear el metilmetacrilato intentando observar el carácter viviente del macroiniciador obtenido al incrementar su peso molecular y el efecto sobre la polidispersidad.

Después de llevar a cabo un experimento de copolimerización con metil metacrilato no se observó el aumento del peso molecular del macroiniciador empleado, lo que no orientó a suponer que se tendría un problema con la funcionalidad en la cadena de macroiniciador, o con el sistema de iniciación.

De acuerdo con Matyjaszewski (Matyjaszewski, K; Lutz, J.F; *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, **2005**, 43, 897) en técnicas de polimerización radicalica por transferencia de átomo, el valor de la conversión de la reacción delimita las características del producto obtenido, esto significa que conforme la conversión de la polimerización es mayor se presentan en mayor medida la terminación por desproporción y por ende pérdida de la funcionalidad de las cadenas.

Debido a este problema se decidió preparar otros macroiniciadores que pudieran ser empleados para la síntesis copolímeros en bloque principalmente obtenidos del mismo método de preparación con la diferencia de que la polimerización sea detenida a bajas conversiones, los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10.- Características de los Macroiniciadores empleados en las diferentes Reacciones de Copolimerización vía ATRP.

Exp	Mn	IDP	% conv
1	8862	1.225	83
2	9384	1.637	82
3	6471	1.72	81
4	7019	1.6	72
5	3281	1.7	67
6	3593	1.77	66

Con el fin de poder determinar el efecto de la conversión en la reacción de copolimerización en bloque, cada uno de los macroiniciadores sintetizados, se emplearon en las reacciones de copolimerización de MMA por procedimientos ATRP para determinar si la cadena de macroiniciador aumentaba su peso molecular y con ello asegurarnos de que la funcionalidad en el macroiniciador empleado esta presente, ya que de otro modo el peso molecular del macroiniciador se mantendría igual antes y después de la copolimerización.

Después de que se obtuvieron los productos de copolimerización, se procedió a su análisis por medio de cromatografía de permeación en gel, resultados en los cuales se corroboró que efectivamente el macroiniciador no estaba dando el resultado que

esperábamos ya que el peso molecular del mismo se mantuvo igual por lo que la formación del bloque evidentemente no se realizó.

Como se mencionó en la parte de antecedentes de este trabajo, la síntesis de copolímeros en bloque puede ser realizado por dos rutas, la primera consiste de 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 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.

Para obtener éxito en las reacciones es necesario contar con los parámetros y sistema catalítico adecuado con la finalidad de reducir reacciones no deseadas que nos afecten la funcionalidad terminal, como por ejemplo reducir los proceso de terminación y poder establecer un equilibrio dinámico entre las especies durmientes y activas en el proceso de reacción.

La disminución en la relación molar iniciador:complejo metálico favorece determinadamente el proceso catalítico ya que, se reduce de una manera importante la concentración de radicales en propagación ,con ello además se reduce la velocidad de polimerización y se aumenta las especies durmientes que deberán contener la funcionalidad terminal requerida.

Existen dos factores que gobiernan las reacciones de copolimerización 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.

El empleo de Cu(II) en las reacciones de polimerización favorece la reducción de la concentración inicial de radicales, por otro lado el empleo CuCl combinado con un macroiniciador con funcionalidad terminal de un átomo de Br es mas conveniente para posteriores reacciones de copolimerización, esto se debe a que el grupo Br inicial provee una rápida iniciación, pero al reemplazar este átomo por uno de Cl se disminuyen las reacciones no deseadas por disminución de radicales que puedan afectar el proceso de copolimerización, en ese sentido se decidió hacer modificaciones al sistema del complejo a utilizar así como del iniciador.

En primer lugar con el fin de reducir la cantidad de radicales presentes en el medio de reacción se decidió evaluar dos sistemas catalíticos uno de ellos se caracteriza por el empleo de la técnica de intercambio de halógeno, usando bromuro de cobre (I) y un iniciador que es un derivado clorado y el otro sistema se basa en el uso de cloruro de cobre (I) y la adición de bromuro de cobre (II) en ambas técnicas se empleó una relación molar Complejo de cobre-ligante:iniciador de 0.5:1.

El sentido de esta modificación es el reducir la cantidad de radicales propagantes así como la reducción del átomo de bromo presente en el medio dado su mas elevada reactividad que el átomo de cloro. Dato adicional empleando los resultados anteriores en los que se observó en las reacciones de homopolimerización de MMA que cuando se empleó el ligante de HMTETA se tiene una elevada velocidad de propagación, que en principio debiera ser el ligante ideal cuando se emplea un sistema catalítico donde se incluye Cu(II), caso contrario para el ligante PMDETA que provee una menor velocidad de propagación puede ser fácilmente usado en el primer caso, es decir la técnica de intercambio de halógeno en la que exclusivamente se emplea Cu(I).

7.5. Preparación del Macroiniciador de MMA empleando el sistema catalítico TCE/PMDETA/CuBr

Con la información anteriormente discutida, se decidió realizar la síntesis de un macroiniciador empleando las condiciones mencionadas, es decir, primeramente disminuir la cantidad del complejo de Cu(I) con respecto a la cantidad de iniciador,

segundo, aumentar la cantidad de átomos de halógeno disponibles, en donde una excelente opción es emplear un iniciador trifuncional como el tricloro-etanol (TCE). Este iniciador a pesar de que en su estructura existen tres átomos de Cl, solo uno es capaz de iniciar el proceso de polimerización, además de que este iniciador da como resultado una rápida y muy cuantitativa iniciación de MMA y que proporciona polímeros con bajos valores de índice de polidispersidad y pesos moleculares controlados.

La metodología de los experimentos realizados con tricloro-etanol se llevó a cabo de igual manera que los anteriores experimentos pero además se empleó una diferentes relación molar, ya que en los experimentos anteriores la relación era iniciador/ligante/Catalizador de 1:1:1, en este caso se empleo de una relación molar de 1:0.5 para iniciador:Catalizador ya que con ello se logra la disminución de la concentración de radicales y la velocidad de polimerización. Además, el enlace R-Cl en el iniciador es estable y minimiza las reacciones de terminación a altas conversiones comparado con el enlace R-Br por lo cual mediante el empleo de este iniciador se puede obtener un macroiniciador altamente funcionalizado con cloro. Figura 29.

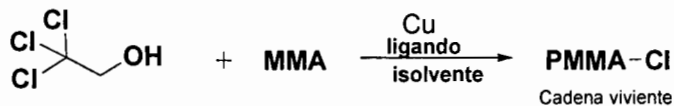
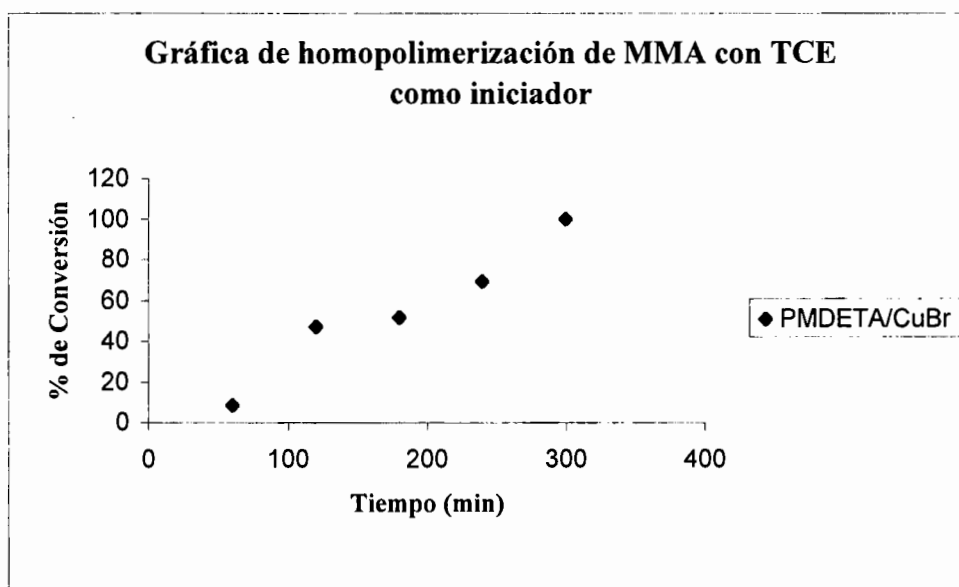


Figura 29.- Síntesis del Macroiniciador de PMMA altamente Funcionalizado con Cl.

En el primer experimento se realizó en tolueno como disolvente una relación molar iniciador monómero de 1:150 a una temperatura de 90°C siguiendo un estudio cinético cada 60 minutos. Los resultados obtenidos de esta reacción de homopolimerización se resumen en la siguiente Tabla 11.

Tabla 11.- Resultados de las Reacciones de polimerización de MMA empleando Tricloro etanol como iniciador en presencia de bromuro de cobre (I) y PMDETA como ligante a 90°C.

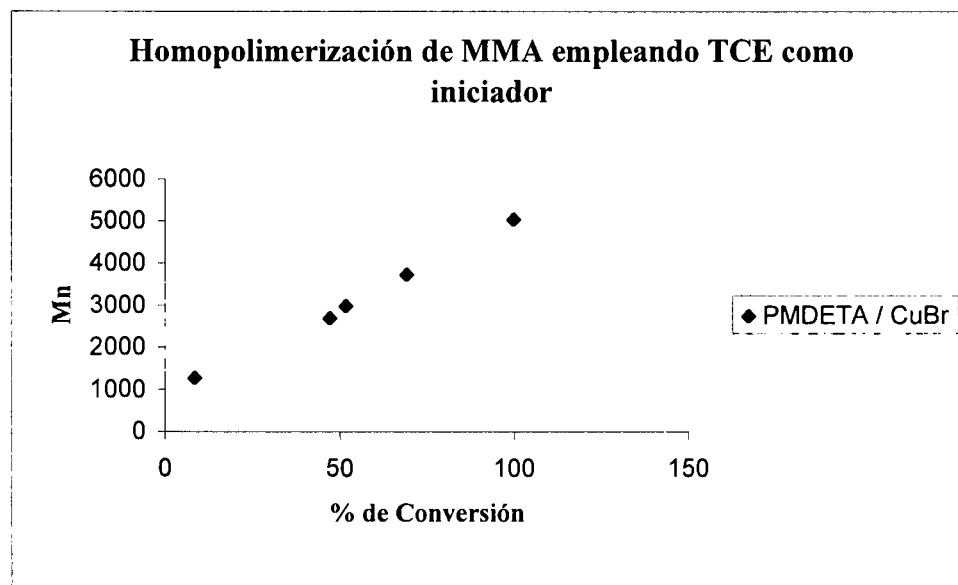
Tiempo	% de Conversión	Mn Teórico	Mn	Mw	IPD
60	8.56	1296.502	1263	2295	1.817
120	47.23	7150.26	2680	6246	2.33
180	51.87	7853.066	2992	6204	2.07
240	69.177	10471.64	3726	6030	1.618
300	100	15137.24	5046	88067	1.601



Gráfica 13.-Homopolimerización de MMA empleando el sistema catalítico TCE/CuBr/PMDETA.

En la gráfica 13 se presentan los resultados de la reacción de homopolimerización de MMA empleando tricloro etanol y bromuro de cobre I, en esta gráfica es posible observar como la conversión sigue un comportamiento lineal por lo que podemos suponer que las condiciones de reacción son controladas, suponiendo que el proceso disminuyó la magnitud de la reacción de propagación, ya que al observar en la Tabla 11 la diferencia entre los pesos moleculares teóricos y los obtenidos experimentalmente es evidente que estos son menores y suponemos que los polímeros obtenidos deberán contener la funcionalidad terminal requerida.

Por otro lado al modelar el efecto de la conversión con el peso molecular, mostrado en la gráfica 14, podemos ver que el peso molecular se incrementa con el incremento de la conversión del polímero siguiendo un comportamiento lineal lo que nos sugiere el carácter viviente y controlado del proceso, de lo que se puede desprender que la concentración de las especies durmientes es mayor que la de las especies en propagación, estas especies durmientes contiene en su estructura un halógeno terminal.

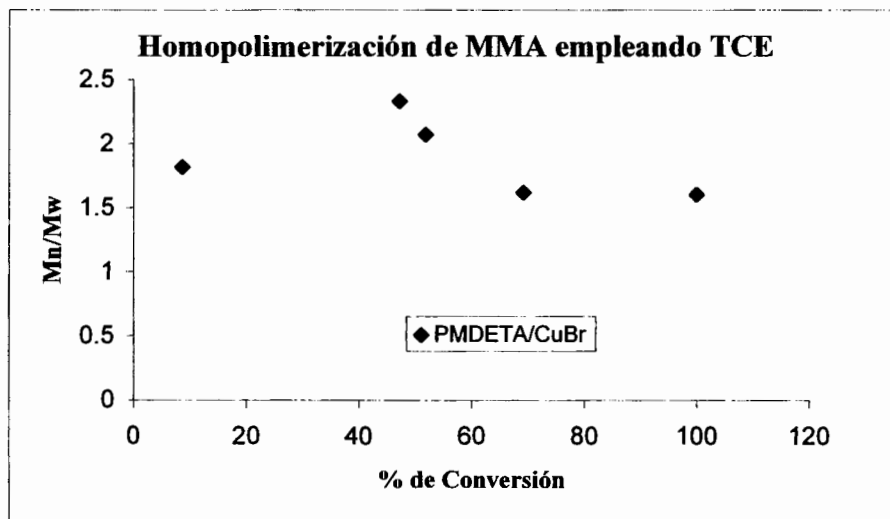


Gráfica 14.- Gráfica de % de Conversión Vs Mn de las reacciones de polimerización de MMA empleando TCE/CuBr/PMDETA.

Un parámetro importante en el control del proceso de polimerización es el valor del índice de polidispersidad y su evolución como función del tiempo este comportamiento se muestra en la gráfica 15. Los valores mostrados relacionados con el índice de polidispersidad para la homopolimerización de MMA, presentan valores ligeramente mayores a los comunes que se obtienen en las reacciones de polimerización por ATRP, los valores reportados en la gráfica siguen la tendencia normal que es la disminución del índice de polidispersidad con el incremento del tiempo.

Indagando este efecto la discusión se centró en el análisis de las curvas de elusión para estos polímeros, las cuales se muestran en la figura 30 en esta figura se puede observar la presencia de polímeros de muy bajo peso molecular los cuales se pueden asignar a una

disminución temprana de los radicales, que conllevó al incremento en el índice de polidispersidad.



Gráfica 15.- % de conversión Vs Mn/Mw de la reacción de homopolimerización de MMA empleando TCE/CuBr/PMDETA.

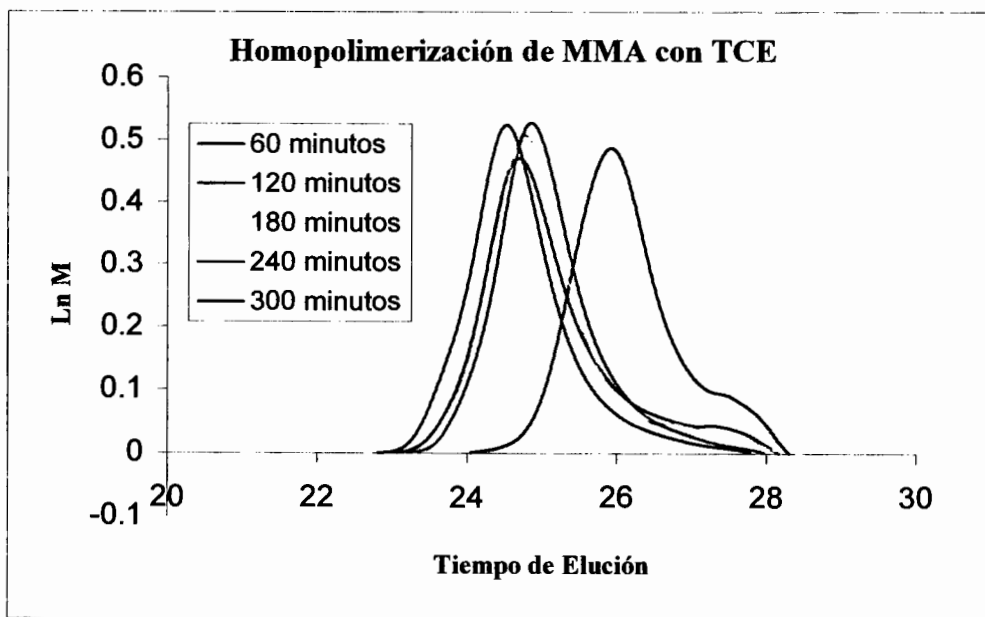


Figura 30.-Curva de elución de la homopolimerización de MMA empleando la técnica de intercambio de halógeno.

Para comprobar la funcionalidad terminal del macroiniciador preparado, se procedió con la caracterización del polímero a los 180 minutos de reacción mediante un análisis de RMN de ^1H , mostrado en la figura 31.

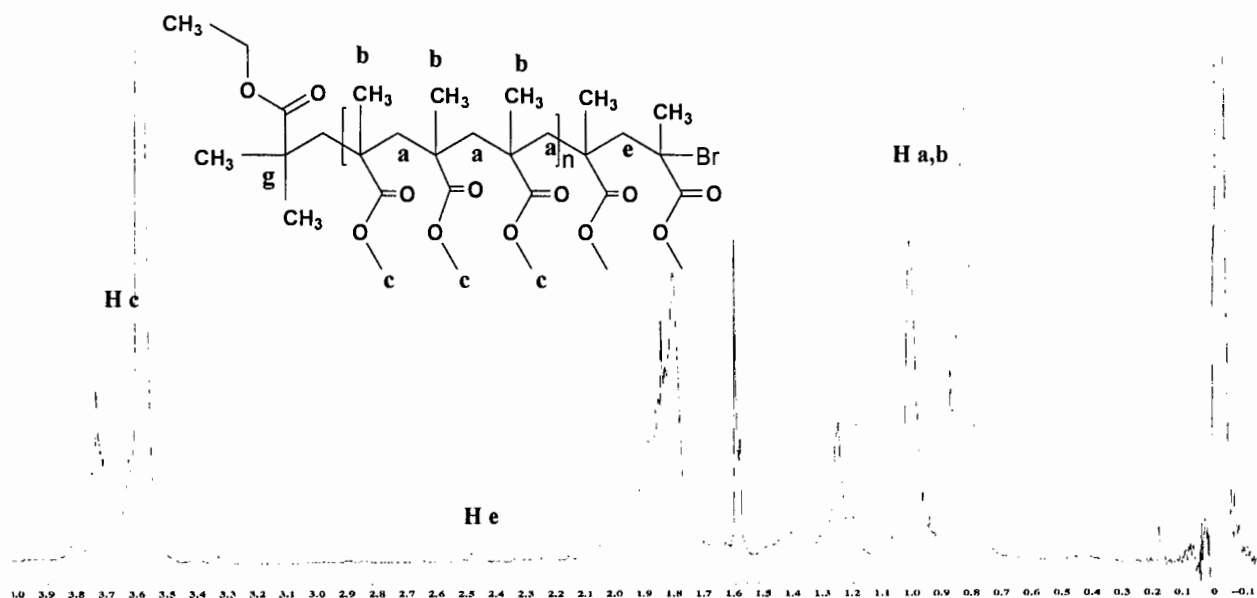


Figura 31.- Espectro de RMN de 1H de la reacción de homopolimerización de MMA a los 180 minutos de reacción.

En este espectro de RMN se puede observar la presencia de la señal en 2.38 ppm correspondiente al metileno vecino al carbono cuaternario que porta el átomo de halógeno.

Con esta observación podemos decir que la preparación del macroiniciador fue exitosa, y el material obtenido se empleó en subsecuentes reacciones de copolimerización.

7.6. Homopolimerización de MMA empleando el sistema catalítico TCE/HMTETA/CuCl/CuBrII

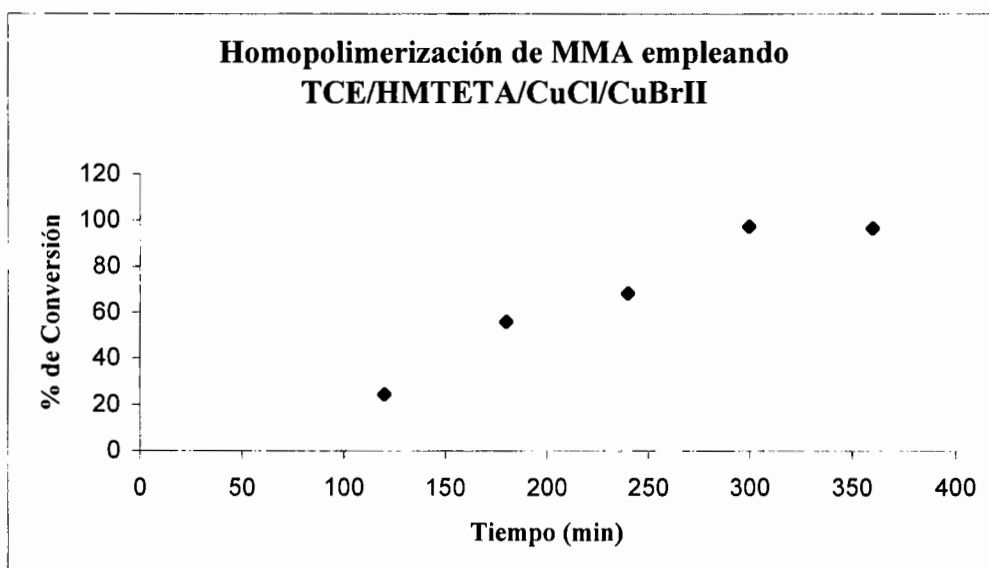
Para el segundo experimento realizado con tricloro-etanol como iniciador se empleó el cloruro de cobre como catalizador, adicionando además 0.25 equivalentes de bromuro de cobre II respecto al cloruro de cobre. Como ligante se empleó el HMTETA y tricloroetanol como iniciador, en una relación de 0.5:1:2 respectivamente. Al adicionar el bromuro de cobre II la solución se torna café oscuro, y posteriormente al adicionar el

ligante HMTETA la coloración cambia a un color verde oscuro, esta solución es aparentemente homogénea, y finalmente después de adicionar el tricloroetanol se dio inicio a la reacción de polimerización la cual se llevó a cabo a una temperatura de 50°C y siguiendo un estudio cinético 60 minutos. A finalizar la reacción de polimerización los polímeros se precipitaron en hexano y se secaron a vacío por 12 horas, después se analizaron por cromatografía de permeación en gel obteniéndose los siguientes resultados mostrados en la Tabla 12.

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn Teórico	Mn	Mw	IPD
120	24.368	1513.76	892	1541	1.727
180	55.9104	3473.18	4030	4597	1.14
240	68.2401	4239.11	4833	5599	1.15
300	96.6257	6002.49	7549	9154	1.21
360	97.4691	6054.83	8267	8267	1.17

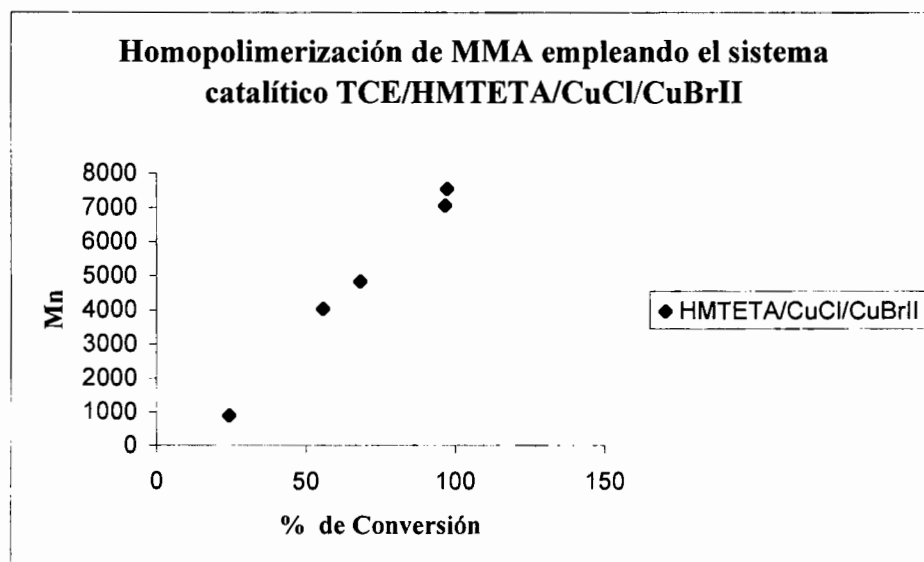
Tabla 12.- Resultados de la Reacción de copolimerización de MMA empleando TCE, CuCl y CuBrII, HMTETA a 50°C.

Esta tabla resume los resultados de la síntesis del macroiniciador de MMA el aumento constante de la conversión con respecto al tiempo (gráfica 16) habla del buen control obtenido durante el proceso de polimerización, y además los valores obtenidos de índice de y polidispersidad menores a 1.5, con lo cual se comprueba la efectividad del iniciador en el proceso de polimerización.

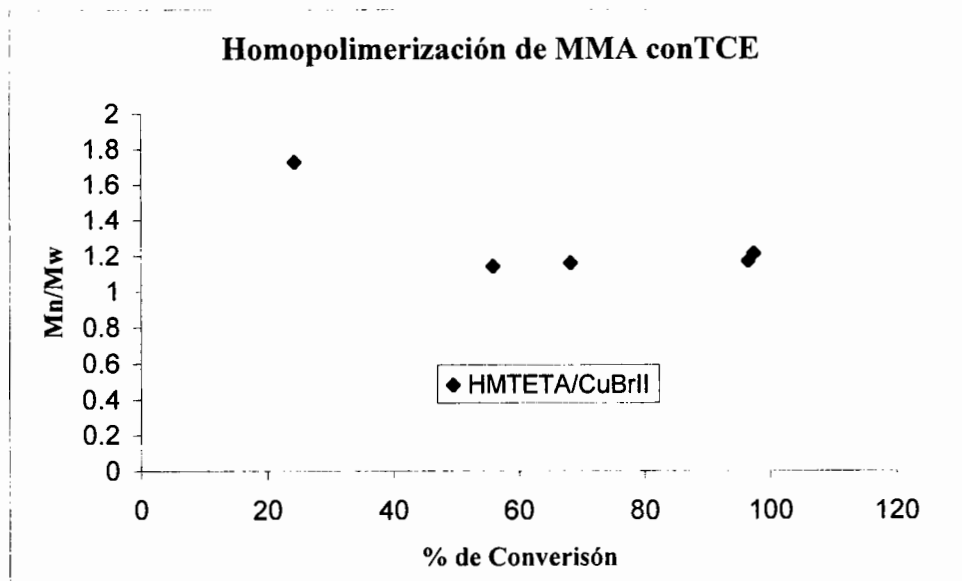


Gráfica 16.-Análisis de Conversión Vs tiempo de la Reacción de polimerización de MMA empleando el sistema catalítico TCE/HMTETA/CuCl/CuBr(II).

El control del proceso de polimerización también se puede observar al graficar el incremento del peso molecular con respecto a la conversión, en el cual su comportamiento en la gráfica muestra un carácter lineal, asegurando su comportamiento controlado y viviente. Como lo demuestra también los resultados obtenidos de índice de polidispersidad los cuales son estrechos y disminuyen conforme aumenta el tiempo de reacción efecto que se muestra en la gráfica 18.



Gráfica 17.-Análisis de Conversión Vs Mn de la Reacción de polimerización de MMA empleando el sistema catalítico TCE/HMTETA/CuCl/CuBr(II).



Gráfica 18.- Reacción de homopolimerización de MMA empleando TCE y CuBr II.

Para finalizar este experimento, los polímeros fueron analizados por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , obteniendo el siguiente espectro mostrado en la figura 32.

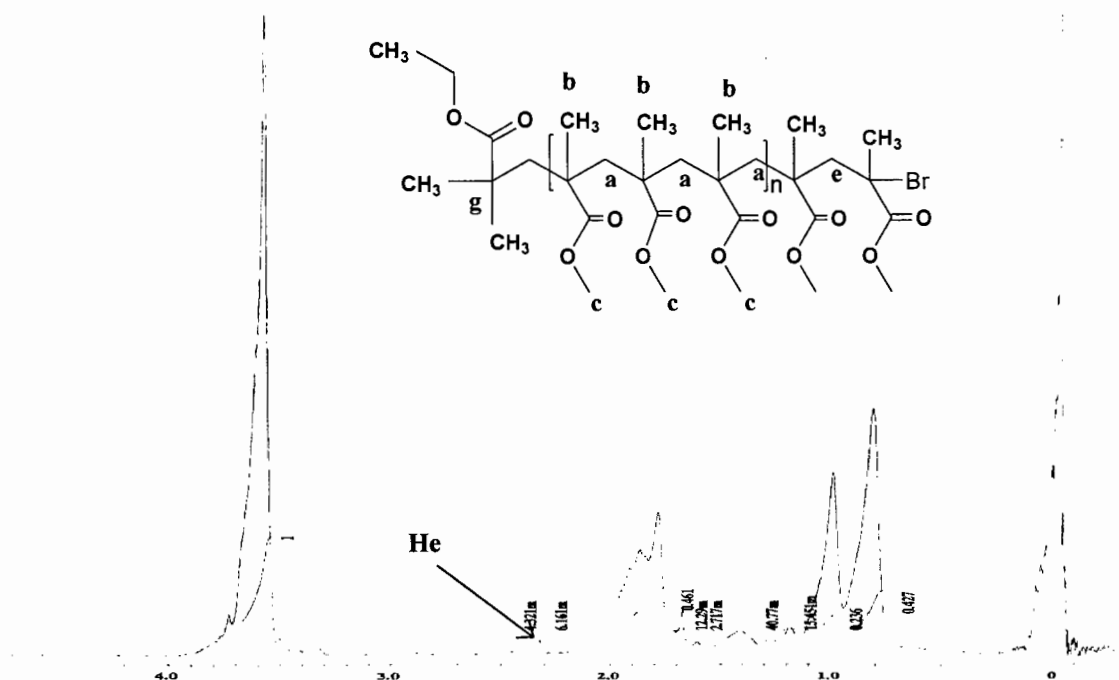


Figura 32.- Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) de la reacción de Homopolimerización de MMA empleando el sistema catalítico TCE/CuCl/CuBrII.

En el espectro podemos observar la señal en 2.38 ppm correspondiente al metileno vecino al carbono que contiene el átomo de halógeno al final de la cadena.

Como conclusión a esta sección podemos decir que se obtienen los macroiniciadores funcionalizados con un átomo de halógeno como un resultado de un mejor control en la polimerización en condiciones de ATRP. La cual procede bajo el establecimiento de un equilibrio dinámico entre la especie activa y la especie durmiente como se muestra en el siguiente ejemplo mostrado en la figura 33.

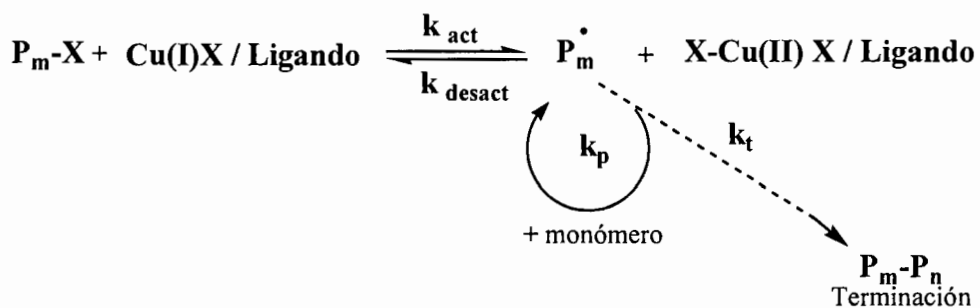


Figura 33.- Polimerización Radicálica Por Transferencia de Átomo.

Las diferentes velocidades de polimerización y los niveles de control de la polimerización son influenciados como se ha comentado, en secciones anteriores, por diferentes variables internas como lo son el iniciador, catalizador, solvente, ligante, tipo de halógeno transferido y un iniciador apropiado, teniendo todo esto bajo las condiciones apropiadas, se reducen los procesos de terminación no deseados y se llega al equilibrio dinámico entre especies durmientes y activas.

De acuerdo a la literatura, la constante de equilibrio del sistema catalítico CuCl/TCE/PMDETA es igual a 3.9×10^{-8} este valor es mucho más bajo que un sistema basado en bromo, por lo que entonces, es posible obtener un mayor control sobre la polimerización ya que se disminuyen las reacciones de terminación a altas conversiones, este fenómeno fue observado en las modificaciones realizadas al proceso de obtención del macroiniciador realizadas en esta sección.

Como hemos mencionado anteriormente, y recordando que el equilibrio del sistema de iniciación se ve alterado por la presencia de especie oxidadas, los macroiniciadores obtenidos se purificaron al hacerlo pasar por una columna de silica gel con THF como fase móvil asegurando que el cobre se elimino por completo. Contando así con un macroiniciador adecuado para ser empleado posteriormente en procesos de copolimerización en bloque con otra serie de monómeros antes de ser empleado con el monómero fotocromático.

Por lo anterior y teniendo como objetivo la síntesis de un copolímero en bloque decidimos emplear el macroiniciador sintetizado en presencia de CuBr II con el metacrilato de glicidilo, empleando el sistema catalítico PMMA-X:Complejo catalítico:metacrilato de glicidilo 1:0.5:150 a 60°C por un período de 180 minutos, al término del tiempo de reacción al igual que se procedía en la síntesis del macroiniciador se detiene la polimerización sometiendo los tubos a un cambio brusco de temperatura y de igual manera se disuelve en THF para después precipitarse en hexano, finalmente después de tener el copolímero seco y puro se caracteriza por RMN de ^1H (figura 34) medio por el cual comprobamos que el copolímero se ha formado ya que en el espectro de RMN muestra las señales del bloque del metacrilato de glicidilo que son la señal compleja que aparece en 4.2 y 3.85 ppm correspondientes a los protones diasterotópicos vecinos a oxígeno del grupo glicidilo, el singulete en 3.5 correspondiente al metoxido del macroiniciador PMMA, las señales del anillo oxiránico presenta tres hidrógenos que aparecen en 3.28, 2.82 y 2.65 ppm ambas funcionalidades presentes en el mismo material dan la idea de que se cuenta con un copolímero en bloque PMMA-b-MAG.

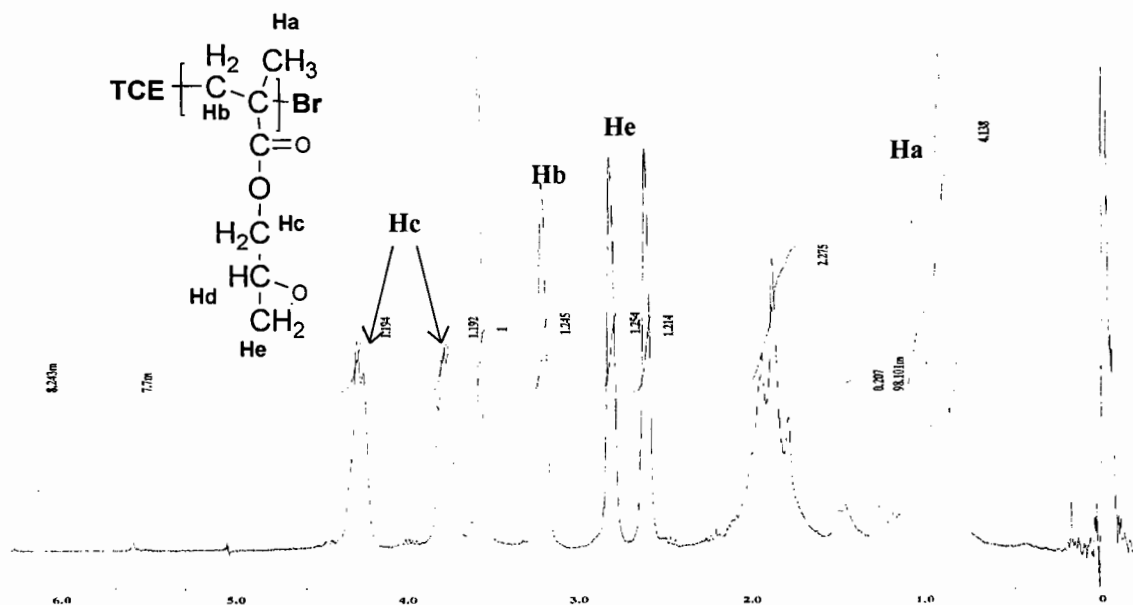


Figura 34.-Espectro de RMN¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) de la Reacción de Copolimerización de PMMA-Br sintetizado a partir de Cu (II) con metacrilato de glicidilo.

Además de comprobar la formación del copolímero por resonancia magnética nuclear, se prepararon muestras para cromatografía de permeación en gel y con este análisis pudimos determinar que efectivamente el peso molecular había aumentado en casi el doble suponiendo que la relación de MMA a fotocromático es de 4:1 en el copolímero, además de observar una disminución en el índice de polidispersidad del macroiniciador inicial cuyo peso molecular inicial fue de 4833 y un valor de índice de polidispersidad de 1.1, resultados mostrados en la Tabla 13.

Tabla 13.- Resultados del análisis de GPC de la reacción de Copolimerización de MMA con metacrilato de glicidilo.

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn	Mw	IPD
10	67.9	8476	13097	1.548
15	96	8384	13607	1.518
20	100	9006	12628	1.506

Con el fin de poder discriminar una mezcla de homopolímeros se muestra en la figura 35 la curva de elusión del copolímero en bloque PMMA-b-MAG comparada con la curva de

elusión para el macroiniciador, en ella se puede observar que se incrementa el peso molecular y el cromatograma del copolímero es de características monodispersas, con lo que se corrobora que no es una mezcla de homopolímeros sino un copolímero en bloque. Otra evidencia adicional es que se tiene un polímero que debió haber iniciado por efecto del iniciador el cual si no hubiese sido activo el homopolímero de metacrilato de glicidilo no se hubiera obtenido.

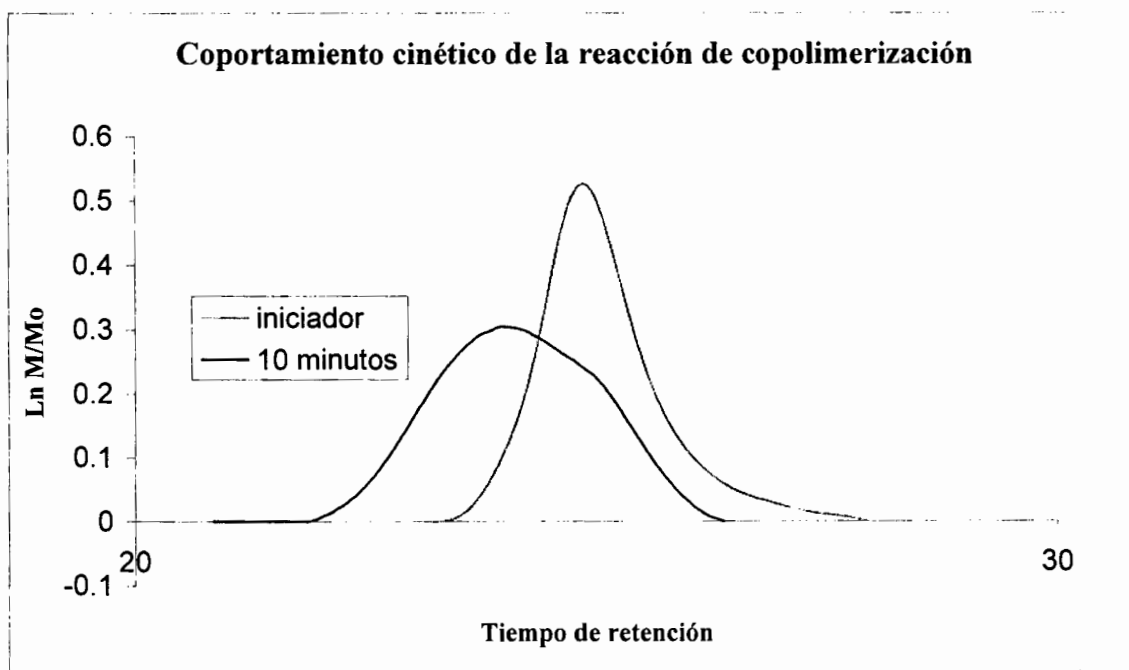


Figura 35.- Curva de elusión de la reacción de copolimerización de PMMA-Br sintetizado a partir bromuro de cobre (II) con metacrilato de glicidilo.

De igual manera se decidió repetir la reacción empleando otro de los macroiniciadores sintetizados este macroiniciador se obtuvo de la reacción de homopolimerización de MMA empleando la técnica de intercambio de halógeno y exclusivamente cobre (I), para comprobar la formación del copolímero.

Después de haber realizado la reacción de copolimerización en bloque, siguiendo una cinética de copolimerización se recuperaron 5 muestras del copolímero a diversos tiempos de reacción, que oscilaron entre 5 y 30 minutos, empleando el mismo procedimiento de la reacción de copolimerización anterior. El sistema de polimerización

empleado fue macroiniciador funcionalizado, PMDETA y CuCl y metacrilato de glicidilo en una relación molar de 1:0.5:0.5:150 a una temperatura de 60° empleando estas condiciones se logró obtener copolímeros en bloque con rendimientos y pesos moleculares mostrados en la Tabla 14.

Tabla 14.- Resultados de GPC de la Reacción de copolimerización de PMMA-Br con Metacrilato de glicidilo.

Tiempo (min)	%de conversión	Mn	Mw	IPD
5	42	14112	21863	1.54
10	59	17870	28464	1.5
15	67	17306	28828	1.66
20	88	15454	27694	1.79
25	95	18876	29667	1.57
30	96	16212	27498	1.69

De igual manera se comprobó la estructura del copolímero en bloque por medio de RMN ¹H, (figura 36) en este espectro aparecen la señal compleja en 4.2 y 3.85 ppm correspondientes a los protones vecinos a oxígeno del grupo glicidilo, el singulete en 3.5 correspondiente al metoxido del macroiniciador PMMA, y las señales en 3.28, 2.82 y 2.65 ppm pertenecen a los tres hidrógenos del anillo oxiránicos. Estas evidencias demuestran que se tienen ambas funcionalidades en el mismo material y dan la idea de que se cuenta con un copolímero en bloque PMMA-b-MAG

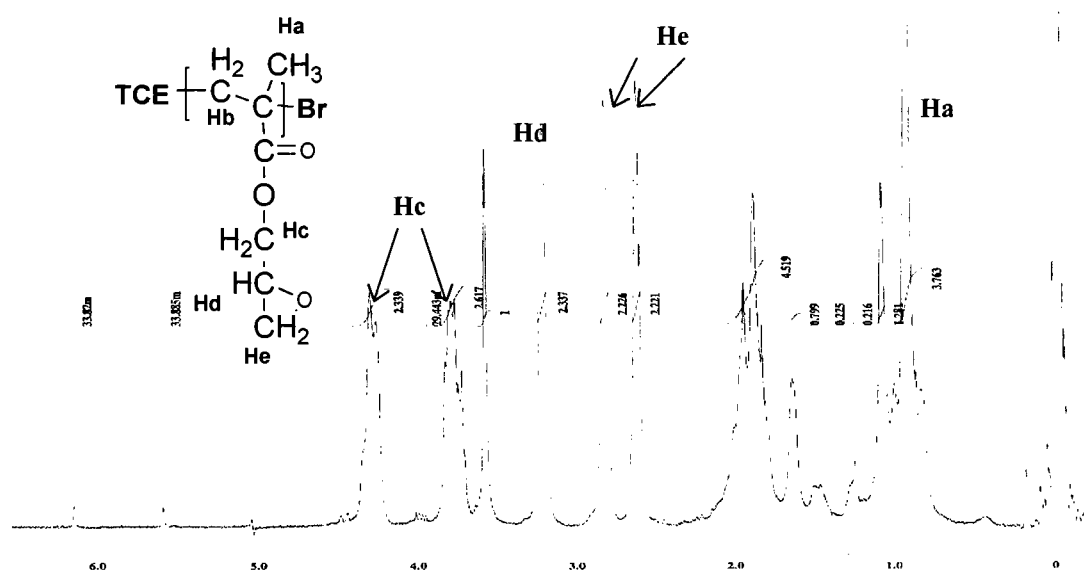


Figura 36.- Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) de la reacción de copolimerización de PMMA-Br sintetizado a partir de la técnica de intercambio de halógeno con metacrilato de glicidilo.

De igual manera se prepararon empleando el análisis de GPC en la que se pudo corroborar que hubo formación de copolímero por el aumento del peso molecular respecto al macroiniciador, observando las curvas de elusión de cada uno de los copolímeros sintetizados en esta reacción a diferentes tiempo lo cual se puede apreciar en las siguientes figura37.

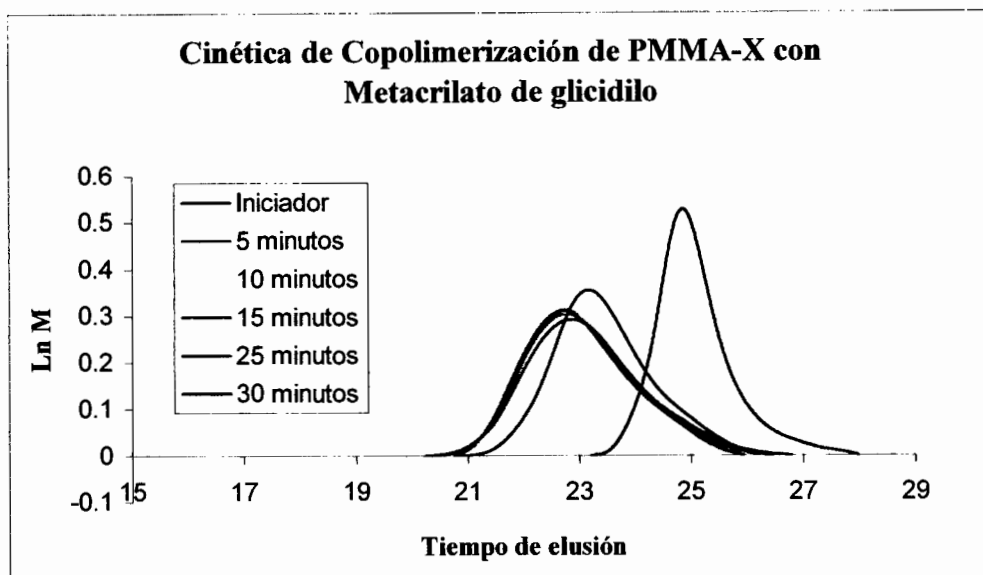


Figura 37.- Curva de elución de la reacción de copolimerización de PMMA-Br sintetizado a partir de la técnica de intercambio de halógeno con metacrilato de glicidilo.

7.7. Síntesis del Macroiniciador Funcionalizado vía ATRP

Después del éxito obtenido con la reacción de copolimerización, se optó por realizar reacciones preparativas de los dos tipos de macroiniciadores obtenidos con éxito llevadas bajo las mismas condiciones de reacción es decir se disminuyó la cantidad de catalizador y ligante empleando una relación molar de TCE/CuBr/PMDETA de 1:0.5:0.5 a una temperatura de 90°C y 180 minutos de tiempo de reacción.

Ya obtenidos los macroiniciadores, se purificarán pasándolos por una columna de silica gel con THF como fase móvil, los polímeros recuperados se precipitaron nuevamente en hexano y se obtienen polímeros libres de Cobre.

Para la caracterización se emplearon técnicas de y Cromatografía en gel para la determinación de pesos moleculares e índice de polidispersidad (Tabla 15 a y b) y de RMN de ^1H mostrado en la figura 38.

Tabla 15.- Resultados de la homopolimerización preparativas de PMMA empleando diferentes sistemas catalíticos.

(a) Resultados de la homopolimerización de MMA empleando la técnica de intercambio de halógeno

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn Teórico	Mn	Mw	IPD
180	44.58	6436.111	6697	9145	1.3

(b) Resultados de la homopolimerización de MMA empleando el sistema catalítico Cu(I)-Cu(II).

Tiempo (min)	% de Conversión	Mn Teórico	Mn	Mw	IPD
180	68.25	6809	7537	9486	1.25

7.8. Síntesis del Copolímero Fotocromático en Bloque vía ATRP.

Una vez obtenidas las condiciones para la copolimerización en bloque y contar con un macroiniciador adecuado se procedió a la preparación de los copolímeros en bloque con el 6-nitro-1-(2-metacriloxietil)-espirobenzopiran Indolina sintetizado previamente. Para facilitar la lectura del documento el monómero fotocromático se nombrara posteriormente como FC. Se diseñó una reacción en la cual la relación molar del compuesto fotocromático al macroiniciador es de 50:1 en el primer caso y 100:1 en el segundo caso, empleando los dos tipos de macroiniciadores sintetizados en donde uno proviene de la reacción en la cual se empleó exclusivamente Cu(I) y el otro del empleo de Cobre (II) de acuerdo al esquema mostrado en la figura 38.

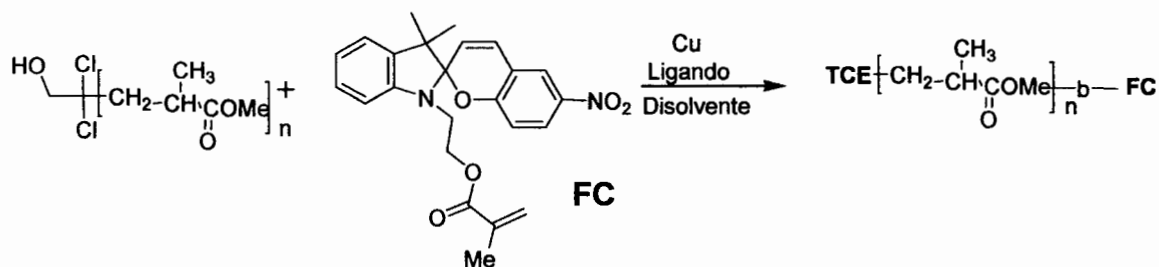


Figura 38.- Esquema de la reacción de copolimerización de PMMA-Br con el monómero fotocromático.

El tiempo de reacción empleado en ambas reacción de copolimerización fue de 180 minutos a 75°C, y al igual que en las demás reacciones de polimerización la reacción fue detenida sometiendo el tubo de ignición en el cual se encontraba el polímero a un cambio brusco de temperatura para después disolverlo en THF y posteriormente purificado bajo el mismo procedimiento anteriormente descrito para finalmente precipitarlo en hexano y caracterizarlo por RMN ^1H espectro que se muestra en la figura 39.

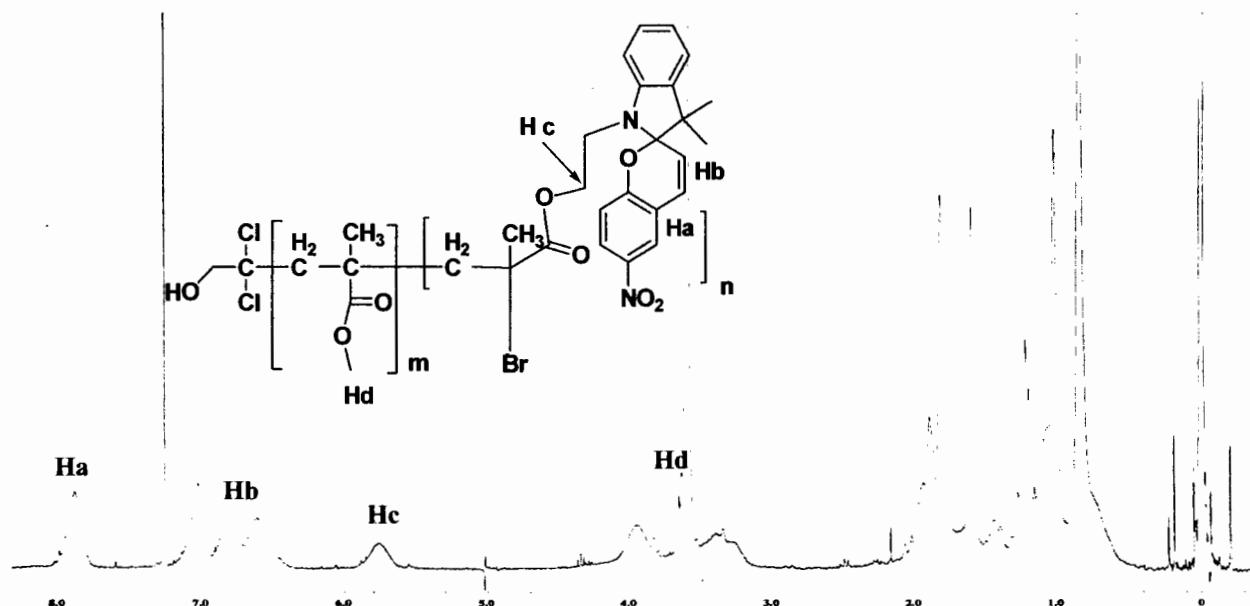
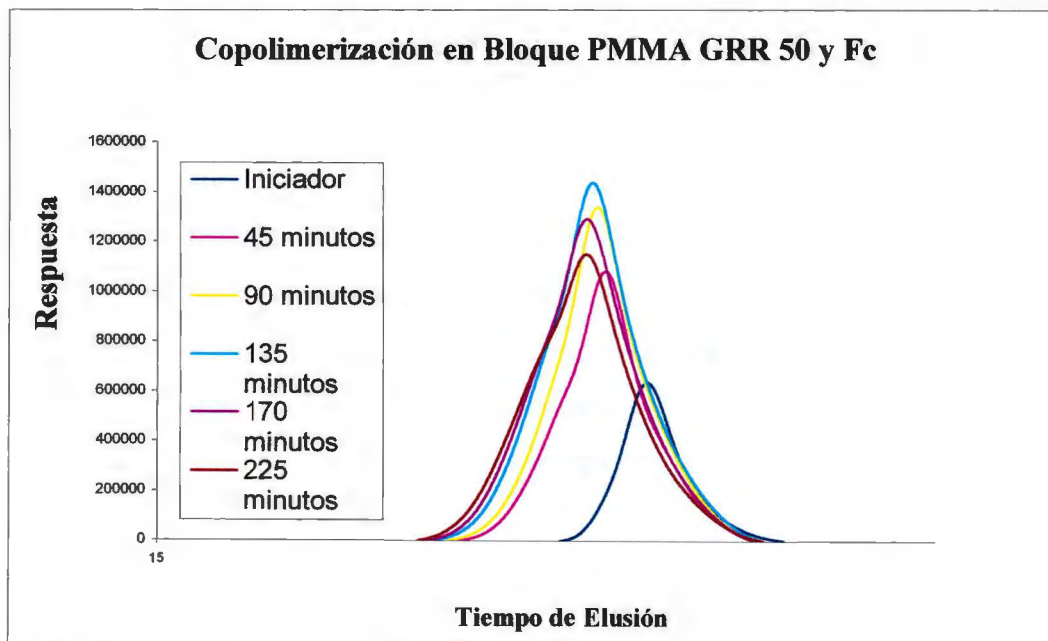


Figura 39 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) de la Reacción de copolimerización de PMMA-Br con el monómero Fotocromático.

La señales correspondientes al bloque del monómero fotocromático aparecen en 7.9 ppm, que corresponden a los hidrógenos del anillo de benzopirano en las posiciones 5 y 7 vecinas al átomo de nitrógeno, las señales aromáticas del anillo de la Indolina aparecen como señales complejas en el intervalo de desplazamiento químico 7.2 a 6.3 ppm, el hidrógeno vinílico del anillo del benzopirano debe tener un desplazamiento químico de 5.8 ppm, la señal vecina a oxígeno del grupo metacriloxietilo aparece en 4 ppm, primordialmente podemos decir que las señales correspondientes al bloque del monómero fotocromático están presentes en el espectro analizado. En este mismo espectro se muestra las señales correspondientes el bloque del metil metacrilato y es el singulete 3.5 ppm .

(a) Curva de elusión de la copolimerización de PMMA-Br sintetizado empleando la técnica de intercambio de halógeno con el monómero fotocromático



(b).- Curva de elusión de la copolimerización de PMMA-Br sintetizado a partir de Cu(I)-Cu(II) con monómero fotocromático.

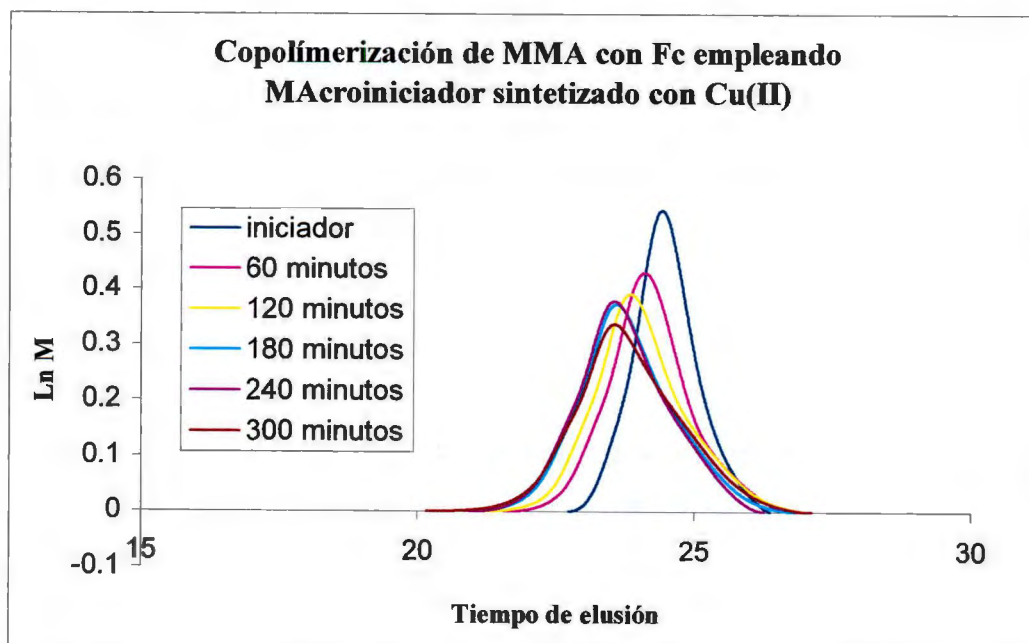
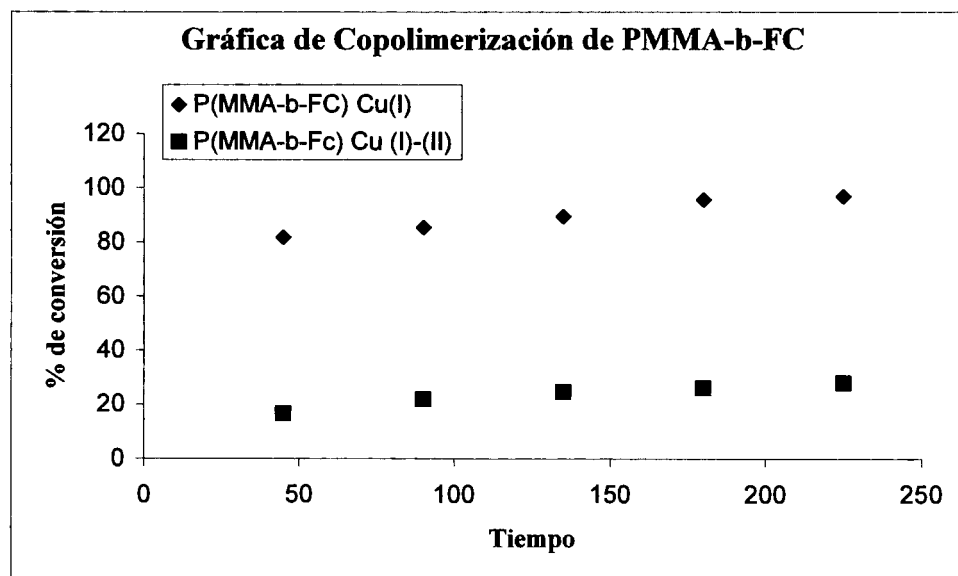


Figura 40.- Curvas de elusión de las Reacciones de copolimerización de monómero fotocromático empleando los dos tipos de macroiniciador sintetizados.

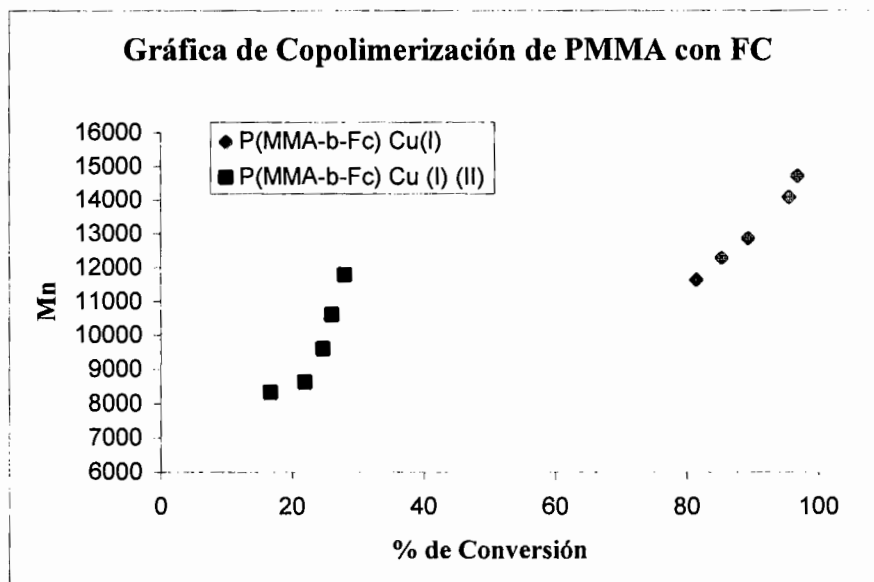
En las curvas de elusión de las muestras a los diferentes tiempos de reacción se muestran en la figuras anteriores 40 (a y b), en ellas podemos observar el incremento del peso molecular del bloque de iniciador debido a la reacción de polimerización del monómero fotocromático con lo que podemos decir que se cuenta con un copolímero en bloque.

Con el fin de poder observar si el proceso de copolimerización se llevó a través de un proceso controlado, a partir de sus curvas de elusión se calcularon los pesos moleculares y se graficó su conversión Vs tiempo para las reacción con ambos macroiniciadores que se probaron, este comportamiento se observa en la gráfica 19, en donde para ambos casos se presenta un comportamiento lineal además se cuenta con un mayor porcentaje de conversión para el sistema donde se empleó el macroiniciador donde exclusivamente se empleo Cu(I).



Gráfica 18.- Análisis de Tiempo Vs % de Conversión de las reacciones de copolimerización de PMMA-Br con el monómero fotocromático.

El comportamiento del peso molecular también se observó que transcurre de forma controlada y que aparentemente se tiene comportamiento lineal al graficar el peso molecular obtenido Vs la conversión (gráfica 19)



Gráfica 19.- Análisis de % de Conversión Vs Mn de las reacciones de copolimerización de PMMA-Br con el monómero fotocromático.

con lo anteriormente expuesto podemos concluir que la copolimerización en bloque del compuesto fotocromático empleando el macroiniciador de MMA preparado en este presente trabajo de investigación. Los resultados obtenidos con el macroiniciador que fue preparado a partir de la técnica de intercambio de halógeno empleando exclusivamente cobre (I) presento resultados mayores que con su correspondiente macroiniciador obtenido de la adición de cobre (II)

VIII. CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo podemos concluir:

Sobre la síntesis del monómero fotocromático

- La ruta seleccionada para la obtención de la sal de bromuro de 2,3,3-trimetil indolenina mediante el empleo de bromo etanol, dio como resultado un compuesto estable en condiciones normales y con un alto grado de pureza.
- La síntesis y caracterización del monómero fotocromático así como la metodología de purificación se llevaron a cabo sin ningún problema, obteniendo rendimientos de reacción considerables, así como un compuesto altamente puro.

Sobre las síntesis del Macroiniciador de MMA.

- Después de la realización de una serie de experimentos se pudo concluir que el N,N,N',N'',N''',N''''-hexametiltrietilentetramina (HMTETA) es más activo en las reacciones de polimerización por ATRP de MMA comparado con N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentetramina (PMDETA), ya que el HMTETA a menor tiempo proporciona mayores rendimientos cuantitativos además de que se logra un mejor control sobre el peso molecular.
- De la síntesis del macroiniciador de MMA a partir del empleo de 2-Bromo-propionato de metilo como iniciador podemos concluir que no se obtuvieron los resultados esperados ya el iniciador probablemente sufre la pérdida del hidrógeno α al grupo carbonilo, provocando que se lleven a cabo reacciones de terminación temprana durante el proceso de propagación provocando con ello obtener polímeros pesos molecular no controlados, además de valores de índice de polidispersidad altos, y por lo tanto pérdida en la funcionalidad de cadena.

- En las reacciones de homopolimerización de MMA empleando 2-Bromo-2-metilpropionato de etilo el HMTETA no muestra un comportamiento lineal en el incremento del peso molecular con respecto al tiempo esto nos lleva a concluir que el complejo Cu-HMTETA pierde estabilidad en su estado de oxidación alto lo que lleva a terminaciones de cadena por recombinación de radicales propagantes y con ello una bajo control de la polimerización además de pérdida en la funcionalidad requerida.
- El empleo de Tolueno y Metil etil cetona como disolvente podemos concluir que al momento de preparar las soluciones, en presencia de ambos disolventes se puede apreciar una solución físicamente homogénea. Mientras que empleando tolueno fue un poco más difícil de solubilizar el complejo y conforme transcurre el tiempo de reacción se observa la presencia de un ligero precipitado color verde, mientras que con metil etil cetona (MEK) en se obtiene un complejo soluble durante todo el transcurso de la reacción. Concluyendo que con el empleo de MEK como disolvente se logra un mayor control en la polimerización.
- La caracterización de los macroiniciadores sintetizados por RMN de ^1H nos lleva a la creencia de que se cuenta con el macroiniciador requerido para las reacciones de copolimerización, sin embargo los resultados de las reacciones de copolimerización demuestran todo lo contrario, concluyendo que quizás el macroiniciador no es lo suficientemente estable para poder sobre llevar otro proceso ya que las reacciones de copolimerización si inician pero durante el proceso se pierde la funcionalidad del macroiniciador probablemente debido a que el potencial oxido-reducción entre el complejo y el estireno no es el adecuado por lo que la especie radicalica generada durante la iniciación sufrió reacciones de terminación temprana.
- Se concluyo además que el incremento en la conversión de la homopolimerización afecta determinantemente la pérdida de funcionalidad.
- Se comprobó que la técnica de propagación cruzada proporciona condiciones de reacción mayormente controladas.
- El empleo de Bromuro de Cu (II), disminuye la concentración de radicales proporcionando resultados favorables para la síntesis de polímeros funcionalizados.

- La disminución en la relación molar iniciador :complejo catalítico favoreció la obtención del macroiniciador en presencia de tricloro etanol como iniciador lo cual dio como resultado un homopolímero funcionalizado el cual pudo emplearse en posteriores reacciones de copolimerización.
- Las reacciones de copolimerización de PMMA-Br con el monómero fotocromático se lograron obtener con éxito, lo cual se comprobó por técnicas de caracterización como RMN y GPC.

X. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. K. O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, D.C, D.C. Jonson J. Albert *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 1035.
2. A. Driessen, A. Liense, A. Musa, R.M. de Ridder, S. Mesa, Polymer-Based Integrated Optic Devices, *Polymer Optical Fibers*, Nalwa H.S editor, American Scientific Publishers E.U.A, **2004**, p 73.
3. Delarie, J. A; Nakatani, K, *Chem. Rev*, **2000**, vol.100, N° 5, 1917.
4. D.Levy, *Chem Mater.* **1997**, 9, 2666-2670.
5. J.L. Maldonado, J. A. García, *Ciencia y Desarrollo*, **1999**, 55.
6. G. Puccetti, R.M. Leblanc, *Angew. Chem. Int. End.*,**1999**, 38, 3235.
7. E. Kim, Y. Choi, M. Lee, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4855.
8. V. Krongauz Photocromic Liquid Cristal Polymers, APPLIED PHOTOCROMIC POLYMER SISTEMES, Ed. C.B. McArdell, **1992**, N.Y. p 121.
9. M. Ire. *Chem. Rev*, **2000**, vol.100, N°5, 1917.
10. Berkovic, G; Kronauz, Weiss, V. *Chem. Rev*, **2000**, vol.100, N° 5, 1741.
11. Yokoyama, Y; *Chem. Rev*, **2000**, vol.100, N° 5, 1717.
12. Delaire, J.A; Nakatani, K, *Chem. Rev*, **2000**, vol.100, N° 5, 1917.
13. Park C. W, Fabrication Techniques For Plastic Optical Fibers, *Polymer Optical Fibers*, Nalwa H.S editor, American Scientific Publishers E.U.A, **2004**, p-1.
14. Hiroshi, H; Shinji, N, Pct. Int. Appl 14 de Sept.
15. Akira, M; Manabu K; Iwao, S. Pct. Int. Appl. **1991**, 22 de Oct.
16. Krongauz V; Buchultz F; Lizon, R; Zeilchenok, A; Ytzchik, S.U.S. Patent 5, 473, 068 Dec, 5 1995.
17. A. Miyashita, S. Nakano, M. Hirano and H. Noria, *Chem. Lett.*, **1993**, 501.
18. Henri Bouas-Laurent; PHOTOCROMISM MOLECULES AND SYSTEMS, ELSEVIER Ámsterdam-Oxford-New-York. Tokio **1990**.
19. J. C. Crano and R.J. Guglielmetti; ORGANIC PHOTOCROMIC ND THERMOCHROMIC COMPOUNDS; Plenum Press, New York and London, **1998**.

20. I. Ninomiva; T. Naito. **PHOTOCHEMICAL SÍNTESIS**. ACADEMIC PRESS. **1989**. London U.K. p-17.
21. Pruti P, Gauman R, Audic, Ch. **1968**, N° 5, 22 Bulletin de la Société Chimique de France.
22. P. Udeinstein; J. Livage, *Sol Gel Optics* **1990**, 344.
23. Keum S. R; Har M. S; Kamailer; P.M. *Can J. of Chem* 1991, 69, **1940**.
24. E. Fisher, Y. Hirshberg. *J. Chem. Soc*; 78, **1952**, 2304.
25. Y. Hirshberg, *Bull. Res council Israel*, 5^a, **1956**, 188.
26. Y. Hirshberg. *J. Am. Chem. Soc*; 78, **1952**, 2304.
27. V. Mikin, **MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS**. **1994**, P-246.
28. P. Rys, R. Weber, Q. Wu. *Can, J. Chem.* **1993**, 71, p 1828.
29. Referencia 7 de la tesis de lulu
30. Dürr, H; *Photochromism*; Elsevier **1990**.
31. Gautron, R.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 8, 3190
32. Bertelson, R. C.; *Photochromism*, C.III, John Wiley & Sons Inc; **1971**.
33. Crano, J.; Guglielmetti, R., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Vol. 2, Plenum Pub., **1999**, p. 9-54
34. Smets, G.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, Ed. 13, **1975**, 2223
35. Labsky, J; Koropecy, I; Nespurek, S; Kalal, *J. Eur. Polym. Chem.*, **1981**, 309.
36. Crano, J.; Guglielmetti, R., *Organic Photochromic and Thermochromic Compound*, Vol. 1, Plenum Pub., **1999**, p. 11-73
37. Goldburt, E.; Shvartsman, F.; Fishman, S.; Krongauz, V, *Macromolecules*, **1984**, 17, 1225
38. V. A. Krongauz, E. S. Goldburt, *Macromolecules* **1981**, 14, 1382.
39. Matyjaszewski, K; Wang, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
40. Matyjaszewski, K; Xia, J. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, p 2921.
41. S.H. Chan, L.S. Lam, CH.W. Tse, K.Y. Man, W. T. Wong, A. B. Djurisic, W.K. Chan., *Macromolecules*, **2003**, 36, 5482-5490.
42. S. Karanam, H. Goossens, B. Klumperman, and P. Lemstra., *Macromolecules*, **2003**, 36, 8304-8311.