

TESIS

“ Síntesis del monómero azo 1-((4-nitrofenil) diazenil)naftalen-2-il-metacrilato) y su uso en la copolimerización con metilmetacrilato por (ATRP-GET) ”

Presentada por:

Maria de los Angeles Najera Rivera

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

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

M.C. Gladys de los Santos Villarreal

AGRADECIMIENTOS

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

Al CONACYT en la modalidad de apoyo mediante Fondos Mixtos CONACYT-Gobierno del Estado de Michoacán, por el financiamiento otorgado para el proyecto 2005-01-033 del cual se derivó este trabajo de tesis.

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

A mis asesores el Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera y la M.C. Gladys de los Santos Villarreal, les doy las gracias por permitirme trabajar con ustedes, por el seguimiento que dieron a mi trabajo, pero sobre todo por su comprensión y apoyo en los momentos más difíciles que he pasado. Doy gracias a Dios por permitirme trabajar con personas a las cuales respeto, admiro y aprecio.

A mis sinodales: Dra. Graciela Arias García, Dra. Leticia Larios López y el M.C. Pablo Acuña Vázquez, por las observaciones, sugerencias y el tiempo dedicado a la revisión de este documento.

A todas las personas que colaboraron en el análisis cromatográfico y espectroscópico durante la realización de mi trabajo de investigación: a la L.C.Q. Julieta Sánchez Salazar por su colaboración en los análisis de cromatografía de gases y espectrometría de masas, a la L.C.Q. Lourdes Guillen Cisneros por su apoyo en la caracterización por infrarrojo además de cromatografía de gases por headspace. Además, a los M.C. Pablo Acuña Vázquez, M.C. Hortensia Maldonado Textle y M.C. Silvia Torres Rincón por su ayuda en el análisis por GPC. También quisiera mencionar al M.C. José Guadalupe Telles Padilla por su apoyo en la realización de los experimentos y en la etapa de caracterización, así como también a la L.C.Q. Judith Cabello por su disponibilidad y capacitación en la caracterización por RMN.

A mis compañeras de Laboratorio Mildred, Geraldina y Marisol, por su apoyo y motivación.

A todas las personas que trabajan en el laboratorio, en especial a Aída y Lupe, por brindarme su amistad y apoyo durante la realización de mi trabajo.

A todos mis amigos y amigas en especial a Yoliria, Chayito, Celina, Caro, Joaquín, Cristina y Maria Elena. Los quiero mucho y les doy las gracias por acompañarme en todo momento.

II. ANTECEDENTES

2.1. Azo compuestos

Los compuestos que contienen en su estructura el enlace -N=N- se denominan azo compuestos, y de acuerdo a su familia química se pueden clasificar en inorgánicos, organometálicos y orgánicos². Estos últimos son de gran importancia debido a que entre ellos encontramos a los del tipo aromático llamados azobencenos que se caracterizan por absorber en la región del visible (400 a 700 nm) y por lo tanto son compuestos coloreados que van generalmente del color amarillo al rojo, motivo por el cual desde su descubrimiento a la fecha han sido utilizados como colorantes o pigmentos.

2.1.1. Obtención de azobencenos

Existen diferentes métodos para sintetizar azobencenos y sus derivados, una de los más importantes consta de dos etapas: la diazotización y la azo copulación³, y es el método por el cual se preparó el primer colorante en el año de 1875 por H. Caro y O.N. Witt.

2.1.1.1 . Etapa de diazotización

La diazotización fue descubierta por P. Griess en 1858 y consiste en hacer reaccionar al nitrito de sodio con un mineral ácido como el ácido sulfúrico para obtener una sal de diazonio como se muestra en la figura 1.

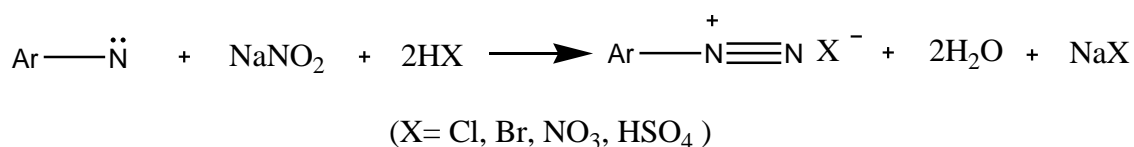


Figura 1. Reacción general de diazotización

Durante esta etapa se debe procurar tener un exceso de ácido, para lograr una diazotización total, ya que este juega un papel importante en la formación del ácido

nitroso, el cual se transforma en el ión nitrosonio que es el que reacciona directamente con la arilamina produciendo así la sal diazonio.

Otro punto a considerar es que la reacción de diazotización generalmente es exotérmica, razón por la cual se debe llevar a cabo a temperaturas inferiores a 10 °C, de otro modo la sal se puede hidrolizar a fenol, como se muestra en la figura 2.

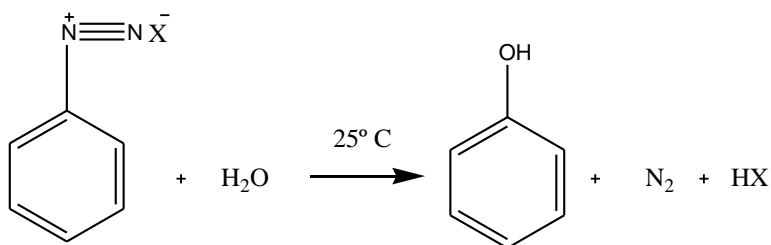


Figura 2. Hidrólisis de la sal diazonio

2.1.1.2. Etapa de copulación

A la reacción entre una sal diazonio y un fenol o una amina aromática se le llama copulación (figura 3) y es la etapa final para obtener un azobenceno. En el caso de los fenoles, esta reacción se debe realizar en medio básico y en el de las aminas en medio ácido, con el fin de activar al anillo aromático y permitir que se lleve a cabo una sustitución electrófila aromática.

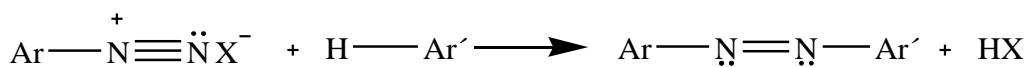


Figura 3. Reacción general de copulación

Como las sales diazonio son electrófilos débiles, el compuesto aromático debe contar con grupos fuertemente electrodonadores tales como -OH, -NR₂, -NHR o -NH₂. Por lo común, la sustitución se realiza en la posición *para* con respecto al grupo activante y en el caso de los naftoles, la posición del fenol es quien determinará el lugar en que se encontrará el grupo azo.

Uno de los pigmentos preparados por este método partiendo de la nitroanilina y el 2-naftol es el 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-ol o "Para Red" como es conocido comercialmente y cuya estructura química se muestra en la figura 4. Este azocompuesto se utiliza generalmente para teñir tela⁴ y en formulaciones de tintas de impresión⁵. Se caracteriza por tener un color rojo anaranjado brillante, ser resistente a ácidos y álcalis, además de poder prepararse en grandes cantidades debido a su bajo costo.

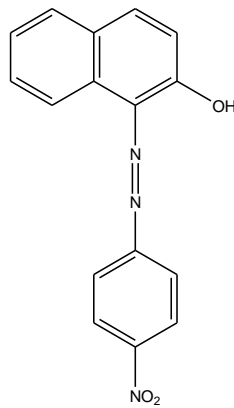


Figura 4. Estructura del pigmento "Para Red"

2.1.2. Isomerización de los compuestos del tipo azobenceno

Una de las principales características que presentan este tipo de compuestos es el isomerismo de la forma trans o "E" y la cis o "Z" como se ilustra en la figura 5, siendo la forma trans más estable termodinámicamente que la forma cis^{1,6,7}. La isomerización de cis a trans puede ocurrir térmica y/o fotoquímicamente, mientras que la isomerización de la forma estable trans a la cis puede producirse sólo fotoquímicamente. Durante este proceso la distancia entre las posiciones 4 y 4' del azobenceno trans es de 1 nm y de 0.56 nm en el caso del isómero cis, además de que el momento bipolar incrementa de 0.5 a 3.1 D en la interconversión de trans a cis.

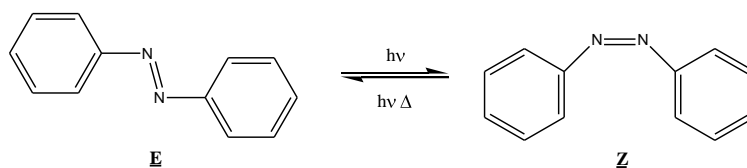


Figura 5. Isomerización de los azobencenos

El mecanismo de isomerización ha sido estudiado desde hace más de 60 años, siendo dos las rutas más aceptadas (figura 6). Primero se sugirió que los grupos azo aromáticos isomerizaban por rotación sobre el enlace $-N=N-$. Posteriormente se propuso un mecanismo alternativo en donde la isomerización ocurría con la inversión de uno o ambos átomos de nitrógeno a través de un estado de transición lineal con hibridación sp en el cual se conserva el doble enlace. Por lo general, se asume que el mecanismo de inversión está involucrado en la isomerización térmica de los grupos azo, mientras que en el caso de la isomerización fotoquímica ambos mecanismos son posibles.

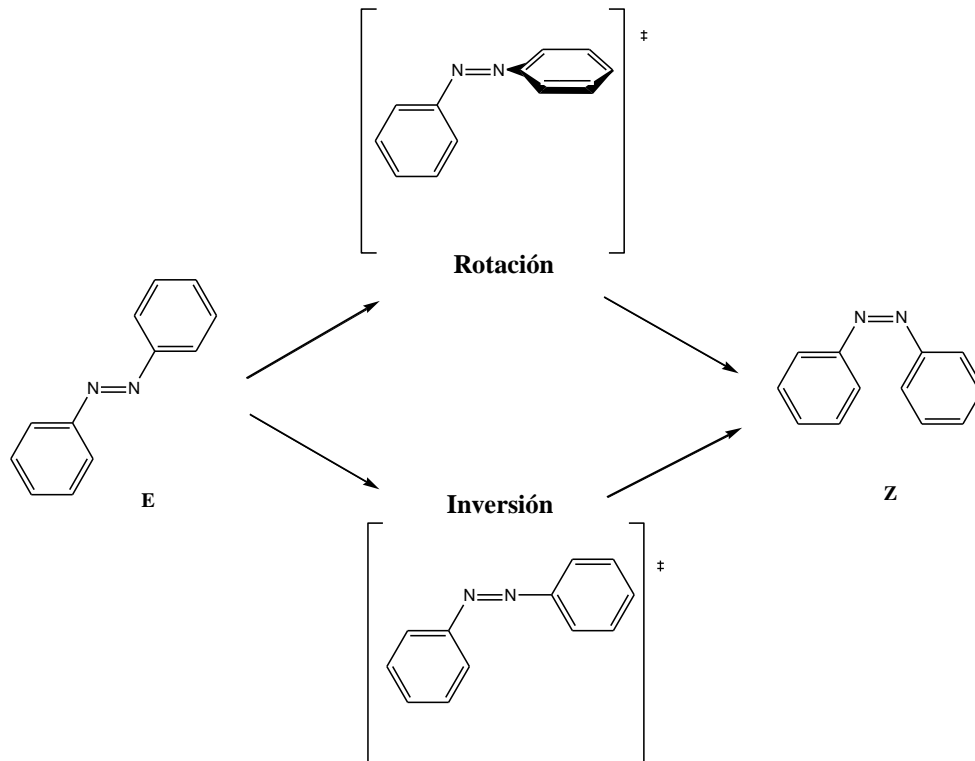


Figura 6. Mecanismos de isomerización en los azobencenos

2.1.3 Características espectrales

Las moléculas azo aromáticas se caracterizan espectroscópicamente por bandas $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ en el espectro electrónico. Las diferencias entre los isómeros cis y trans se ven

reflejadas en la λ_{\max} de estas absorbancias. Por lo tanto la isomerización de cis-trans de algunos compuestos con grupos azo puede ser monitoreada por cambios de intensidad en el espectro electrónico¹.

Rau clasifica a los compuestos azo, basándose en el orden energético relativo de sus estados (n, π^*) y (π, π^*) encontrando tres tipos: las moléculas del tipo azobenceno, los aminoazobencenos y los pseudo estilbenos⁸. Las moléculas de tipo azobenceno se caracterizan espectroscópicamente por una banda de baja intensidad $n-\pi^*$ en la región visible del espectro y una banda de alta intensidad en la ultravioleta. Con este tipo de moléculas, es posible aislar el isómero cis porque la isomerización térmica de cis a trans es relativamente lenta. Las moléculas tipo aminoazobenceno se caracterizan por presentar una cerrada proximidad entre las bandas $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$, mientras que las moléculas tipo pseudo-estilbenos tienen una banda de larga longitud de onda $\pi-\pi^*$ y la secuencia de los estados (n, π^*) y (π, π^*) son invertidos en la escala de energía, lo cual es similar a los estilbenos.

2.2 Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP)

Dentro de las polimerizaciones radicálicas controladas, la ATRP es una de las técnicas más versátiles^{9,10}, que puede ser usada para un gran número de monómeros, además de que permite sintetizar polímeros con composiciones, arquitecturas y funcionalidades definidas, teniendo al mismo tiempo la ventaja de ser más tolerante a impurezas en comparación con otras polimerizaciones controladas. Éste tipo de polimerizaciones se basan en un rápido equilibrio dinámico entre una mínima cantidad de especies en crecimiento y una gran mayoría de especies durmientes, lo que permite un lento pero continuo crecimiento de las cadenas poliméricas, así como también una concentración suficientemente baja de radicales como para minimizar las reacciones de terminación¹¹.

El nombre de ATRP se origina del paso de transferencia de átomo, que es la reacción responsable del crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas. En la figura 7, se muestra el mecanismo general de ATRP, el cual comprende la generación de radicales o especies activas por medio de un proceso redox reversible, catalizado por un complejo

con un metal de transición (M_t^n -Y/ ligante, donde Y puede ser otro ligante o el contraión). Este metal de transición se somete a un proceso de oxidación por la transferencia de un electrón al átomo de (pseudo)halógeno X, proveniente de una especie activante-desactivante R-X. Los radicales reaccionan reversiblemente con los complejos metálicos en su estado de oxidación más alto, $X-M_t^{n+1} / \text{Ligante}$ y con las especies desactivantes, para formar nuevamente la especie durmiente y el activador. Este proceso ocurre con una constante de activación (k_{act}) y otra de desactivación (k_{desac}).

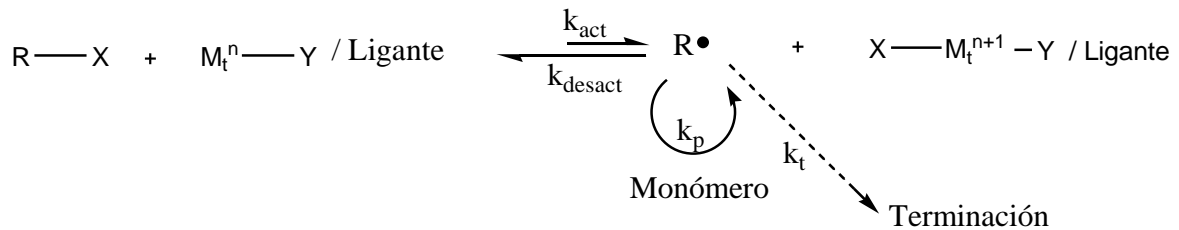


Figura 7. Esquema general del mecanismo de ATRP.

El crecimiento de las cadenas poliméricas ocurre por la adición de radicales intermedios al monómero, de forma similar a la polimerización radicalica convencional, con la constante de propagación k_p . Las reacciones de terminación (k_t), principalmente ocurren a través de recombinación y desproporción; en una ATRP controlada un mínimo porcentaje de cadenas poliméricas sufren terminación.

2.2.1 Principios básicos

Para que el proceso de polimerización radicalica por transferencia de átomo, sea considerado como una polimerización viviente tiene que cumplir con varios aspectos, los cuales se explican a continuación.

a) Velocidades de reacción

La velocidad de reacción depende directamente de la concentración de monómero y de radicales provenientes del iniciador en el medio, como se puede apreciar en la ecuación 1.

$$R_p = k_p[M][P^*] = k_p K_{eq}[M][I]_0 \times [Cu^I]/[X-Cu^{II}] \quad (1)$$

En la figura 8, se muestra una variación típica de la conversión con respecto al tiempo en coordenadas semilogarítmicas. Este comportamiento lineal indica que existe una concentración constante de las especies activas en la polimerización, lo que corresponde a una cinética de primer orden con respecto al monómero.

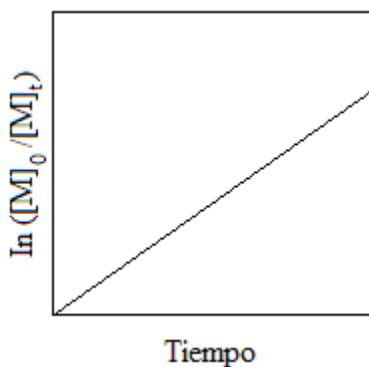


Figura 8. Representación esquemática del progreso lineal del peso molecular con respecto al tiempo en una polimerización viviente.

b) Peso molecular y polidispersidad

En una polimerización viviente típica, el peso molecular promedio del polímero puede ser calculado por la relación entre el monómero consumido y el iniciador, mientras que se mantenga una estrecha distribución en los pesos moleculares (polidispersidad = M_w/M_n entre 1.0 y 1.5). M_w representa el peso molecular en peso y M_n el peso molecular promedio en número de cadenas. En la figura 9, se muestra el comportamiento esperado para una polimerización controlada, el cual debe ser lineal indicando la presencia de un número constante de cadenas (muertas y en crecimiento). En caso de obtener pesos moleculares menores a los calculados

teóricamente, se pueden atribuir a reacciones de transferencia, mientras que pesos moleculares mayores pueden indicar ya sea una deficiente iniciación o un acoplamiento entre las cadenas.

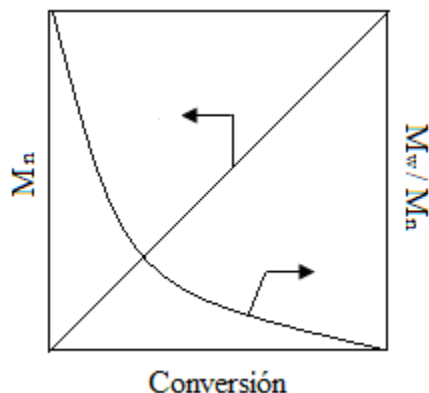


Figura 9. Representación esquemática de la evaluación del peso molecular y la polidispersidad contra la conversión en una polimerización viviente.

La distribución de pesos moleculares o polidispersidad, es una medida de la distribución del largo de las cadenas sintetizadas. En una polimerización radicalica controlada, el valor de M_w/M_n debe ser menor a 1.1, sin embargo, un valor incluso de 1.5 es aceptable^{12,13}. La polidispersidad debe disminuir con la conversión para sistemas con bajas velocidades de iniciación (como se observa en la figura 9) e incrementar cuando la contribución de las reacciones de rompimiento de cadena se vuelven significantes.

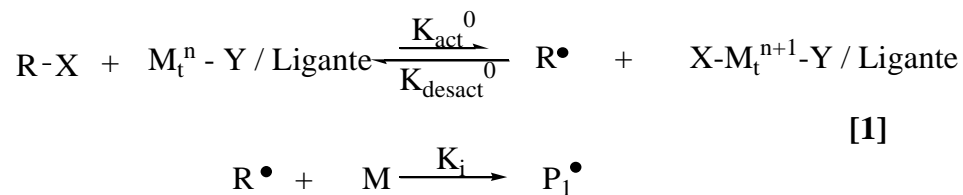
Aunado a esto, asumiendo que la contribución de las reacciones de terminación se hace insignificante debido al efecto del radical persistente¹⁴, es que se pueden tener bajas polidispersidades.

2.2.2 Mecanismo de polimerización

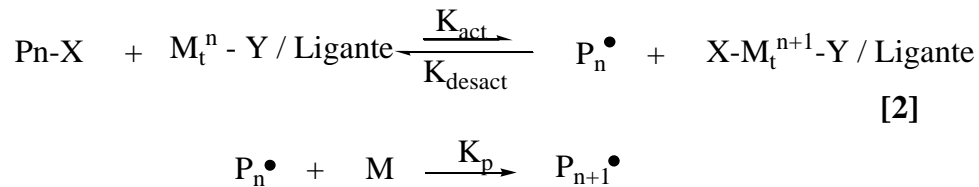
De manera similar a la polimerización radicalica clásica, en ATRP también existe una etapa de iniciación, propagación, transferencia y terminación como se muestra en la figura 10. Sin embargo, para que un proceso ATRP culmine con éxito requiere de un comportamiento diferente al de una reacción radicalica clásica. La iniciación en ATRP

debe ser rápida y cuantitativa a bajas conversiones de monómero, esta etapa consiste en generar la especie propagante (el radical), por medio de la reacción de un haluro orgánico activo y un complejo metálico [1]. En la segunda etapa (propagación), el radical libre producido en la iniciación tiene la capacidad de reaccionar con una especie insaturada (monómero) [2]. Y por último la terminación [3] que puede ocurrir por acoplamiento o desproporción, esta etapa debe evitarse y por lo regular involucra menos del 10% de todas las cadenas.

Iniciación



Propagación



Terminación

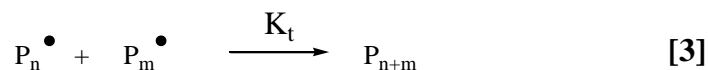


Figura 10. Mecanismo de reacción en ATRP

La velocidad de polimerización y la concentración de los radicales propagantes se establecen mediante un equilibrio entre las etapas de activación y desactivación y no en etapas sucesivas como se lleva a cabo en la radicalica clásica, en donde las velocidades de iniciación y terminación son en esencia iguales.

Como se mencionó, la iniciación debe ser rápida y cuantitativa, el valor de la constante aparente de iniciación debe ser al menos comparable con el valor de la constante aparente de propagación. Si la de iniciación es menor a la de propagación, los polímeros resultarán con pesos moleculares experimentales mayores a los esperados teóricamente y con altos índices de polidispersidad.

Las cadenas de polímero inician la propagación a medida que se adicionan moléculas de monómero en el extremo de la cadena en crecimiento. Para obtener polímeros bien definidos con polidispersidades bajas, es importante desactivar rápidamente las cadenas en crecimiento para formar especies durmientes. La terminación puede ocurrir por combinación o desproporción y se vuelve más significativa al inicio de la polimerización.

ATRP es un proceso complejo que se basa en varias reacciones elementales y el éxito en su desempeño depende de controlar de manera adecuada todos los parámetros involucrados en el sistema.

2.2.3 Componentes del sistema ATRP

Como se pudo observar anteriormente, ATRP es un sistema multicomponente, cuyo éxito está basado principalmente en el uso de un catalizador apropiado (compuesto por un metal de transición y un ligante), además de la elección de un iniciador con una estructura adecuada y la consideración de algunas otras variables importantes como la temperatura, el disolvente, concentración de los reactivos y tiempo de reacción. Si se cumple con todo lo anterior, es posible observar como resultado un incremento gradual del peso molecular con la conversión y bajas polidispersidades. Además, se puede obtener un control sobre la topología de las cadenas, la composición de los copolímeros sintetizados por esta vía (bloques, gradientes, ramificados, azar) y de la funcionalidad final de las cadenas preparadas a partir de un gran número de monómeros.

2.2.3.1 Monómeros

Existe una gran variedad de monómeros que pueden ser polimerizados usando ATRP, entre ellos se encuentran los estirenos¹⁵, metacrilatos¹⁶, metacrilamidas¹⁷ y acrilonitrilo¹⁸, etc. los cuales contienen sustituyentes que pueden estabilizar los radicales propagantes. Bajo las mismas condiciones y utilizando el mismo catalizador, cada monómero tiene su propia constante de equilibrio de transferencia de átomo de las especies activas y durmientes

($K_{eq} = k_{act}/k_{desac}$) quien es la que determina la velocidad de polimerización.

Como se menciona anteriormente muchos son los monómeros reportados para la técnica de ATRP, sin embargo este documento se enfoca a los del tipo metacrilato (MMA) y a otra interesante clase de monómeros en la que se cuenta con grupos azo en su estructura, ya que son los de interés para la investigación.

2.2.3.1.1 Metil metacrilato

La polimerización radicalica por transferencia de átomo del monómero metil metacrilato (figura 11), se ha llevado a cabo con sistemas catalíticos, basados en rutenio¹⁹ cobre²⁰, níquel²¹, fierro²², paladio²³ y rodio²⁴. La facilidad para polimerizar este monómero por ATRP se debe a la relativa facilidad de activación de las especies durmientes y los altos valores de las constantes de equilibrio.

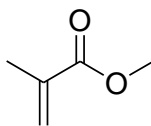


Figura 11. Estructura química del Metil metacrilato

La gran mayoría de las polimerizaciones de MMA por ATRP se llevan a cabo en solución a temperaturas entre 70 y 90 °C. La presencia de disolventes es necesaria para mantener en fase homogénea el polímero generado, además de que las polimerizaciones

en solución ayudan a mantener la concentración de los radicales propagantes relativamente baja.

2.2.3.1.2 Monómeros del tipo azo compuesto

Son pocos los reportes que existen sobre el empleo de la técnica ATRP, para la síntesis de estos monómeros, la mayoría de dichas investigaciones van dirigidas a la obtención de copolímeros y pocas a los homopolímeros, por ejemplo Najun Li y colaboradores²⁵, en el año 2007 realizaron la homopolimerización de monómeros del tipo azobenceno, con grupos acrilatos cuya estructura química se muestra en la figura 12.

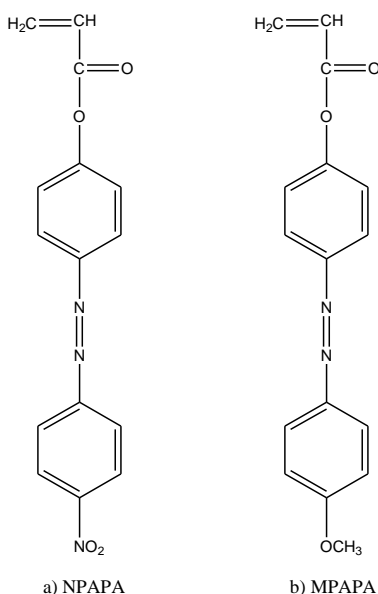


Figura 12. Estructuras químicas de monómeros azobencénicos con funcionalidades acrílicas. a) 4-(4-nitrofenil-diazenil) fenil acrilato; b) 4-(4-metoxifenil-diazenil) fenil acrilato

Estos autores emplearon como sistema catalítico a la sal de CuBr y PMDETA, etil-2-bromoisobutirato como iniciador, ciclohexanona como disolvente a 80 °C. Los resultados obtenidos revelan una polimerización controlada, dado el incremento lineal del Ln ($[M]_0/[M]$) contra el tiempo, como se puede observar en la Figura 13. Con respecto a las polidispersidades, se obtuvieron valores menores a 1.3.

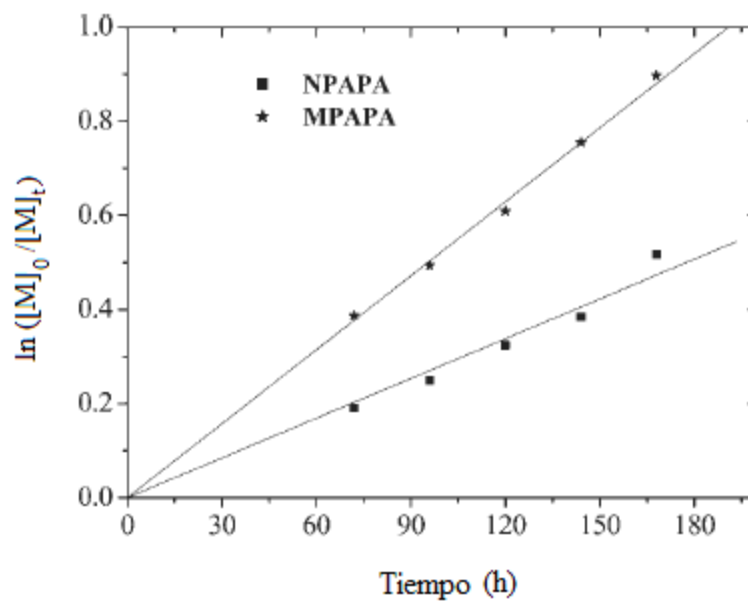


Figura 13. Comportamiento lineal de la polimerización radicalica por transferencia de átomo de NPAPA y MPAPA

2.2.4 Iniciadores

El iniciador juega un papel importante en esta clase de polimerización, ya que determina la cantidad de cadenas en crecimiento. Los iniciadores más comunes son del tipo haluro de alquilo (RX), en donde el grupo haluro X (Cl o Br), debe migrar de manera rápida y selectiva de la cadena en crecimiento al complejo metálico para así obtener polidispersidades estrechas. Al decir que el proceso de iniciación fue eficiente, se refiere a que todas las moléculas de monómero tuvieron la posibilidad de iniciar su crecimiento al mismo tiempo. Bajo condiciones adecuadas de reacción, se pueden obtener cadenas con peso molecular homogéneo.

Existe una gran variedad de iniciadores utilizados en ATRP, entre los que podemos encontrar: alcanos halogenados¹⁵ (incluyendo a los polihalogenados como el CHCl_3 o CH_2Cl), haluros bencílicos²⁶, α -haloésteres²⁷, α -halocetonas²⁰, α -halonitrilos²⁸ y haluros de sulfonilo, entre otros. En la Figura 14 se muestran las estructuras químicas de algunos de los iniciadores mencionados.

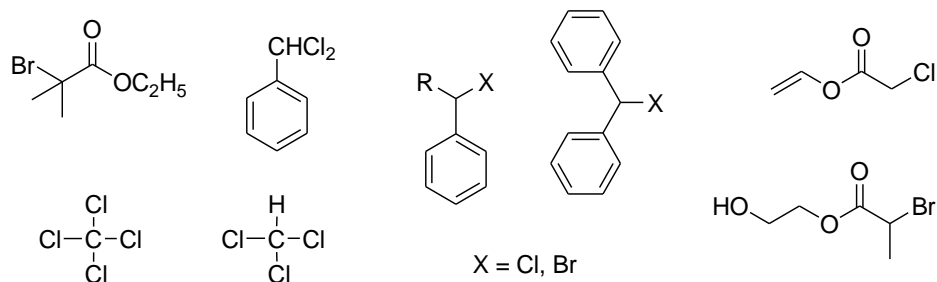


Figura 14. Iniciadores comunes para ATRP

La mayoría de estos iniciadores pueden utilizarse para polimerizar al MMA, en el caso de monómeros con grupos azo, se han reportado que el etil-2-bromoisobutirato²⁵ y el bromuro de 2-bromoisobutiril dan buenos resultados.

Hay dos parámetros importantes que se deben considerar para que la etapa de iniciación sea eficiente en ATRP, los cuales son:

- a) La iniciación debe ser rápida en comparación con la propagación.
- b) La probabilidad de que ocurran reacciones laterales debe minimizarse.

Por tal motivo, existen algunas generalidades que deben ser tomadas en cuenta al momento de seleccionar un iniciador:

1. El orden de estabilidad de los grupos sustituyentes en el iniciador van aproximadamente de la siguiente manera: $CN > C(O)R > Ph > C(O)OR > Cl > CH_3$. La presencia de múltiples grupos funcionales puede incrementar la actividad del haluro de alquilo como en el caso del CCl_4 . Los haluros terciarios son mejores iniciadores que los secundarios y a su vez estos mejores que los primarios.
2. El orden general de la fuerza de enlace en los haluros de alquilo es $R-Cl > R-Br > R-I$. Por tal motivo, los cloruros de alquilo parecen ser los iniciadores menos eficientes mientras que los yoduros de alquilo, resultan ser los más eficaces. Sin embargo estos últimos requieren precauciones especiales, ya que son sensibles a la luz y pueden formar complejos con el metal de transición.

3. Una iniciación eficiente en ATRP depende fuertemente de la adecuada selección del catalizador. En algunas ocasiones, un sistema funciona mejor con un metal que con otro, esto debido por lo regular al potencial de oxidación del metal empleado.
4. La manera y orden de adición de los reactivos puede ser crucial. En algunas ocasiones, el iniciador debe agregarse lentamente para generar de manera instantánea una baja concentración de radicales y reducir la velocidad de la reacción de terminación.

2.2.5 Catalizadores

Probablemente, el catalizador es el componente mas importante para el proceso ATRP, ya que es la clave para determinar la posición del átomo que se trasfiere y la dinámica de dicho intercambio entre las especies durmientes y activas. Para que un metal de transición sea utilizado como catalizador debe cumplir con los siguientes requisitos:

1. El metal debe tener al menos dos estados de oxidación disponibles y separados por un electrón.
2. El centro metálico debe tener una cierta afinidad por el halógeno.
3. La esfera de coordinación alrededor del metal debe expandirse en la oxidación para que se acomode al átomo de pseudo (halógeno).
4. El ligante debe complejar al metal de manera relativamente fuerte.
5. Eventualmente, la dinámica del equilibrio debe poder ser manejada en función del sistema empleado. Para diferenciar ATRP de un sistema convencional de polimerización iniciada vía redox e inducir un proceso controlado, el metal de transición oxidado debe desactivar rápidamente las especies propagantes en el polímero para formar la especie durmiente.

Se han reportado una gran variedad de sistemas catalíticos para ATRP, los cuales se basan en metales de transición como Cu^{29, 30}, Ru¹⁸, Fe²², Ni³¹ y Rh³² entre otros. Sin embargo el Cu ha sido de los más empleados, debido a su bajo costo y fácil manejo, razón por la cual se dará una breve descripción de los sistemas catalíticos basados en dicho metal.

La mayoría de las publicaciones de ATRP, emplean sistemas catalíticos basados en cobre, el primero de ellos fue reportado en el año de 1995¹⁵, en donde se lograron polimerizaciones controladas de Metil metacrilato, Metilacrilato así como Acrilonitrilo con un incremento lineal del peso molecular con la conversión.

Entre los ligantes más comunes para el cobre, encontramos a los polidentados como la fenantrolina y sus derivados³², las piridinas³³ y piridinimas sustituidas³⁴. Algunas aminas alifáticas lineales o ramificadas también han sido utilizadas, ya que reducen en gran medida el costo del sistema catalítico, además de proveer una buena polimerización controlada.

2.2.3.4 Ligantes

Su función principal es la de solubilizar la sal del metal de transición en el medio orgánico y ajustar el potencial redox y la halogenofilicidad del centro metálico formando un complejo que posee la reactividad apropiada para la transferencia del átomo. El ligante debe complejar fuertemente al metal de transición y permitir la expansión de la esfera de coordinación. Los ligantes que en su estructura contienen átomos de nitrógeno han sido muy utilizados en los sistemas catalíticos para ATRP con cobre y hierro con metales.

2.2.3.4 Ligantes nitrogenados

Existen varios tipos de ligantes, entre los cuales destacan los ligantes nitrogenados que proveen el ambiente químico necesario para lograr una mejor homogenización del medio de reacción.

Entre los ligantes a base de nitrógeno más utilizados destacan el HMTETA, PMDETA, Me₆TREN (figura 15) además del Bipy y sus derivados³⁶, todos ellos reportados para monómeros como el estireno, metacrilato y metil metacrilato⁹. Como resultado, es posible obtener buena linealidad en las graficas de PM vs conversión, así como también polidispersidades estrechas.

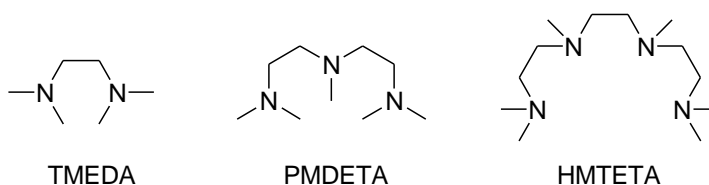


Figura 15. Ligantes nitrogenados comunes para polimerizaciones ATRP basadas en cobre

Es importante tomar en cuenta que en algunas ocasiones, los ligantes pueden participar en reacciones secundarias cuando se utilizan concentraciones altas del sistema catalítico, por tal motivo, es muy importante ajustar las condiciones de reacción de tal manera que se reduzcan al mínimo los productos no deseados.

2.2.3.5 Disolventes y temperatura

ATRP puede realizarse en masa, en solución o en un sistema heterogéneo (emulsión o suspensión). Dentro de los disolventes mas comunes para la mayoría de los monómeros destacan: benceno, tolueno, anisol, difenil éter, acetato de etilo, acetona, dimetilformamida (DMF), etilen carbonato, alcoholes, agua y dióxido de carbono, entre otros⁹. El disolvente en algunas ocasiones es necesario, especialmente cuando el polímero generado es insoluble en su monómero (como por ejemplo el poliacrilonitrilo). Existen varios factores que determinan la selección del disolvente a utilizar, entre ellos destaca la facultad del disolvente a minimizar las reacciones de transferencia de cadena. Además, las posibles interacciones químicas entre el disolvente y el sistema catalítico

también deben ser consideradas. La posibilidad de que la estructura del catalizador puede cambiar en función del solvente utilizado debe tomarse en cuenta.

Al aumentar la temperatura, la velocidad de polimerización se incrementa, como resultado del incremento de la constante de velocidad de los radicales propagantes y a la constante de equilibrio de la transferencia de átomo. También a temperatura elevada, las reacciones secundarias se vuelven más probables.

Con respecto al catalizador, este aumenta su solubilidad en el medio a temperaturas altas, aunque puede ocurrir la descomposición del mismo. La temperatura óptima depende principalmente del monómero, el catalizador y el peso molecular deseado en el polímero.

2.2.4 Preparación de azopolímeros por ATRP

Como se mencionó anteriormente, la técnica de ATRP puede ser empleada para obtener una gran variedad de materiales⁹ (ver figura 16).

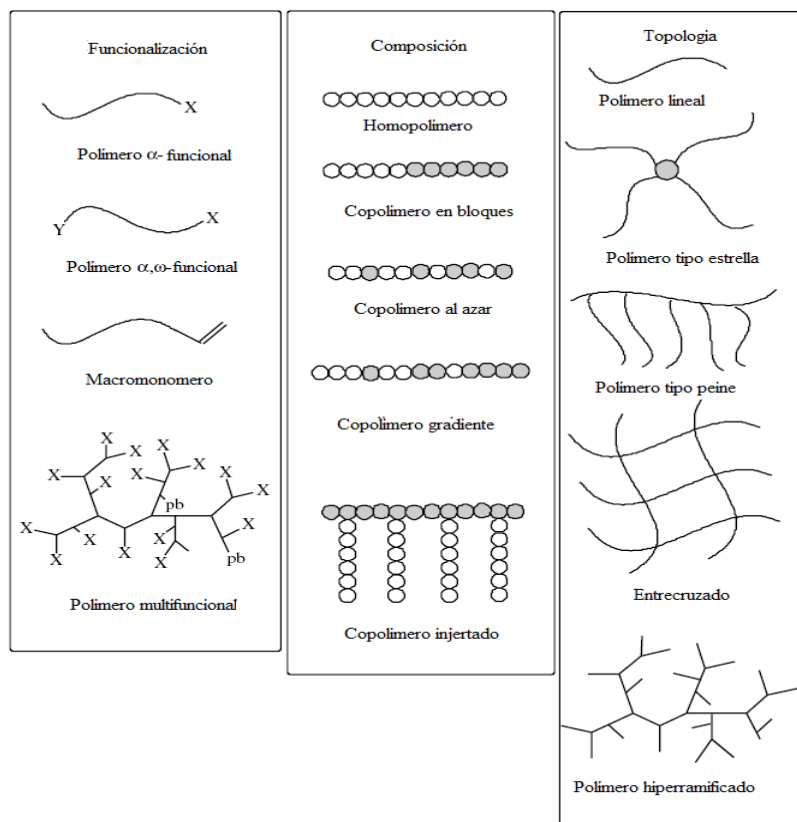


Figura 16. Esquema de los diferentes materiales obtenidos por ATRP

ATRP, ha sido empleada recientemente para la obtención de polímeros que contienen moléculas del tipo azo en su estructura (azopolímeros)²⁵. La razón por lo que estos materiales han desarrollado un gran interés en diferentes campos se debe principalmente a las propiedades especiales que presentan y que están relacionadas con la fotoisomerización reversible entre los isómeros trans y cis de la molécula (descrita en la sección 2.1). Dichos materiales pueden contener al azocompuesto disperso en una matriz polimérica o unido covalentemente a la cadena del polímero.

Los azopolímeros son polímeros que contienen en su estructura el grupo $-N=N-$ (azo), y de acuerdo a la posición en que este grupo se encuentre se pueden clasificar en azopolímeros de cadena principal y de cadena lateral (figura 17). Además, dependiendo de las funcionalidades de la cadena a las que estos grupos están unidos, los podemos encontrar en polímeros tales como poliésteres, poliamidas, poliureas, policarbonatos, polisilanos, etc.⁸.

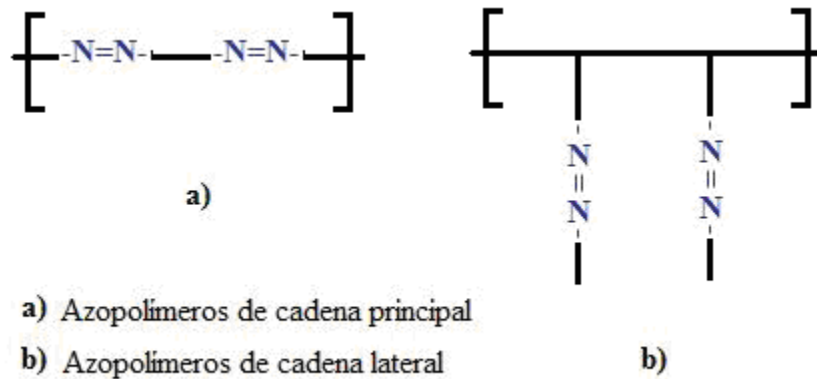


Figura 17. Esquema general que muestra los tipos de azopolímeros

2.2.4.1 Aplicaciones de los azopolímeros

Los azopolímeros pueden comportarse como cristales líquidos ^{39, 40,42} tener propiedades de óptica no lineal ⁴¹, mostrar dicroísmo inducido por luz y birrefringencia. De todas ellas las dos primeras, son las que han adquirido mayor importancia.

2.2.4.2 Cristales líquidos a partir de azopolímeros

La cristalinidad líquida es una propiedad conocida de algunos azopolímeros, generalmente requiere de grupos mesogénicos rígidos, además de una suficiente libertad conformacional para permitir que los grupos mesogénicos formen dominios organizados. Los grupos azo aromáticos pueden ser usados para proveer estas unidades mesogénicas.

Los polímeros con propiedades de cristales líquidos, pueden ser preparados por dos caminos. En uno de ellos, el grupo azo puede ser enlazado a la cadena polimérica a través de algún grupo conector flexible para dar polímeros líquido-cristalinos de cadena principal. La cadena polimérica puede ser un simple hidrocarburo, un éster, amida, etc. El otro método consiste en introducir a los grupos azo aromáticos en la cadena polimérica con algunos espaciadores flexibles, formados de unidades metilénicas por ejemplo que se

colocan entre las unidades mesogénicas, de tal manera que se puedan obtener polímeros de cadena principal con propiedades de cristales líquidos. De acuerdo a la literatura ⁸, los más comunes son del tipo poliéster. En la figura 18, se muestran algunos ejemplos de ambos polímeros. También es posible preparar materiales en los que se combinan ambos tipos de polímeros ⁴³.

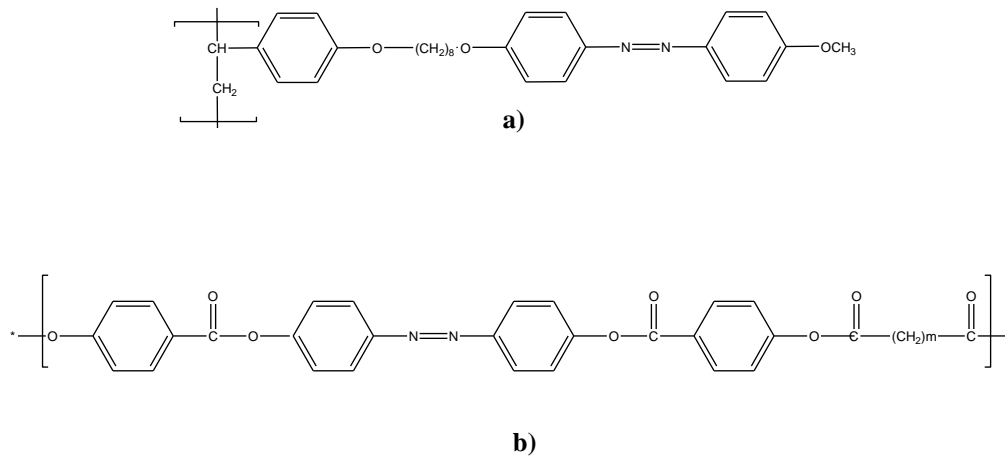


Figura 18. Ejemplos de polímeros CL

. a) Polímero CL de cadena lateral, b) Polímero CL de cadena principal.

2.2.4.3 Propiedades de óptica no-lineal

Una importante variedad de dispositivos prácticos, incluyendo moduladores e intercambiadores de frecuencia óptica, pueden ser fabricados a partir de materiales que exhiben propiedades de óptica no-lineal de segundo orden ⁸.

Los materiales poliméricos de óptica no-lineal, pueden ser subdivididos dentro de dos categorías en función del grupo cromóforo óptico no-lineal, es decir, si éste está enlazado covalentemente al polímero o si está disuelto en la matriz polimérica.

Existe una gran variedad de polímeros que presentan esta propiedad, y cuya cadena principal, puede ser del tipo poliéster, poliácridatos, polifosfacenos, polisilanos, etc. En la figura 19, se muestran dos ejemplos de dichos polímeros ⁴⁴.

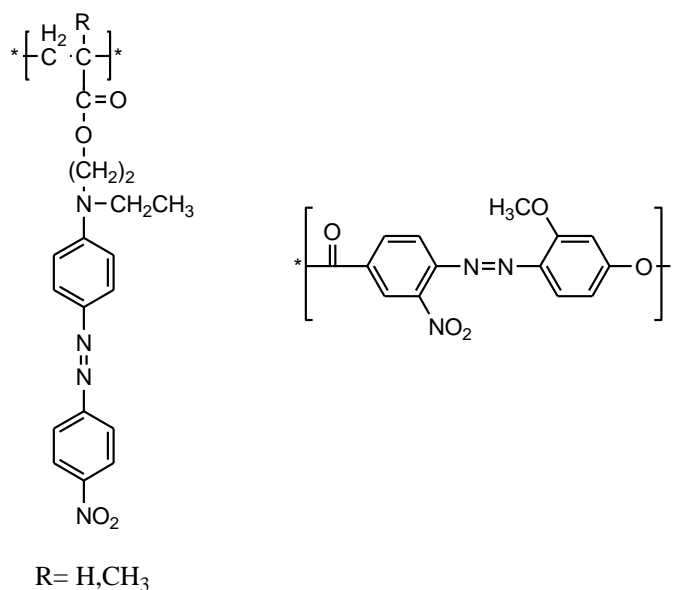


Figura 19. Ejemplos de azopolímeros con propiedades de óptica no-lineal

En la literatura se puede encontrar que existen azopolímeros que presentan alguna de las propiedades mencionadas y que han sido obtenidos por ATRP, encontrando que la gran mayoría de estos son copolímeros y otra pequeña parte homopolímeros.

2.3 Copolímeros al azar

Un copolímero al azar, esta compuesto por dos tipos de monómeros, que se encuentran en forma aleatoria en su estructura y que mejoran las propiedades del mismo. En ATRP, se han obtenidos copolímeros de metil metacrilato con estireno⁴⁵, butil acrilato⁴⁶, metacrilato de glicidilo, entre otros.

2.4 Relaciones de reactividad

Las relaciones de reactividad (definida por las ecuaciones 2 y 3) son importantes por varias razones. La primera de ella, es para determinar la composición del copolímero y su microestructura para cualquier mezcla inicial; segundo, para clasificar las reactividades relativas de varios monómeros a través de macroradicales y por último para poder

entender cuestiones relacionadas con la velocidad de copolimerización, pesos moleculares y distribución de pesos moleculares.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (3)$$

Los métodos desarrollados para determinar las relaciones de reactividad se basan en la ecuación de copolimerización (ecuación 4) tanto en su forma diferencial como integrada

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])} \quad (4)$$

Para poder aplicar esta ecuación se requieren de los siguientes datos:

- La composición de alimentación del comonomero (M_1/M_2)
- La composición del copolímero obtenido (m_1/m_2)
- El valor de conversión

Las copolimerizaciones pueden presentar diferentes tipos de comportamiento, dependiendo del producto de las relaciones de reactividad. Los cuales pueden ser uno, menor que uno o mayor que uno.

Métodos para determinar las relaciones de reactividad

Hay una gran variedad de métodos utilizados⁴⁷ para obtener las relaciones de reactividad de los comonómeros, a continuación se mencionan algunos de ellos:

- Método de Finemann-Ross (FR)
- Método de Finemann-Ross Invertido (IFR)
- Método de Mayo -Lewis (ML)
- Método de Kelen- Tudos (KT)
- Método de Kelen- Tudos Estendido (EKT)
- Método de Joshi - Joshi (JJ)
- Método de Mao - Método de Tidwell - Mortimer (TM)
- Método Volker Jaacks (VJ)

Todos ellos se basan en la linearización de la ecuación 4, teniendo como principales insumos los datos de composición en la alimentación y composición en el producto, principalmente las copolimerizaciones se realizan a bajas conversiones (Mayo-Lewis⁴⁸, Finemann-Ross⁴⁹, Kelen-Tudos⁵⁰ y Finemann-Ross invertido), otros métodos consideran una conversión elevada (alrededor de 50% de conversión y se aplica en los métodos de Kelen-Tudos expedido⁵¹, Mao-Huglin⁵², Tidwell-Mortimer⁵³). A diferencia de los anteriores, el método Volker Jaacks⁵⁴ propuesto en el año de 1972 consiste en relizar un par de experimentos en donde, para calcular la relación de reactividad r_1 se usa un exceso de uno de los monómeros (M_1) a un tiempo lo suficientemente largo, tomando muestras por intervalo de tiempo preestablecido, la cantidad de ellas debe ser lo suficientemente grande que garantice su validez estadística en este caso la copolimerización contiene un pequeño contenido del otro monómero (M_2). Así las cadenas en la etapa de propagación crecen casi exclusivamente por adición a los radicales con una unidad terminal M_1 (P_1^*).

Una de las relaciones de reactividad se calcula a partir de la conversión del monómero por medio de una ecuación integrada simple, la cual es válida a altas conversiones. La otra relación de reactividad es calculada de la misma manera, pero con un exceso del otro monómero (M_2).

La determinación de las relaciones de reactividad ($r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$) por el método de Volker-Jaacks aparentemente es más sencillo que otros métodos ya que por el método de Mayo-Lewis, como en muchos otros hay una complicación debido que por el método de determinación existe una competencia entre los dos monómeros M1 y M2 que toman lugar simultáneamente en los dos diferentes tipos de centros activos P1* y P2*. Este problema se puede simplificar, si la copolimerización se lleva a cabo solo con un tipo de centro activo a un tiempo, por ejemplo solo P1*. En este caso partiríamos con solo dos de las cuatro constantes de velocidad, con k_{11} y k_{12} .

2.5 Modalidad ATRP- GET

El control que provee ATRP sobre la topología, microestructura y funcionalidad del polímero, ha permitido que esta técnica sea utilizada a nivel industrial para la obtención de una gran variedad de polímeros⁹. Sin embargo el proceso cuenta con varias limitaciones entre las que se encuentran¹⁰:

- 1) Para poder realizar la polimerización, se requiere de procedimientos especiales para remover todo el oxígeno y especies oxidantes ya que en estos sistemas se emplean catalizadores altamente activos.
- 2) Se requiere de métodos de purificación de solventes y monómeros, especialmente los metales de transición que se encuentran en estados de oxidación en su nivel más bajo y ordinariamente inestables en atmósfera normal
- 3) Muchos de los metales de transición utilizados en esta técnica (por ejemplo los complejos de Cu) son considerados tóxicos, por lo que el uso de grandes cantidades del metal y que luego son recuperadas al término de cada proceso, puede dar lugar a graves problemas ambientales.

Por tal motivo, se han desarrollado diferentes sistemas de iniciación para ATRP los cuales son atractivos desde el punto de vista económico y ambiental. La mayoría de ellos se basan en el empleo de agentes reductores con el fin de poder manipular las sales de cobre II estables a atmosfera normal. Y generar las especies activas por medio de una reducción con una especie activa. Entre las técnicas utilizadas con este fin se encuentra la GET (generación por transferencia de electrones), la cual ha sido utilizada para monómeros como metil metacrilato, metil acrilatos y estirenos⁵⁵. El proceso ATRP-GET, presenta ventajas tales como la fácil preparación, almacenaje y manejo del catalizador, además de un mejor control sobre la polimerización y la síntesis de copolímeros en bloques.

El principio básico de la ATRP-GET , consiste en la producción del catalizador activo de Cu^(I) por la reducción in-situ de un complejo de Cu^(II) con ácido ascórbico⁵⁵ ó 2-etilhexanoato de estaño (II)⁵⁶. La figura 20 muestra el mecanismo propuesto para el proceso de generación por transferencia de electrones (GET) en ATRP.

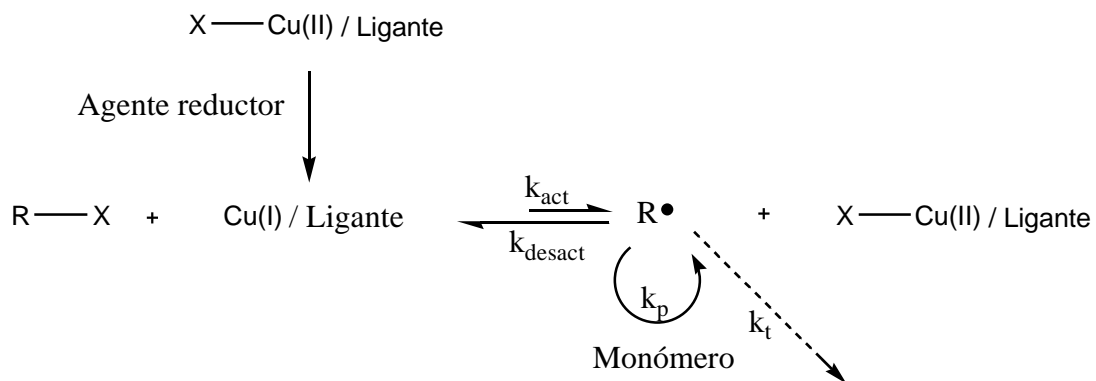


Figura 20. Esquema representativo del sistema GET

IV. HIPÓTESIS

“Es posible obtener un grupo de pigmentos orgánicos modificados con un grupo metacriloxilo derivados del 1-(2-(4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-ol. Estos compuestos tendrán la reactividad adecuada para ser utilizados en reacciones de copolimerización con metilmetacrilato por medio de la polimerización radicalica por transferencia de átomo en donde las especies activas son generadas por reducción (transferencia de electrones) en solventes orgánicos”

V. OBJETIVO

Sintetizar copolímeros al azar a partir de un monómero coloreado del tipo azo compuesto funcionalizado y un monómero acrílico convencional por la técnica de polimerización radicalica controlada ATRP en disolución en donde la especie activa es generada por transferencia de electrones, en medios orgánicos. Estos materiales podrán ser utilizados para preparar recubrimientos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener pigmentos del tipo azo que tengan un grupo metacriloxilo que pueda ser copolimerizado con monómeros acrílicos por algún método de polimerización.
- Encontrar las condiciones de homopolimerización de metilmetacrilato bajo condiciones de ATRP generada por transferencia de electrones empleando estaño II, para ser empleada como modelo en reacciones de copolimerización.
- Realizar reacciones de copolimerización de monómeros azo con metilmetacrilato mediante ATRP generada por transferencia de electrones empleando estaño II.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

De acuerdo al objetivo principal planteado, este trabajo de investigación se centra en la preparación de materiales poliméricos coloreados en donde las moléculas responsables de impartir color y otorgar propiedades especiales a los materiales, son estructuras del tipo azo derivadas del 1-(2-(4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-ol. Por tal motivo, en esta sección se discuten los principales resultados relacionados a la síntesis y caracterización de los monómeros, así como también su posterior copolimerización con un monómero acrílico empleando la técnica de polimerización controlada conocida como ATRP.

7.1. Síntesis de monómeros del tipo azo compuesto

La etapa experimental inició con la síntesis de tres monómeros derivados del el 1-(2-(4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-ol coloreados, cuyas estructuras se muestran en la siguiente figura.

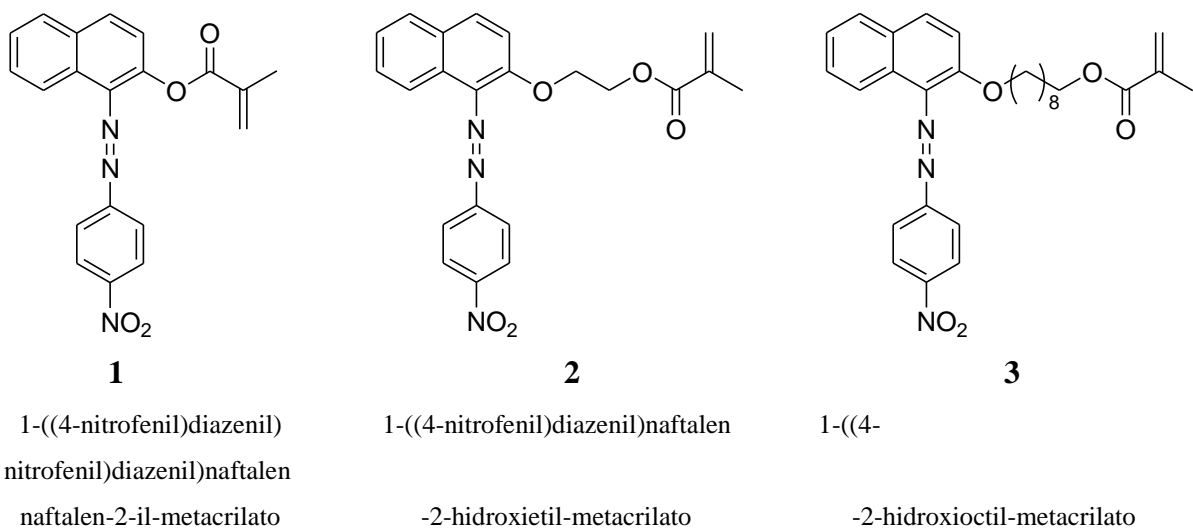


Figura 22. Estructura química de los monómeros del tipo azo sintetizados

Como puede observarse, todos ellos contienen además de la función azo derivada de un compuesto aromático, un grupo nitro electroatractor y una porción acrílica que será la encargada de permitir la copolimerización con otro monómero para la preparación de los materiales coloreados.

7.1.1. Síntesis del 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il-metacrilato (1)

Para simplificar la lectura, el compuesto 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il-metacrilato será nombrado subsecuentemente como el monómero azo 1.

Como se menciona anteriormente para la preparación del monómero azo 1 se pensó en la funcionalización con una fracción acrílica del Pigmento Orgánico Rojo 4, conocido en la literatura como “Para Red”, disponible comercialmente y ampliamente utilizado para impartir color en una gran diversidad de materiales.

La ruta sintética que llevó a la preparación del monómero azo 1, se muestra a continuación:

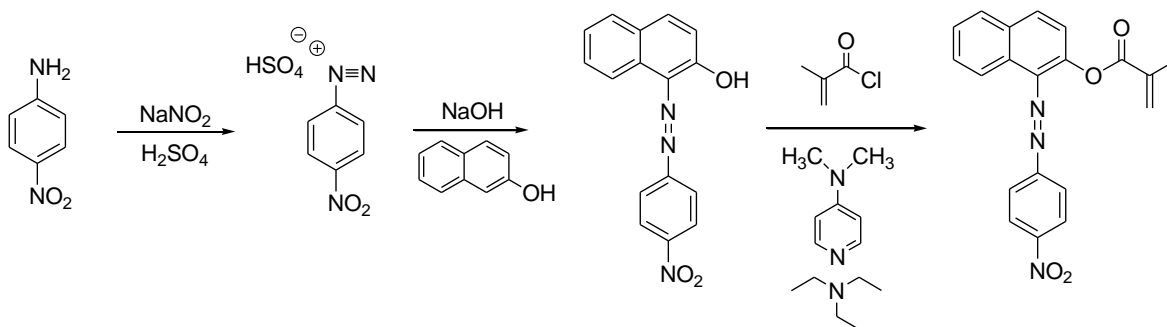


Figura 23. Ruta sintética para la preparación del monómero azo 1

Tal como se describió en la sección de antecedentes para sintetizar los azo compuestos es necesario obtener la sal de diazonio RN₂⁺, que para este caso se produjo a partir de la 4-nitro anilina, con ácido nitroso seguido por la posterior protonación del azo compuesto como se muestra en la figura 24.

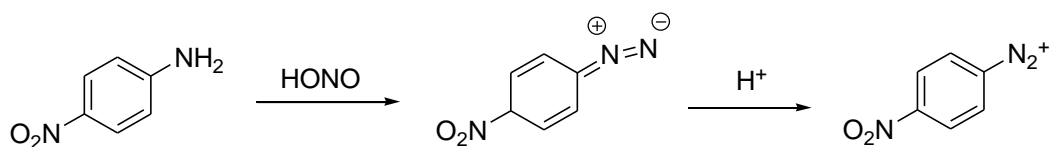


Figura 24. Preparación de la sal de diazonio a partir de la 4-nitroanilina

Para el caso de las aminas aromáticas, dada la posibilidad de la deslocalización de electrones en los posibles híbridos de resonancia de la molécula y que conlleva a la estabilización de las especies, la reacción por lo general sucede sin mayores complicaciones. Además, la presencia de grupos sustituyentes tales como: halógeno, nitro, alquilo, aldehído, sulfónico y algunos otros, prácticamente no interfiere. En este caso, el ácido nitroso se obtiene a partir del empleo de NaNO_2 en la reacción para dar lugar a la formación del isómero que lleva a la sal de diazonio luego del tratamiento con ácido como fuente de protones. Sin importar de qué manera se obtiene la sal de diazonio, regularmente es muy inestable como para ser aislada para su posterior utilización, dando lugar rápidamente a productos de descomposición. Por tal motivo, se usa sin aislarse ni purificarse, simplemente añadiendo el siguiente reactivo que llevará a la preparación del azo compuesto.

Las sales de diazonio aromáticas normalmente pueden acoplarse con sustratos activos tales como aminas y fenoles⁵⁷. Debido al efecto electrónico y al tamaño de las especies, la sustitución generalmente se lleva a cabo en la posición *para* al grupo activante, sin embargo, como sucede en la molécula del naftol, cuando esta posición se encuentra bloqueada, la sustitución se realiza sobre la posición *orto*.

El pH de la solución es importante, cuando la sal de diazonio reacciona con fenoles, el pH debe ser ligeramente básico, motivo por el cual la formación del azo compuesto se lleva a cabo en presencia de NaOH . De esta manera, el naftol puede convertirse en ión naftóxido, el cual es una especie más reactiva que permite la obtención del producto con mayor rapidez y eficacia.

De la primera etapa de la preparación del monómero azo 1, se aisló un sólido de color rojo intenso con un 94 % de rendimiento de reacción. El producto fue caracterizado como 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-ol ("Para Red") luego de su análisis por las técnicas espectroscópicas ^1H y ^{13}C RMN además de IR.

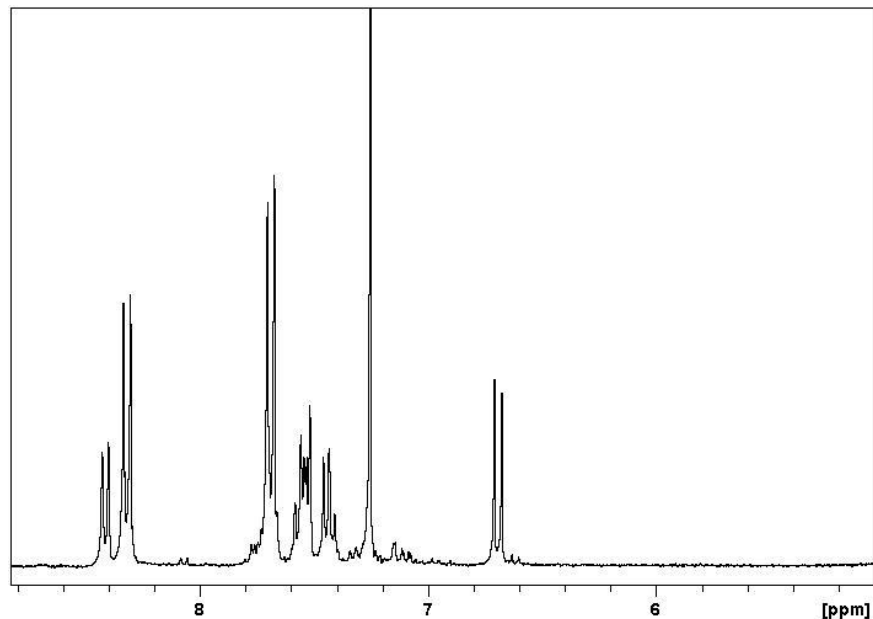


Figura 25. Espectro de ^1H RMN del 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-ol

En la figura 25 se muestra el espectro de ^1H RMN del pigmento para red en el cual se observan únicamente señales en la región correspondiente a los protones aromáticos. En él se puede apreciar la presencia de los dobletes característicos para un sistema *para*, en esta molécula ubicados en 7.75 ppm para los hidrógenos vecinos al grupo azo y en 8.30 ppm para los hidrógenos vecinos al grupo nitro provenientes de la *p*-nitroanilina. El resto de las señales observadas en 6.75, 7.50, 7.6 y 8.45 ppm pertenecen a los hidrógenos que forman parte de la porción del naftol.

El análisis del espectro de ^{13}C RMN de la figura 26, muestra las señales de todos los átomos de carbono de la molécula, ubicadas todas en la región de los aromáticos y en donde se distinguen intensidades variables en función del grado de sustitución del átomo de carbono.

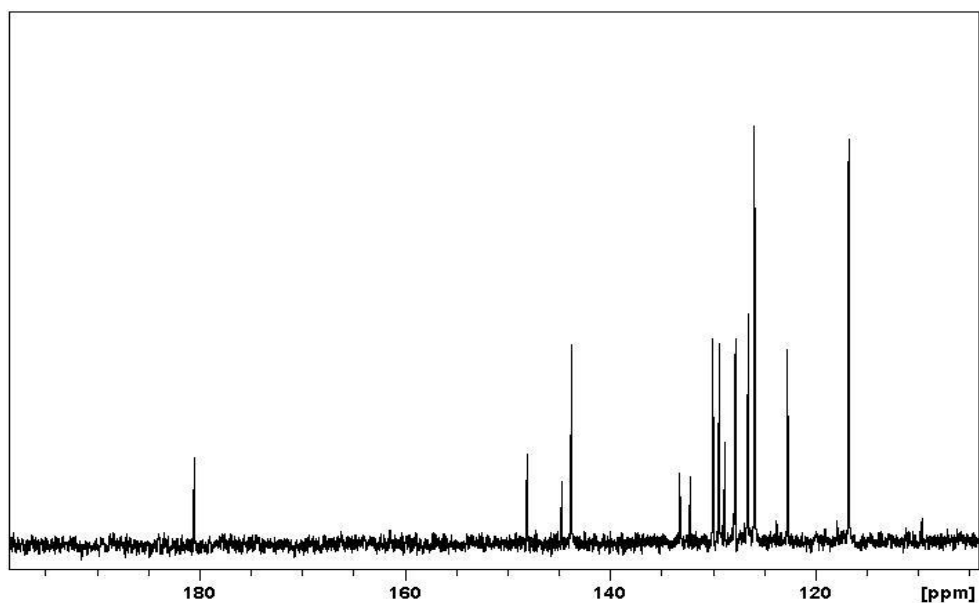


Figura 26. Espectro de ^{13}C RMN del 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-ol

Del espectro de IR de la figura 26 cabe destacar la presencia de la banda atribuida al alargamiento O-H en la porción del naftol en 3458 cm^{-1} , además del alargamiento N-O en el grupo nitro en 1510 cm^{-1} y las bandas correspondientes a los sobretonos aromáticos.

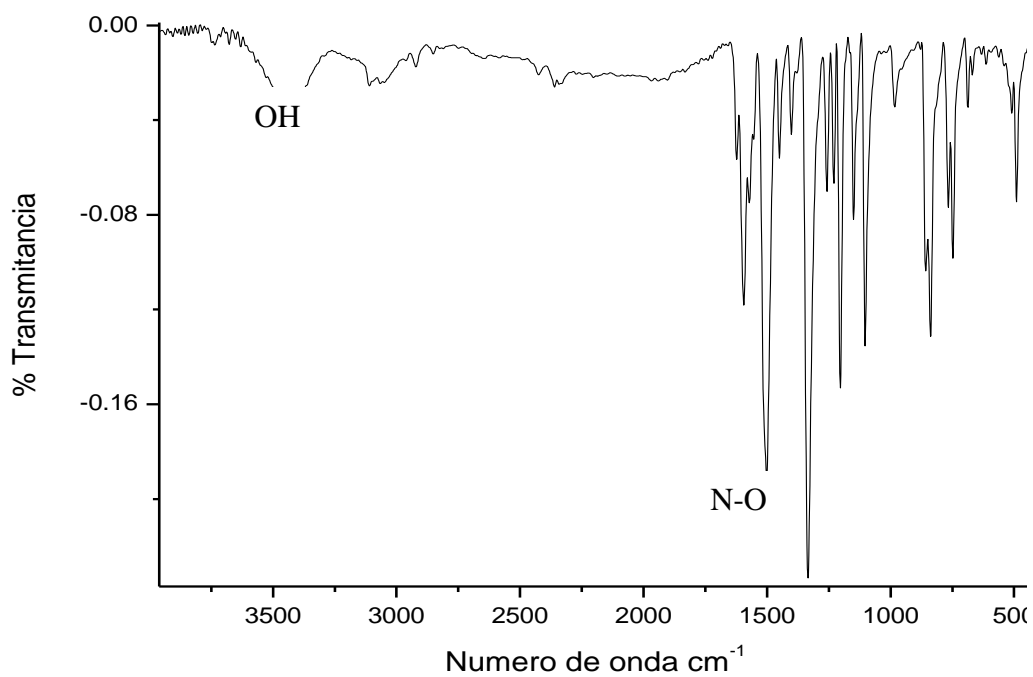


Figura 27. Espectro de IR del compuesto 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-ol

Una vez caracterizado el intermediario indispensable en la preparación del monómero azo 1, se procedió a realizar la segunda etapa de reacción que consiste en emplear cloruro de metacrililo para introducir la fracción polimerizable.

La reacción entre haluros de acilo como el cloruro de metacrililo y alcoholes o fenoles sustituidos es por lo general el método más común para preparar ésteres carboxílicos. Se cree que procede por un mecanismo S_N2 en donde la piridina o un derivado catalizan la reacción por la vía de catálisis nucleófila⁵⁸. El compuesto N, N'-dimetilaminopiridina (DMAP) es mejor catalizador que la piridina y promueve que la reacción suceda de manera más eficiente de acuerdo al mecanismo de la Figura 28.

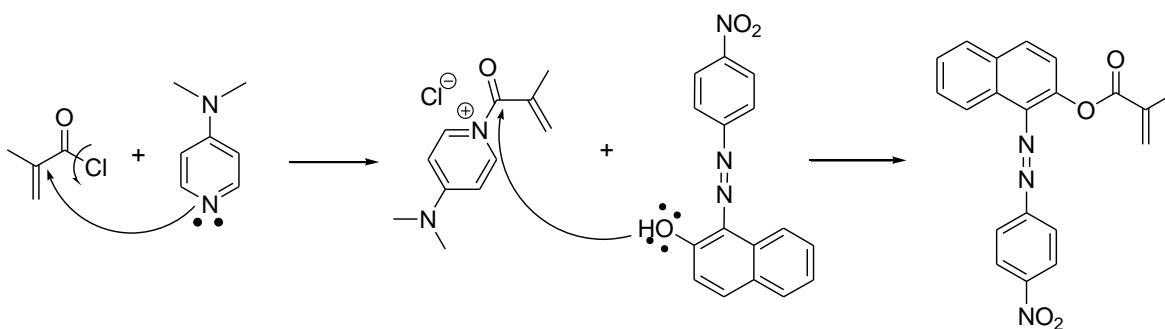


Figura 28. Mecanismo de reacción para la preparación del 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il-metacrilato (azo 1)

En este proceso, el DMAP tiene como función principal el incrementar la nucleofugacidad del grupo saliente. En el mecanismo de reacción, el catalizador actúa utilizando el par de electrones de no enlace del heteroátomo de nitrógeno en el anillo de piridina y reacciona sobre el carbono electropositivo del carbonilo en el cloruro de metacrililo dando lugar a un intermediario en forma de sal cuaternaria de amonio. Este intermediario es un buen grupo saliente, por lo que posteriormente, al ocurrir la reacción del oxígeno en el hidroxilo del para red sobre el carbonilo del intermediario, se elimina fácilmente, regenerando la molécula original de DMAP que de nuevo se encuentra en condiciones de actuar como catalizador.

El producto de esterificación obtenido es un sólido de color rojo intenso que fue purificado por cromatografía en columna previo a su caracterización por espectroscopia. El rendimiento de reacción encontrado fue del 67%.

Para tener una mejor caracterización del monómero azo 1, el análisis espectroscópico se realizó mediante las técnicas ^1H , ^{13}C y espectroscopia correlacional COSY en RMN además de IR y MS por inserción directa.

En el espectro de IR de la figura 28 se destaca la desaparición de la banda correspondiente al alargamiento O-H que se encontraba libre en el intermediario al monómero azo 1 y que ahora se encuentra sustituida. Además, aparece la banda en 1746 cm^{-1} que indica la presencia del alargamiento C-O del grupo carbonilo en el éster.

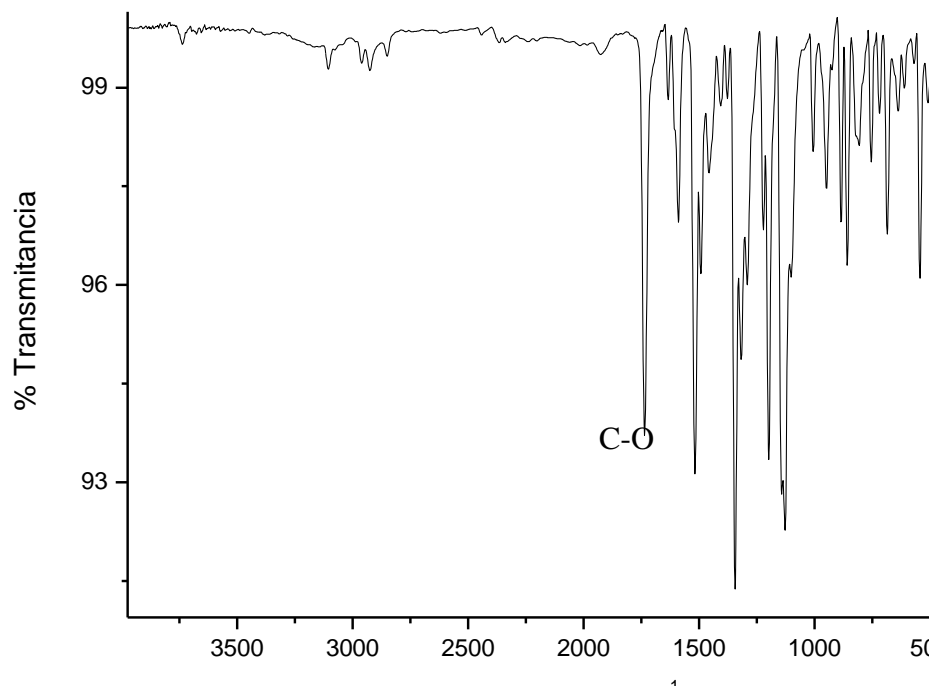


Figura 29. Espectro de IR del monómero azo 1

En el espectro de ^{13}C RMN que se muestra en la figura 30 se puede observar como principal diferencia con el intermediario la presencia de la señal del metilo presente en el producto esterificado, así como también el carbono del carbonilo en 167.8 ppm .

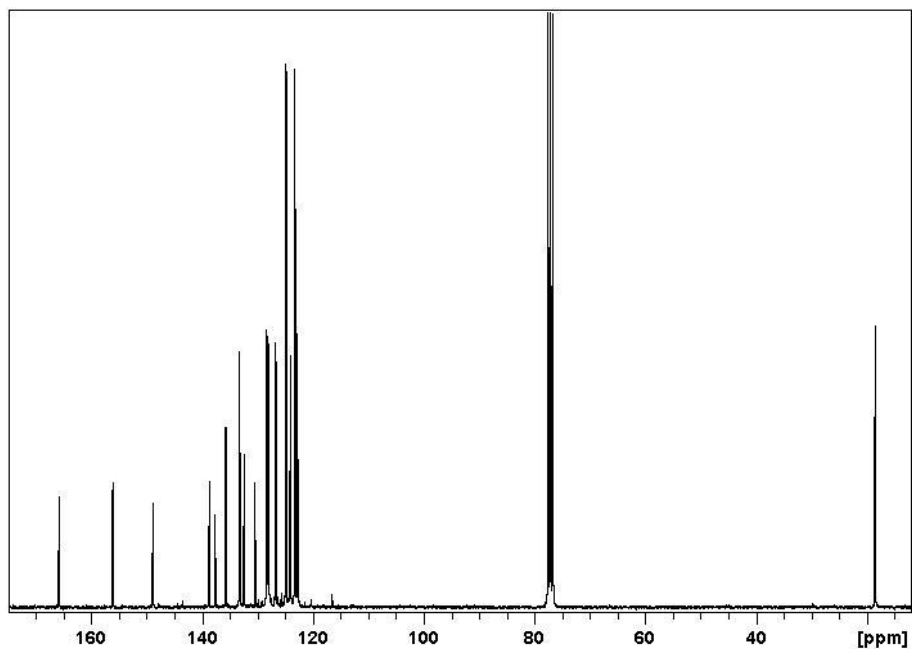


Figura 30. Espectro de ¹H RMN del monómero azo 1

En el caso del espectro de ¹H RMN mostrado en la figura 31, destaca la señal en 2.1 ppm que integra para 3 protones y que pertenece al metilo en el grupo metacrilato. Además, se observan las señales en 5.85 y 6.85 ppm integrando ambas para un protón correspondientes al doble enlace terminal.

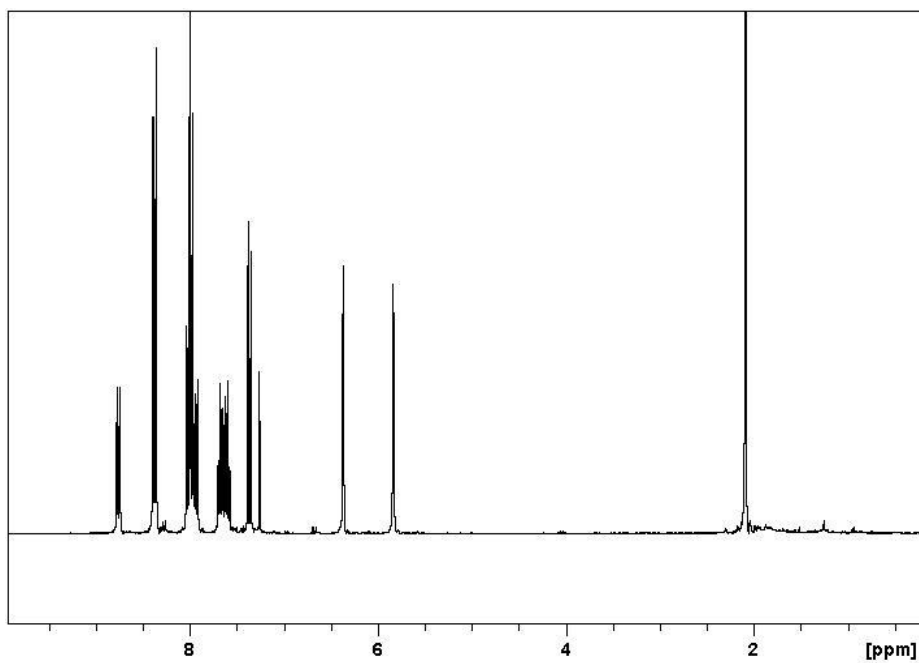


Figura 31. Espectro de ¹H RMN del monómero azo 1

Como se pudo observar en el espectro de ^1H de RMN, la región aromática es un poco difícil de elucidar, por tal motivo se empleó el análisis correlacional COSY, el cual ayuda a determinar los acoplamientos entre los distintos protones de la molécula, lo cual se observa claramente en la figura 32.

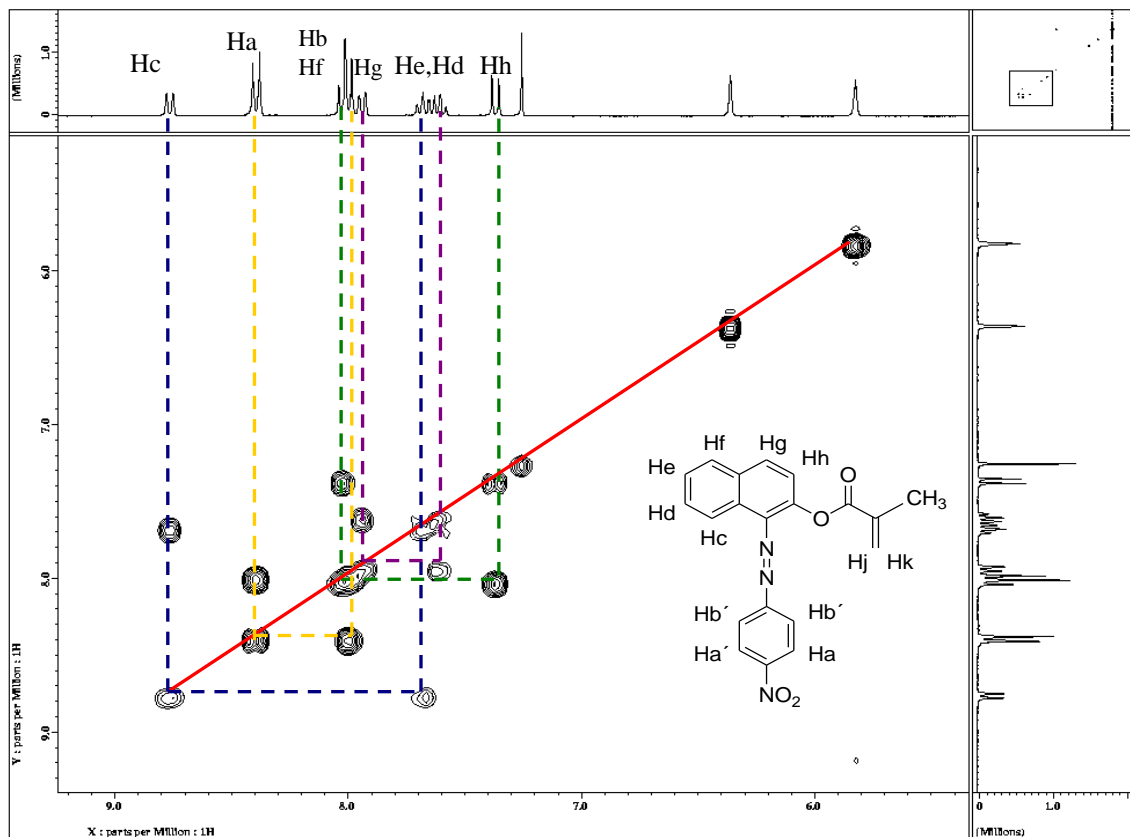


Figura 32. Espectro COSY en RMN del monómero azo 1

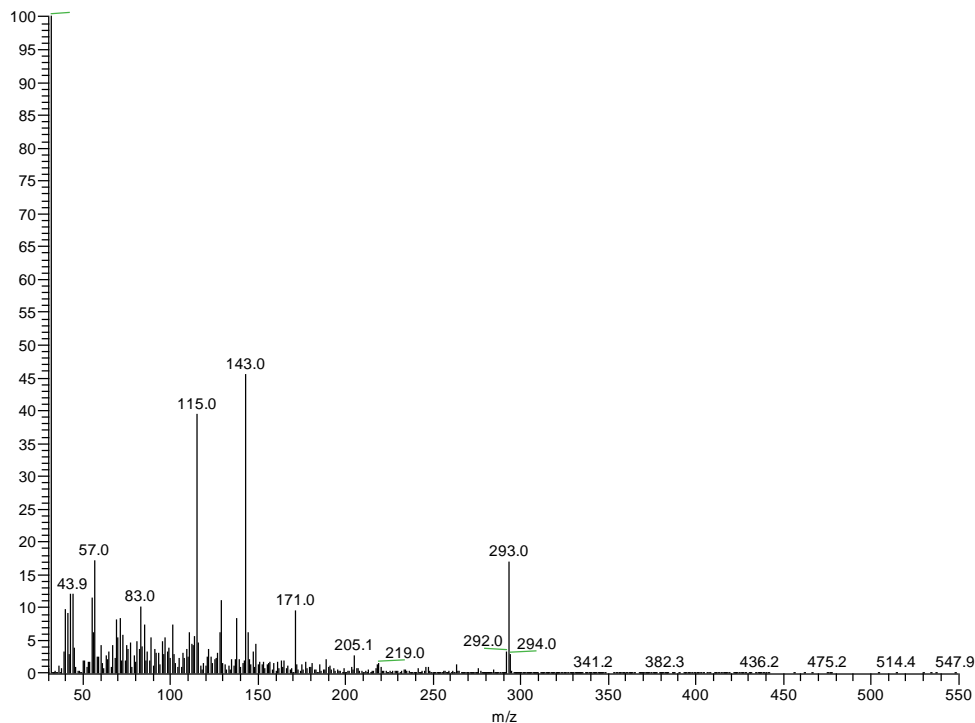


Figura 33. Espectro de Masas tomado por inserción directa

Dado que la muestra es inestable a altas temperaturas como para ser analizado por GC-MS convencional, se obtuvo un espectro de MS por inserción directa en donde se observa un ión másico de $m/z = 361$ con intensidad relativa menor al 1 %. El ión padre de $m/z = 293$ infiere la pérdida del grupo metacriloxilo.

Hasta el momento, se ha descrito la síntesis del monómero azo 1 el cual representa la opción más viable de evaluar durante la preparación de los copolímeros. Sin embargo, se han sintetizado también otros dos monómeros cuyo método de preparación se describe a continuación.

7.1.2 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-hidroxietil-metacrilato y 1-((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-hidroxiocil-metacrilato

De la misma manera que con el monómero azo 1, la nomenclatura para esta nueva molécula será simplificada a monómero azo 2.

La factibilidad de efectuar la polimerización está dada en gran medida por la estabilidad del radical propagante. El monómero azo 1 es una estructura altamente conjugada en donde el radical generado puede deslocalizarse a lo largo de toda la molécula dando lugar a una baja reactividad durante la polimerización. Con la finalidad de disminuir el efecto electrónico provocado por la resonancia del monómero e incrementar el espacio disponible entre el grupo funcional acrilato polimerizable y el resto de la molécula para evitar la interferencia que el efecto estérico puede provocar durante la polimerización, se decidió sintetizar dos nuevos monómeros. El monómero azo 2 contiene un pequeño espaciador de dos átomos de carbono, mientras que el monómero azo 3 cuenta con una cadena lineal de 9 átomos de carbono como espaciador. El monómero azo 2 fue sintetizado empleando la ruta sintética ilustrada por la siguiente figura 34.

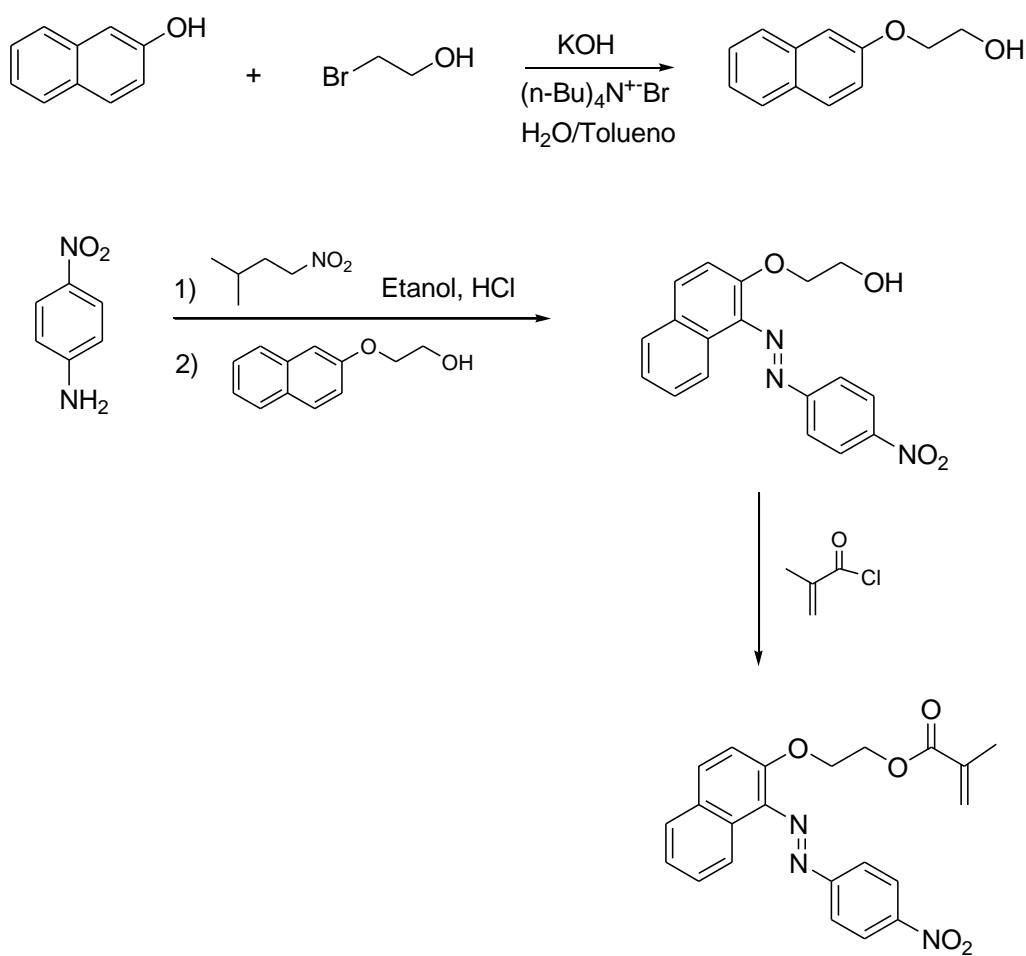


Figura 34. Ruta sintética para la preparación del monómero azo 2

La primera etapa consistió en efectuar la alquilación del naftol con bromoetanol en medio básico. El producto obtenido fue cuantificado y analizado, encontrándose un 41 % de rendimiento con datos espectrales que coinciden con su preparación. Posteriormente, este producto se hizo reaccionar con *p*-nitroanilina para dar paso a la preparación del diazocompuesto en forma de alcohol. Por último, para obtener la función acrílica polimerizable, se llevó a cabo la esterificación del azo compuesto con cloruro de metacrililo, dando lugar así al doble enlace correspondiente.

Luego, para comprobar si en realidad afecta el efecto estérico sobre el curso de la polimerización, se sintetizó el monómero azo 3 con 9 átomos de carbono como espaciadores. La ruta sintética empleada fue la misma que en el monómero azo 2, tal como puede observarse en la siguiente figura 35.

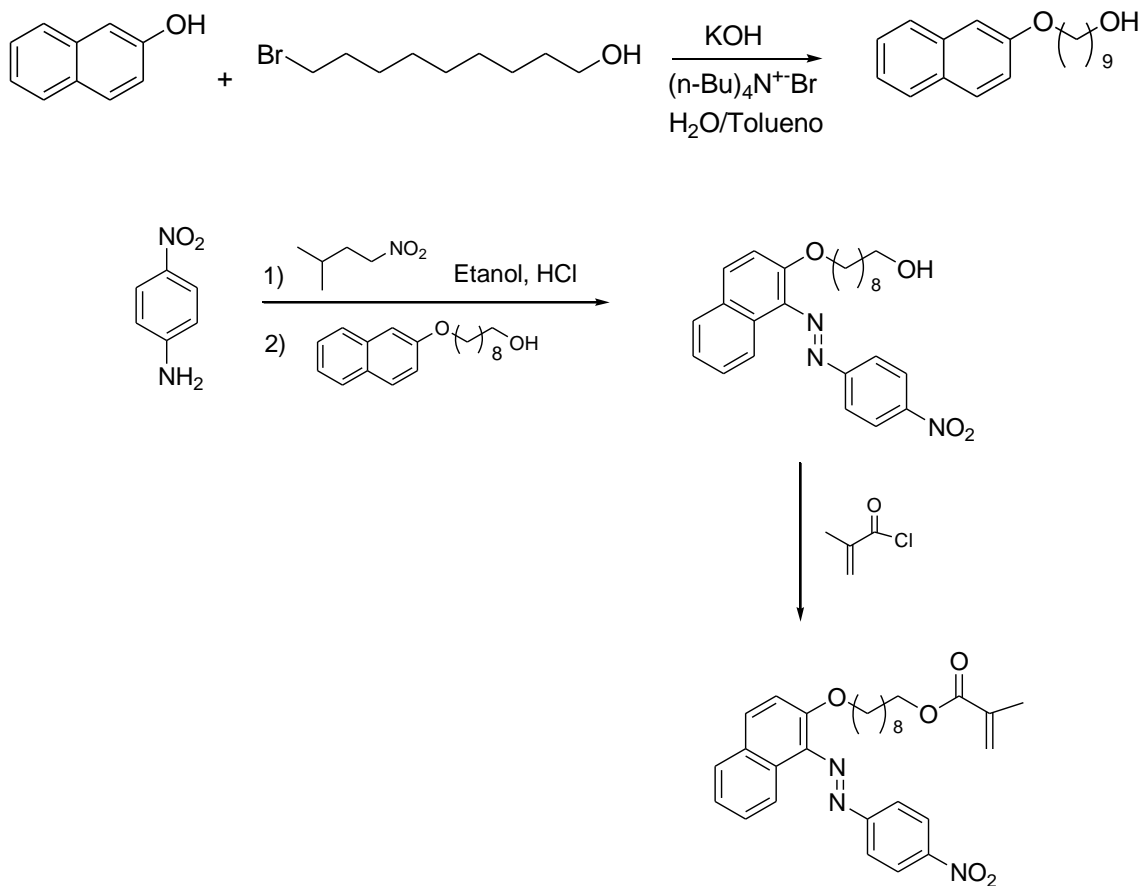


Figura 35. Ruta sintética para la preparación del monómero azo 3

Al igual que el monómero azo 1, estos compuestos también deben ser cuantificados y caracterizados por IR y RMN de ^1H y ^{13}C .

De esta manera, concluye la primera etapa experimental de la investigación, consistente en la preparación de los monómeros del tipo azo compuesto que serán utilizados en la preparación de copolímeros al azar con MMA por la técnica de polimerización controlada ATRP.

2. Preparación de los copolímeros al azar poliMMA-*co*-poliazó

Tal y como se describió en la sección de antecedentes, el uso de las técnicas controladas de polimerización radicalica, es decir, los denominados “métodos vivientes de polimerización” tales como ATRP, representan una excelente alternativa para la preparación de materiales con arquitectura definida.

En el caso particular de ATRP, que ha demostrado ser útil para la preparación de una gran variedad de polímeros, sucede que además de requerir condiciones especiales de reacción, no tan complicadas como una polimerización iónica, pero si más laboriosas que una radicalica clásica, emplea metales de transición en su estado de oxidación mas bajo, inestables en atmosfera de oxígeno por lo que es necesario manipularlo en atmósferas reductoras, en este trabajo se reportan los resultados de la preparación de copolímeros empleando la metodología ATRP generada por transferencia de electrones (GET).

7.2.1. Homopolimerización de MMA por ATRP-GET

Si se desea emplear el cobre su estado de oxidación más alto (Cu II), existen dos opciones para poder realizar ATRP, una de ellas, reportadas en la literatura es la metodología conocida como ATRP inversa (ICAR). En este concepto, se utiliza la sal de

cobre II, el cual es reducido por la transferencia de un electrón que proviene de un radical libre generado por una especie termolábil como el AIBN.

Para esta metodología es de vital importancia mantener la relación estequiométrica entre el radical libre generado y el complejo de cobre II. A etapas tempranas de la reacción la concentración de radicales depende de la facilidad de reducción del complejo de cobre, un potencial alto puede provocar reacciones de terminación tempranas. Las temperaturas también juega un papel preponderante ya que la constante de disociación bajos produce que el iniciador continuamente este generando radicales libres y altere el proceso oxido-reduccion dentro de los ciclos activación-desactivacion del complejo de cobre II, provocando un descontrol durante la polimerización.

La modalidad para ATRP, de la generación de especies activas por transferencia de electrones (GET) tiene como función principal emplear especies de cobre II seguido de la introduccion al sistema un agente reductor, en este caso se decidió emplear una sal organometalica de Sn (II), el 2-etilhexil octanoato de estaño II, que promoverá la reducción “in situ” del metal del complejo del metal de transición. Se empleo la sal de bromuro de cobre II el cual es un compuesto estable que puede manejarse en atmósfera de aire. El agente reductor promueve el paso del Cu (II) a Cu (I) que es la especie activa en la reacción de polimerización de ATRP.

La primera parte de la etapa de polimerización consistió en encontrar las condiciones óptimas para efectuar la copolimerización. Para tal efecto, se empleó como modelo la homopolimerización del MMA por ATRP-GET para de ahí continuar con la preparación de los copolímeros con los monómeros azo.

El sistema inicial se seleccionó con base a investigaciones previas por ATRP normal que dieron lugar a la preparación de polímeros acrílicos con características de una polimerización viviente controlada^{59, 60}

Es importante considerar el trabajo previo realizado en ATRP-GET empleando el sistema cobre II como metal de transición y estaño II como agente reductor principalmente ha sido empleado en sistemas heterogéneos en donde el 2-etilhexil octanoato de estaño II es soluble en agua, en estas condiciones se emplea una relación molar de estaño a cobre de 3:1 sin embargo, Oh ha encontrado que para favorecer la solubilidad de compuesto de estaño se añaden solventes proticos como metanol⁶¹ con esta adición Oh puede reducir la relación molar de estaño:cobre hasta 1.8:1

Tomando en cuenta lo anterior, se considero evaluar los ligantes nitrogenados 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriethyltetramina (HMTETA) y N,N,N',N'',N''-Pentametildietilentiamina (PMDETA) en la reacción de homopolimerización de metilmetacrilato, así como al iniciador 2-Bromo isobutirato de etilo (2-Br-EIB), dado que es uno de los compuestos halogenados que presentan una mayor constante de activación en reacciones de polimerización ATRP⁶² También se consideró el sistema GET (generador de la transferencia de electrones) al bromuro de cobre II y 2-etilhexanoato de estaño (II) (2-EHSn). Con el fin de observar el efecto del sistema GET se decidió emplear acetonitrilo como disolvente debido a que es un solvente de muy alta polaridad y donde es parcialmente soluble el 2-EHSn, todas estas variables fueron evaluadas a tres diferentes temperaturas 60, 75, 80 °C.

7.2.1.1. Homopolimerización de MMA por ATRP-GET con HMTETA como ligante

El tener un complejo de cobre II con diferentes ligantes plantea que el potencial oxidoreducción de los diferentes complejos es diferente y que la reacción de reducción tenga diferentes características, por lo que es necesario evaluar el efecto de la relación molar estaño:cobre, en el solvente seleccionado. Como principal parámetro de respuesta en esta evaluación, serán las propiedades obtenidas en el polímero aislado, tratando de observar las características requeridas para una reacción de polimerización controlada.

Como primer paso se seleccionó un sistema conformado por MMA / CuBr₂ / HMTETA / 2-EHSn (II) / 2-Br-IBE en acetonitrilo como disolvente y con la siguiente relación molar: 200 : 1 : 1.5 : 3 : 1 a tres temperaturas 60, 75 y 80 °C

Empleando las condiciones mencionadas, se realizaron experimentos a las 3 temperaturas establecidas. Se preparó una solución madre la cual se distribuyó en 5 tubos de ignición previamente pesados y en atmósfera inerte de argón. La solución fue desgasificada por congelaciones sucesivas en N₂ líquido y vacío. Los tubos sellados se colocaron en un baño de calentamiento y fueron retirados a intervalos de 30 minutos entre cada uno. Al retirar los tubos, uno a uno se abrió para disolver su contenido en THF y posterior precipitación en hexano. El polímero obtenido se secó hasta llevar a peso constante y cuantificó para calcular conversión y analizar por GPC para el cálculo de peso molecular. Los resultados obtenidos para HMTETA a las diferentes temperaturas se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Homopolimerización de MMA por ATRP-GET con HMTETA como ligante

	% Conversión	Tiempo (seg)	PM Teórico	PM GPC	<i>f</i>	IPD
60 °C	46.34	1800	10796	5440	0.538	1.232
	53.30	3600	12389	8306	0.671	1.258
	54.62	5400	12691	10435	0.822	1.299
	58.82	7200	13652	17966	1.31	1.389
75 °C	45.40	1800	5099	7316	1.435	1.76
	49.33	3600	5973	5462	0.915	2.397
	54.79	5400	5642	6204	1.099	2.538
	55.18	7200	4708	6087	1.292	2.553
	58.13	9000	5681	6065	1.067	2.937
80 °C	34.08	1800	13127	10945	0.833	1.554
	42.76	3600	18358	15866	0.864	1.833
	47.87	5400	21903	17331	0.791	2.615
	57.21	7200	22715	18000	0.792	2.215
	59.35	9240	25934	20296	0.782	2.576
	67.84	9000	9794	10356	1.058	6.871

Como se menciono anteriormente, los parámetros a considerar para una reacción de polimerización en forma controlada son; a) el peso molecular obtenido es calculado por la relación entre la concentración de monómero y el iniciador, b) la distribución entre el peso molecular obtenido y el rendimiento tiene un comportamiento lineal c) la cinetica del consumo de monómero sigue un comportamiento de primer orden y d) que la distribución de peso molecular debe ser estrecho, es decir que el índice de polidispersidad IPD (M_n/M_w) < 1.5.

Para establecer de los datos obtenidos en estos experimentos, que el peso molecular experimental determinado por cromatografía en permeación en gel, en donde la relación de estaño:Cu es de 3:1 se consideró al factor de iniciación ($f=M_{n_{GPC}}/M_{n_{teórico}}$) como un parámetro útil para evaluar la dispersión entre el peso molecular teórico y el experimental, se observó que el factor de iniciación es bajo menor a 1, es decir que el valor del peso molecular experimental en todos los casos es menor al peso molecular teórico.

El comportamiento del peso molecular con respecto a la conversión para este grupo de reacciones, teniendo como referencia el peso molecular teórico, se muestra en la figura 36.

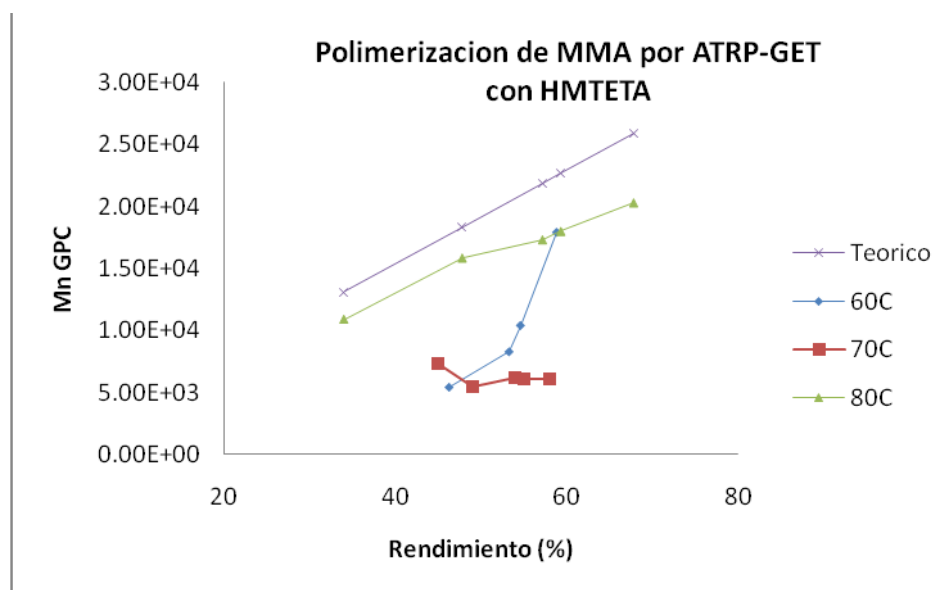


Figura 36. Comportamiento del peso molecular experimental (M_n GPC) con respecto a la Conversión para la homopolimerización de MMA empleado HMTETA Cu(II) y EHSn (II)

Como se puede apreciar en la grafica que a la temperatura de 80°C se obtiene una relación entre el peso molecular con respecto al tiempo es cuasi lineal, a diferencia del comportamiento las polimerizaciones de MMA a 60 y 70°C en donde se observa que para la temperatura de 60°C el peso molecular tiene un crecimiento súbito cuando alcanza un rendimiento del 60% .

Con respeto al comportamiento cinético, se graficó el $\ln[M]_o/[M]$ con respecto al tiempo de reacción, suponiendo que siga una expresión cinética de primer orden, curva mostrada en la figura 37. Se puede observar que el comportamiento las reacciones sigue un comportamiento cuasi lineal (los factores de correlación son mayores a 0.97), lo que indica que el consumo de monómero es constante durante el proceso de polimerización. De las curvas mostradas, se obtuvo el valor de la constante aparente de polimerización y son mostradas en la tabla 4

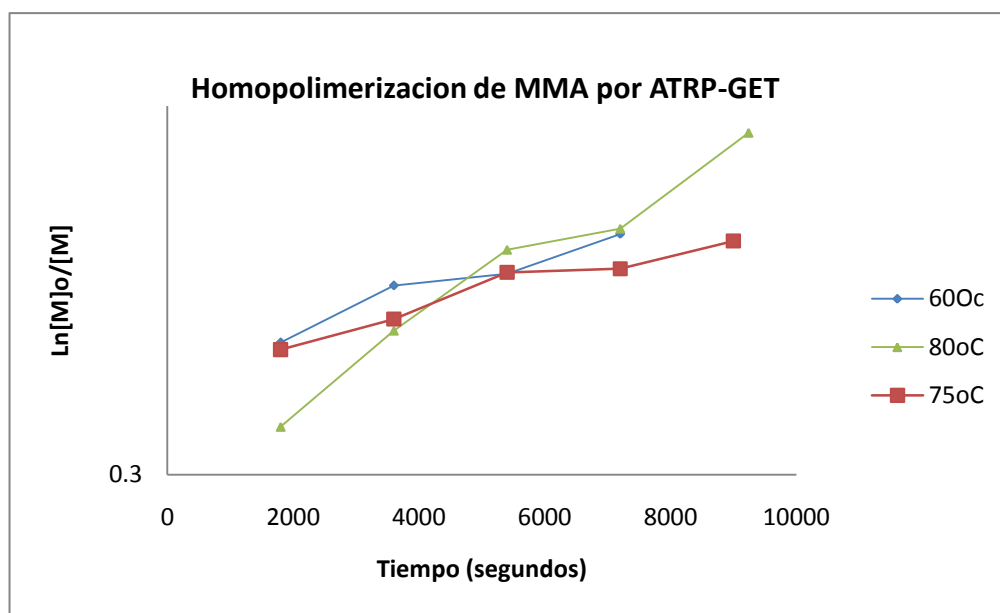


Figura 37. Comportamiento cinético de la polimerización de MMA por ATRP-GET

Tabla 4. Constante aparente de polimerización de MMA por ATRP-GET a la temperatura de 60, 75 y 80 °C

Temperatura (°C)	K_{app} (seg⁻¹)_{HMTETA}
60	4.5728E-05
75	3.6298E-05
80	9.3549E-05

A pesar que estos datos del factor de iniciación, peso molecular vs tiempo muestran que se tiene un control sobre la reacción de polimerización, y los valores de las constantes aparentes de polimerización son de magnitudes similares, encontrando un mayor valor para la temperatura de 80°C, como es de esperarse, los resultados de la polidispersidad no concuerdan para una polimerización con características controladas ya que se encontró que la distribución de pesos moleculares es bastante amplia a 1.5, a excepción del caso en donde la temperatura es de 60°C.

Con los resultados encontrados, y considerando que podemos mencionar lo siguiente:

- La reacción de reducción del complejo de cobre-HMTETA (II) en todos los casos se llevo acabo ya que el complejo de cobre II por si mismo es incapaz de iniciar la reacción.
- Considerando que la reacción de reducción de estaño II formó el complejo de cobre I y este fue capaz de reaccionar con el derivado halogenado generando un radical libre que fue capaz de iniciar la reacción de acuerdo a la siguiente reacción:

La relación molar de cobre:estaño es de 1:3 esta relación fue establecida considerando que el compuesto de estaño es parcialmente soluble en el solvente seleccionado. Podemos

pensar, en base a los resultados obtenidos, que hay un exceso del agente reductor que es más evidente al incrementar la temperatura ya se incrementa la solubilidad afectando el equilibrio de activación-desactivación. El tener un exceso de Sn II, puede alterar el proceso de ATRP en dos vías; la primera es que el exceso de Sn II tendería a seguir reduciendo el complejo de cobre II generado por la desactivación del radical libre, alterando la constante de equilibrio y por ende el proceso ATRP con esta aseveración se daría explicación al incremento de la polidispersidad a pesar de tener comportamientos lineales en M_n vs conversión y el comportamiento cinético de primer orden y la segunda es que se tendría una cantidad considerable del estaño en estado de oxidación IV que pudiera reaccionar con el radical libre en crecimiento y tendería a tener un efecto similar de transferencia del radical por lo que el peso molecular obtenido es menor al peso molecular teórico.

7.2.1.2. Homopolimerización de MMA por ATRP-AGET con PMDETA como ligante

Para el caso del ligante PMDETA, se decidió emplear condiciones de reacción similares, es decir a las mismas temperaturas (60, 70 y 80°C). y empleando las relaciones molares de MMA / CuBr₂ / PMDETA / 2-EHSn (II) / 2-Br-IBE de 200 : 1 : 1.5 : 3: 1 y acetonitrilo como disolvente a la misma concentración.

De igual manera que en los experimentos anteriores, se preparó una solución madre que contiene todos los integrantes del sistema en la proporción definida. Esta solución se distribuyó en 5 tubos de ignición previamente pesados y en atmósfera inerte de argón. Se desgasificaron, sellaron y colocaron en un baño de calentamiento a la temperatura establecida. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5. Homopolimerización de MMA por ATRP-AGET con PMDETA como ligante

	% Conversión	Tiempo (seg)	PM Teórico	PM GPC	<i>f</i>	IPD
60 °C	45.88	1800	9130	10064	1.102	1.314
	45.27	3600	9723	12015	1.239	2.805
	46.52	5400	9252	17572	1.899	1.607
	48.93	7200	9009	20170	2.238	1.482
	49.16	9000	9768	23280	2.383	1.502
75 °C	47.35	1800	12081	11008	0.911	2.099
	49.32	3600	12574	15863	1.261	3.06
	54.37	5400	13840	15437	1.115	3.309
	54.28	7200	14420	15326	1.062	3.246
	56.67	9000	13820	16129	1.167	3.67
80 °C	35.63	1800	8193	9411	1.148	2.826
	36.95	3600	8489	10271	1.209	5.129
	38.55	5400	8848	10356	1.171	5.49
	40.81	7200	9356	11276	1.205	5.148
	42.76	9000	9794	11406	1.165	6.871

Como se puede observar en la tabla anterior, al comparar el peso molecular obtenido por medio de cromatografía de permeación en gel a través del factor de iniciación es que en todos los casos el factor f es mayor a 1, es decir que el peso molecular obtenido es mayor al teórico. El comportamiento del peso molecular con respecto al rendimiento mostrado en la figura 38 evidencia la falta de control en la reacción de polimerización, para el caso de 60°C se puede observar el incremento en el peso molecular con respecto al rendimiento este comportamiento puede ser explicado como una reacción de iniciación lenta o recombinación de radicales durante el proceso de polimerización. Este efecto se

ve en cierta manera en la reacción de polimerización a 70°C, sin embargo a 80°C se observa un comportamiento cuasi lineal.

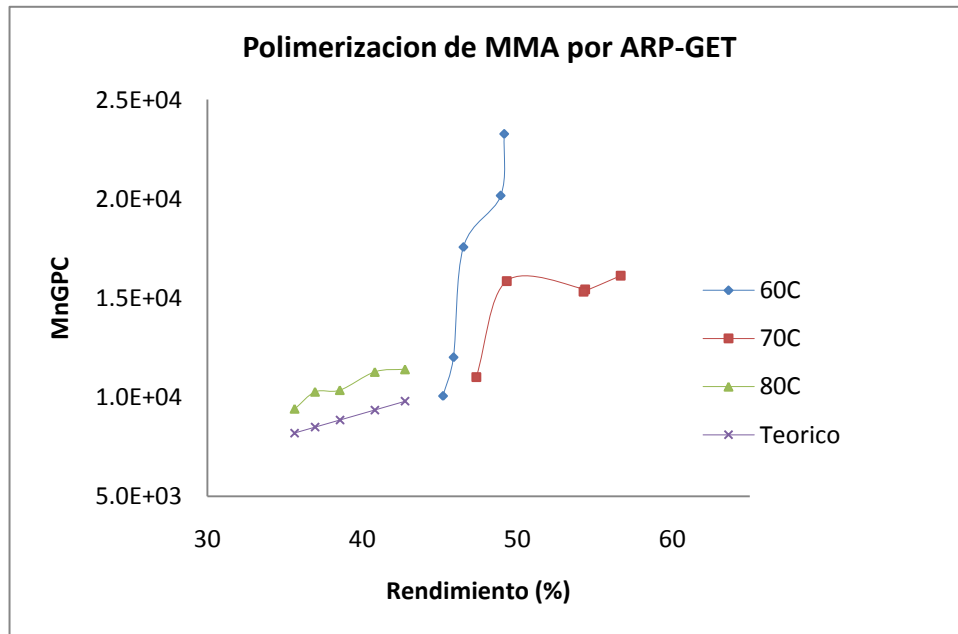


Figura 38. Comportamiento de Mn vs % Conversión para la homopolimerización de MMA con PMDETA como ligante con el sistema Cu(II)-Sn(II) a 60, 75 y 80 °C

Con respecto al comportamiento cinético, el consumo de monómero con respecto al tiempo es constante como lo demuestra las curvas mostradas en la figura 39 en donde de acuerdo al modelo cinético de primer orden siguen un comportamiento lineal (factor de correlación es mayor a 0.98), de estas curvas se obtuvo la constante aparente de polimerización que se muestra en la tabla 6, en donde se puede apreciar un comportamiento atípico para la polimerización realizada a 80°C ya que tiene un valor menor incluso que la reacción realizada a 60°C.

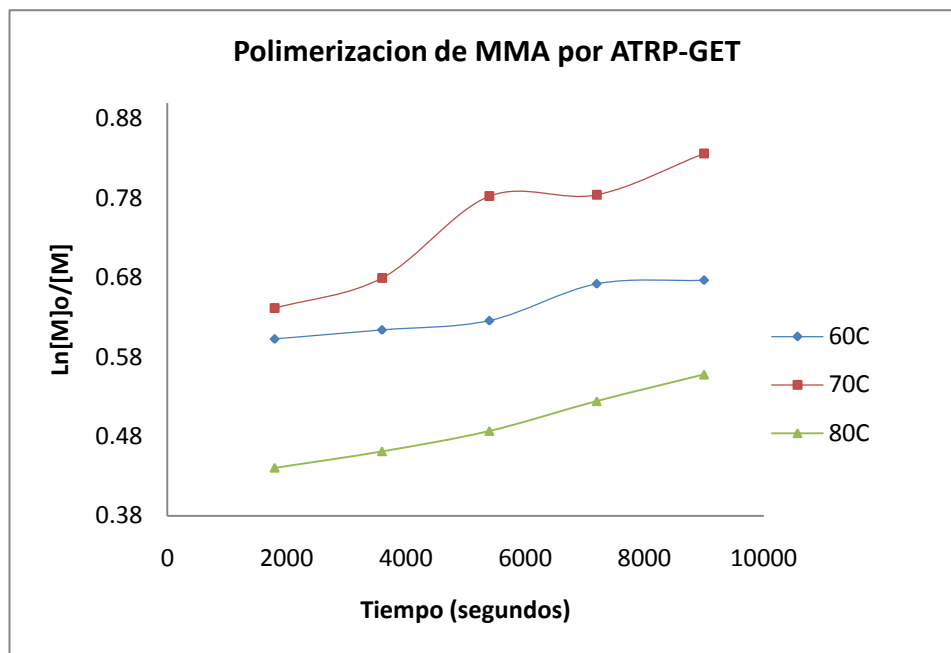


Figura 39. Comportamiento cinético de la reacción de polimerización de MMA por ATRP-GET de MMA por ATRP-GET empleando el sistema Cu-PMDETA/Sn (II).

Tabla 6. Constante aparente de MMA por ATRP-GET

Temperatura (°C)	K_{app} (seg ⁻¹) PMDETA
60	1.1427E-05
75	2.7463E-05
80	1.6566E-05

Del análisis de los resultados para el sistema integrado por el complejo de cobre (II)-PMDETA y 2-etilhexanoato de estaño podemos decir que tienen la misma tendencia obtenida para el sistema cobre (II)-HMTETA y 2-etilhexanoato de estaño, es decir que aparentemente de acuerdo a los datos de peso molecular, comportamiento cinético la polimerización realizada a 80°C presenta el mejor control del proceso, sin embargo la polidispersidad es muy grande, lo que nos lleva a suponer que a esta temperatura se obtiene una mayor solubilidad-reactividad del 2-etilhexanoato de estaño, dato corroborado por la menor constante de velocidad aparente de polimerización. Ya que como se dijo anteriormente la constante aparente de polimerización, en términos matemáticos esta definida como:

$$K_{app} = K_{eq} K_p$$

En donde K_{app} es la constante de velocidad aparente de polimerización, K_{eq} es la constante de equilibrio y K_p es la constante de polimerización.

Y la constante de equilibrio como la relación entre la constante de activación/constante de desactivación del proceso ATRP.

$$K_{eq} = K_a / K_d$$

En este caso si se afecta el equilibrio activación-desactivación se estará afectando la constante de equilibrio ya que la constante de polimerización a 80°C debe ser mayor que a 60°C y el tener un menor valor en la constante de velocidad aparente de polimerización infiere una menor K_{eq} .

Por lo que es necesario estudiar a detalle la relación molar de Cu (II)-Sn(II).

7.2.1.3. Homopolimerización de MMA por ATRP-GET con HMTETA como ligante

Como se menciona anteriormente, de acuerdo a la literatura, la relación molar estequiométrica entre el agente reductor y el Cu (II) se recomienda ser 3:1. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que el control de la polimerización se basa en la transferencia de un electrón entre el radical y el complejo de cobre a través del átomo de halógeno, un exceso del agente reductor, altera este equilibrio generando un descontrol en el proceso de polimerización.

Por tal motivo, es necesario revisar la química relacionada con la transferencia de electrones entre el 2-etilhexanoato de estaño y el complejo de cobre, considerando que el cobre solo recibirá un electrón y el estaño es capaz de donar un par de electrones la ecuación balanceada se muestra en la siguiente ecuación.

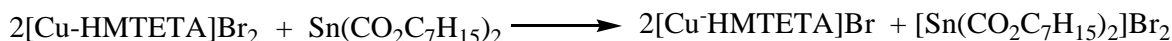


Figura 40. Reacción de reducción del complejo de Cu (II) por 2-etilhexanoato de estaño

Como se menciono anteriormente, la oxidación del de Sn^{2+} a Sn^{4+} proporciona dos electrones para la reducción del complejo de Cu (II) por lo que la correcta relación molar Sn : Cu debe ser 1:2. Para comprobar esta aseveración, se decidió realizar experimentos empleando 3 relaciones molares: en una de ellas la cantidad de Sn (II) es menor a la relación molar requerida con respecto al Cu (II), en la segunda es una relación molar exacta y en la tercera incluye un exceso a la relación molar de Sn (II).

Para esta serie de experimentos se decidió emplear HMTETA como ligante debido a que en los resultados mostrados, el complejo Cu-HMTETA tendría menor potencial oxido reducción debido a que es mas activo frente a reacción de polimerización ATRP. Se empleo de nuevo nuevo acetonitrilo como disolvente a 75°C , las relaciones molares empleadas fueron las mostradas en la siguiente tabla:

**Tabla 7. Condiciones de reacción para la polimerización de MMA
ATRP-GET a 70°C**

Experimento	MMA	CuBr₂	HMTETA	2-EHSn (II)	2-Br-IBE
A	200	1	1.5	0.25	1
B	200	1	1.5	0.5	1
C	200	1	1.5	0.75	1

De igual manera, el desempeño de la reacción se baso en los parámetros característicos que debe tener una polimerización con características de polimerización controlada. También se decidió comparar los resultados obtenidos con una reacción de polimerización empleando ATRP normal, es decir empleando el complejo de Cu (I)-HMTETA y el sistema de reacción fue conformado por los siguientes componentes: MMA / CuCl / HMTETA / 2-Br-IBE bajo las siguientes relaciones molares 200 : 1 : 1.5 : 1 y acetonitrilo como disolvente.

En primer lugar discutiremos los resultados obtenidos para la reacción de homopolimerización de MMA bajo condiciones ATRP normal empleado acetonitrilo

como disolvente a 75°C, en este experimento se utilizó el mismo procedimiento experimental descrito previamente, los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8. Homopolimerización de MMA por ATRP con HMTETA como ligante a 75 °C

% Conversión	Tiempo (seg)	PM Teórico	PM GPC	f	IPD
12.48	1800	3026	6772	2.238	1.328
20.10	3600	4756	11114	2.337	1.284
30.68	5400	7156	12203	1.705	1.253
37.87	7200	8786	16099	1.832	1.217
40.15	9000	9303	20495	2.203	1.2

En primer lugar se muestra los resultados de las curvas de elusión de cromatografía en permeación de gel para los polímeros de MMA tomados a diferentes tiempos de reacción y se muestra en la figura 41. En esta figura se puede observar que el carácter viviente de la reacción ya que el peso molecular crece en forma secuencial.

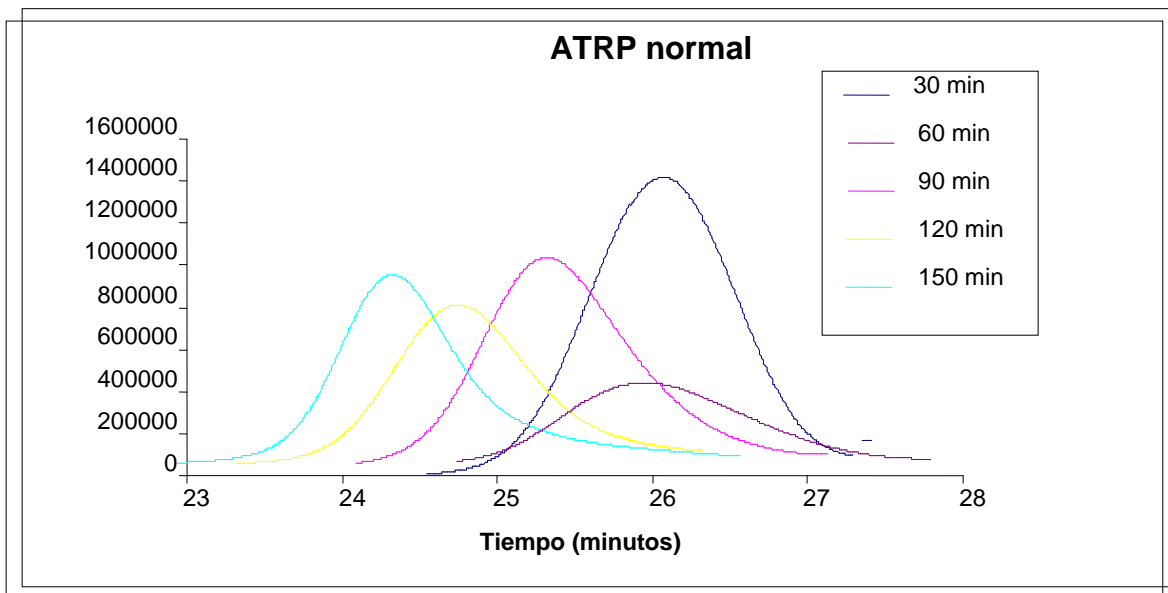


Figura 41. Curva de elusión para la polimerización de MMA empleando ATRP normal en acetonitrilo como disolvente a 75°C

El análisis de los datos de la tabla 8 muestra que el valor del factor de iniciación f, en todos los casos es mayor al uno, lo que implica que el peso molecular obtenido es mayor

al peso molecular teórico, dato corroborado por el comportamiento de la conversión con respecto al peso molecular, efecto mostrado en la figura 42.

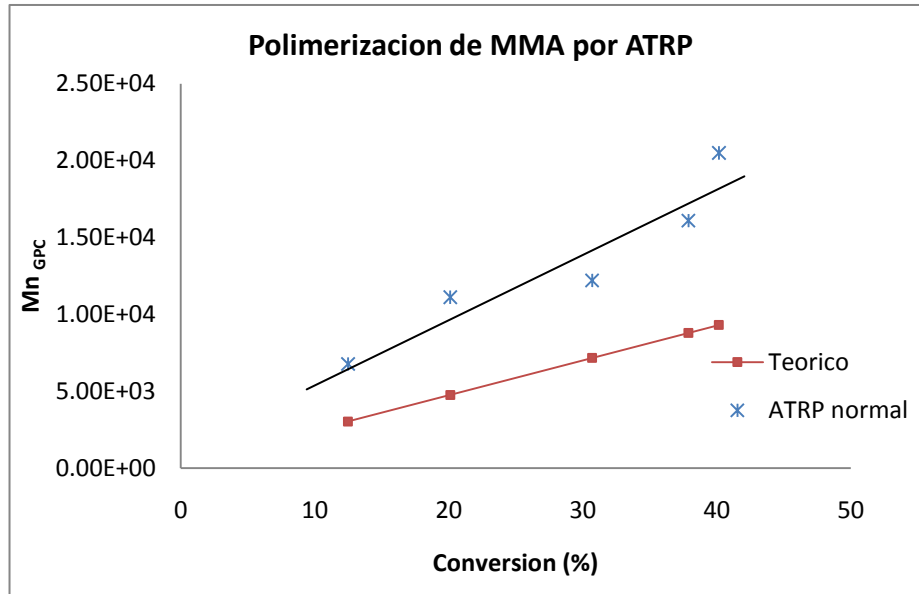


Figura 42. Comportamiento del Mn obtenido por GPC con respecto a la conversión para PMMA por ATRP

De la gráfica de la figura 42, puede inferir el control sobre el peso molecular, sin embargo los que los pesos moleculares experimentales se mantienen por encima de los teóricos de los que se puede deducir una reacción de iniciación lenta, por lo que la relación entre la concentración del iniciador y la concentración del monómero no corresponde a la relación calculada inicialmente.

En la misma tabla 8 se puede evidenciar que el índice de polidispersidad se mantiene por debajo del valor de 1.5, por lo que podemos decir que la polimerización de MMA empleando ATRP con el sistema Cu(I)-HMTETA tiene un carácter viviente y controlado sin embargo existe en una deficiencia en la reacción de iniciación, aunado a esto, esta reacción de polimerización cumple con el modelo cinético de primer orden y la constante de velocidad aparente de polimerización es de $5.6204 \times 10^{-05} \text{seg}^{-1}$.

Para evaluar el efecto de la concentración del 2-etilhexanoato de estano en la reacción de polimerización de MMA por ATRP-GET se realizaron los experimentos mostrados en la tabla 9 empleando la metodología descrita anteriormente, los resultados se muestran a continuación.

Tabla 9. Homopolimerización de MMA por ATRP con HMTETA variando concentración del agente reductor Sn (II).

Sn (II)	Conversión %	Tiempo (seg)	PM Teórico	PM GPC	<i>f</i>	IPD
0.25	3.58	1800	1561	4721	3.024	1.324
	4.24	3600	1812	7234	3.992	1.239
	19.41	5400	7592	8553	1.126	1.303
	22.03	7200	8591	9099	1.059	1.291
	29.94	9300	11607	11032	0.951	1.378
0.5	3.11	1800	807	3169	3.026	1.079
	7.86	3600	1742	4009	2.301	1.24
	17.77	5400	3693	4811	1.302	1.277
	20.69	7200	4268	5040	1.181	1.341
0.75	25.04	7200	5623	7919	1.408	1.555
	37.03	10800	8289	10421	1.257	1.554
	37.34	14400	8453	10977	1.298	1.904
	38.10	18000	8222	11642	1.415	2.174

El efecto de la concentración de estaño sobre la reacción de polimerización se puede observar en el comportamiento en la etapa de iniciación, ya el valor *f* es mayor a etapas tempranas de reacción, pudiera suponerse que la reducción inicial del complejo de cobre tiene un periodo de inducción que altera la relación de $[M]_0/[I]_0$ por lo que es mucho mayor a uno, sin embargo, después de los 3600 segundos se tienen valores de *f* cercanos a la unidad, por lo que podemos decir mejora el control sobre el proceso de polimerización. Otro dato adicional es que los valores de conversión son bajos. A continuación se muestra en la gráfica, la correlación entre los pesos moleculares teóricos y experimentales para estos experimentos.

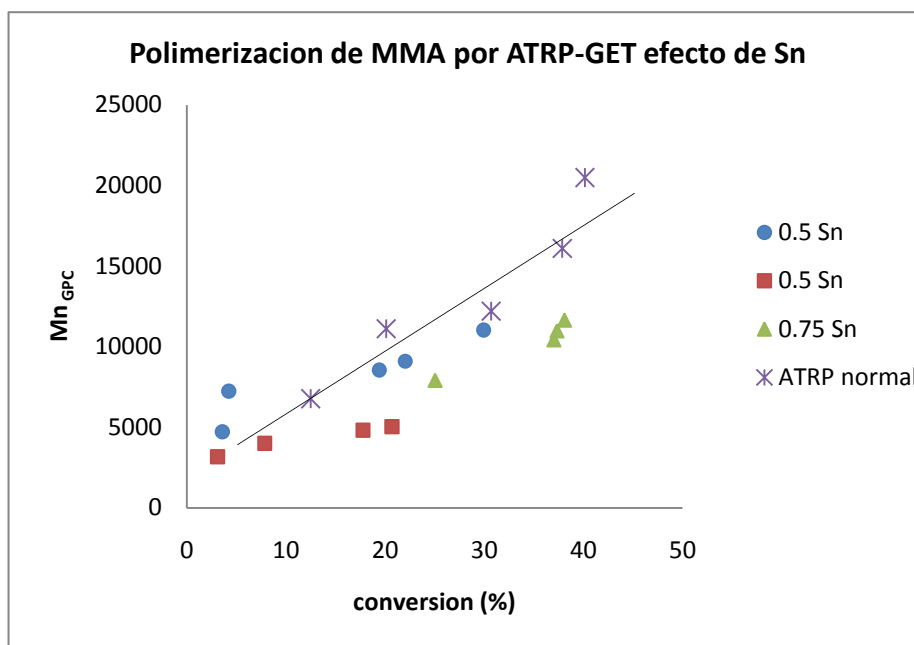


Figura 43. Comportamiento del Mn vs Conversión para la homopolimerización de MMA con HMTETA y una relación molar de Cu(II)- Sn (II) de 0.25, 0.5 y 0.75.

Como puede observarse en la grafica anterior, en todos los casos se tiene un comportamiento cuasi lineal entre la conversión y el peso molecular experimental ya que siguen una tendencia lineal, al igual que la reacción de ATRP normal. Comparando los datos cinéticos de la constante de velocidad aparente de polimerización podemos apreciar que cuando se tiene un exceso de agente reductor se tiene una disminución de la K_{app} , cuando es comparada con ATRP normal.

Tabla 10. Comparación de las constantes aparentes de las Homopolimerizaciones de MMA

Relación molar Cu-Sn	$K_{app} \text{ (seg}^{-1}\text{) } \times 10^{-05}$
0.5	4.5408
0.5	3.9713
0.75	1.6082
ATRP	5.6204

Como anteriormente se mencionó este efecto puede tener explicación en la alteración del equilibrio activación-desactivación para la reacción de ATRP.

Con respecto a los valores de polidispersidad para los polímeros obtenidos, estos cumplen el requisito para una reacción de polimerización controlada, excepto cuando se tiene un exceso de Sn, siguiendo la tendencia anteriormente observada, es decir un incremento del IPD cuando se tienen relaciones molares de estaño-cobre mayores a los valores requeridos para la reducción del complejo de cobre II.

Un dato interesante a considerar es los resultados obtenidos cuando se emplea una relación molar de Cu-Sn de 0.25, ya que era de esperarse que la reducción del complejo de cobre se redujera al menos en un 50% de la cantidad añadida y el resultado esperado es que el valor del peso molecular experimental debería ser al menos el doble de lo obtenido, sin embargo se observaron valores de f incluso menores a uno. Este resultado nos lleva a suponer que probablemente que la catálisis pudiera realizar en forma catalítica.

Con la finalidad de incrementar la conversión se decidió cambiar el disolvente de reacción, ya que en acetonitrilo se obtienen bajas conversiones, incluso cuando se tiene ATRP normal, se decidió emplear metil etil cetona (MEK). Este disolvente, se encuentra ampliamente probado para los sistemas ATRP, sin embargo, el compuesto que provee el agente reductor de Sn (II) no es del todo soluble en MEK. Por tal motivo, se realizaron nuevos experimentos utilizando ahora MEK como disolvente, 80 °C y se tuvo que evaluar de nuevo la relación molar Sn (II) : Cu (II). Entonces, el sistema estuvo conformado de la siguiente manera (tabla 11) :

Tabla 11. Condiciones establecidas para homopolimerizaciones de ATRP-GET a 80°C , usando MEK como solvente.

Experimento	MMA	CuBr₂	HMTETA	2-EHSn (II)	2-Br-IBE
D	200	1	1.5	0.25	1
E	200	1	1.5	0.75	1

F	200	1	1.5	1	1
---	-----	---	-----	---	---

Los resultados obtenidos para estos experimentos pueden ser observados en la siguiente tabla y posteriormente se presentan las gráficas de correlación entre pesos moleculares teóricos y experimentales.

Tabla 11. Homopolimerización de MMA por ATRP con HMTETA como ligante a 80 °C en MEK variando concentración de agente reductor.

Sn (II)	% Conversión	Tiempo (seg)	PM Teórico	PM GPC	f	IPD
0.5	54.07	1800	11370	10693	0.940	1.457
	68.80	3600	14415	12983	0.901	1.52
	78.28	5400	16373	14364	0.939	1.529
	80.00	7200	16730	15389	0.859	1.533
	87.58	9000	18296	16035	0.876	1.654
0.75	14.55	900	3116	9858	3.164	1.316
	52.07	1800	10644	11731	1.102	1.346
	63.26	3600	12890	11770	0.9131	1.307
	69.95	5400	14232	15714	1.104	1.299
	83.77	7200	17007	16267	0.956	1.308
	88.08	9000	17871	17459	0.977	1.294
1	26.15	900	5385	5994	1.113	1.324
	62.36	3600	12572	10397	0.826	1.333
	70.29	5400	14147	14453	1.022	1.361
	78.42	7200	15762	17080	1.083	1.401

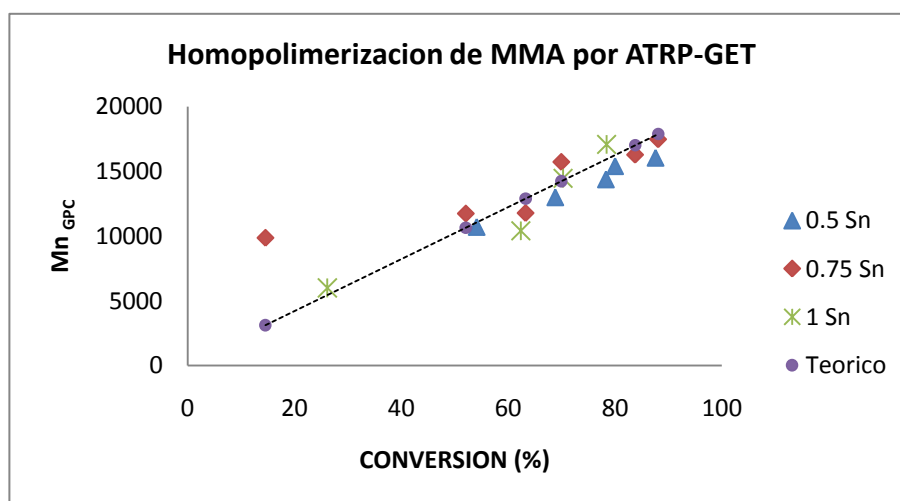


Figura 44. Gráficas de PM vs % Conversión para la homopolimerización de MMA con HMTETA y concentración de Sn (II) de 0.5, 0.75 y 1.

Los datos obtenidos muestran el carácter controlado de la reacción de polimerización de MMA, en base a los siguiente; a) primero el comportamiento lineal del peso molecular con respecto a la conversión, logrando obtener rendimientos superiores al 80% en a las tres relaciones molares evaluadas, b) segundo, el valor del factor de iniciación es muy cercano a uno, lo que indica una buena correlación del peso molecular teórico y el experimental, c) tercero, la reacción de polimerización sigue un modelo cinético de primer orden en donde al graficar $\ln[M]_0/[M]$ contra el tiempo en segundos se tienen factores de correlación superiores a 0.98, los valores de las constantes de velocidad aparentes de velocidad para 0.5, 0.75 y 1 en la relación de Cu:Sn son $17, 20$ y $23 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$ respectivamente. Estos valores son superiores en un factor de 10 con respecto a los encontrados para acetonitrilo cuando es empleado como disolvente, d) cuarto, el índice de polidispersidad es bajo y corresponde para el caso de 0.75 y 1 en la relación Cu:Sn de una polimerización controlada viviente.

En la figura 45 se muestra el comportamiento de la elusión de las muestras de MMA para el caso en donde la relación de Cu:Sn es de 0.75, de aquí se puede desprender el carácter viviente de la reacción de polimerización

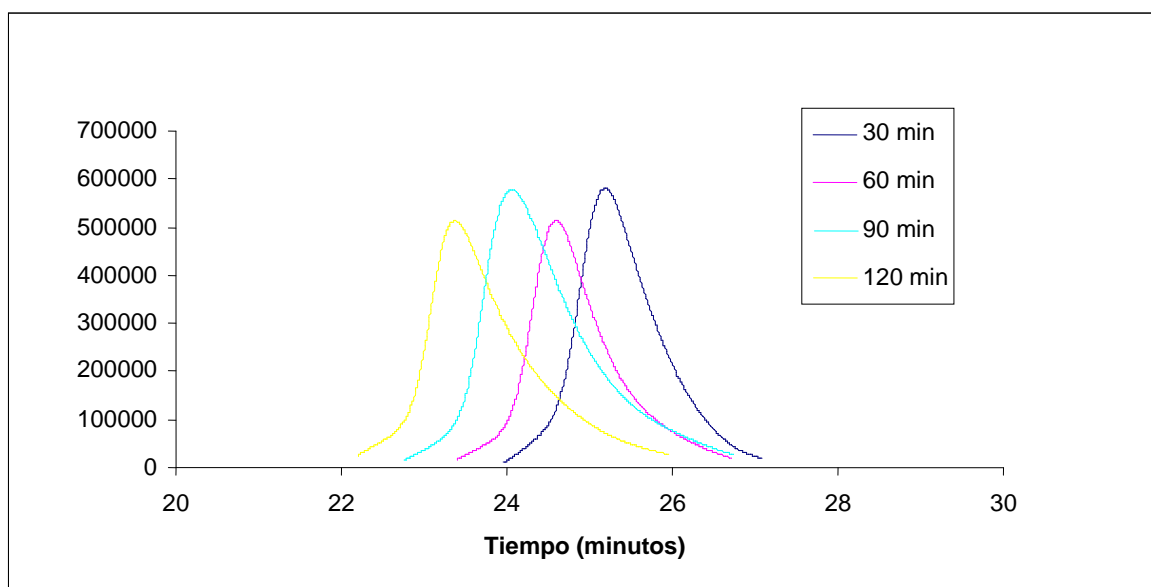


Figura 45. Curva de elución para polimerización de MMA por ATRP-GET para el caso de la relación molar Cu:Sn es de 0.75

Un aspecto importante a hacer notar es que en la evaluación de la relación molar de estaño en la reacción de polimerización ATRP-GET en metil etil cetona como disolvente no se observó el mismo comportamiento descrito anteriormente, básicamente a las tres relaciones molares casi se obtiene el mismo efecto, probablemente a que el 2-etilhexanoato de estaño tiene cierto valor de solubilidad en este disolvente por lo que un exceso no afecta el comportamiento de la polimerización.

Por último, con el fin de incrementar un poco el peso molecular de las cadenas poliméricas preparadas, se realizó una homopolimerización disminuyendo la cantidad de iniciador, para finalmente concluir con la búsqueda de las condiciones óptimas de reacción y dar paso a la preparación de los copolímeros con los monómeros del tipo azo.

Los componentes del sistema de reacción y la relación molar utilizada en esta última homopolimerización de MMA efectuada en MEK como disolvente a 80 °C, son:

Experimento	MMA	CuBr₂	HMTETA	2-EHSn (II)	2-Br-IBE
G	200	1	1.5	1	0.5

Tabla 12. Homopolimerización de MMA por ATRP con HMTETA como ligante a 80 °C en MEK disminuyendo la concentración de iniciador.

% Conversión	Tiempo (seg)	PM Teórico	PM GPC	<i>f</i>	IPD
11.80	900	4672	5405	1.156	1.358
34.08	1800	13127	10945	0.833	1.379
47.87	3600	18358	15866	0.864	1.354
57.21	5400	21903	17331	0.791	1.387
59.35	7200	22715	18000	0.792	1.352
67.83	9240	25934	20296	0.782	1.381

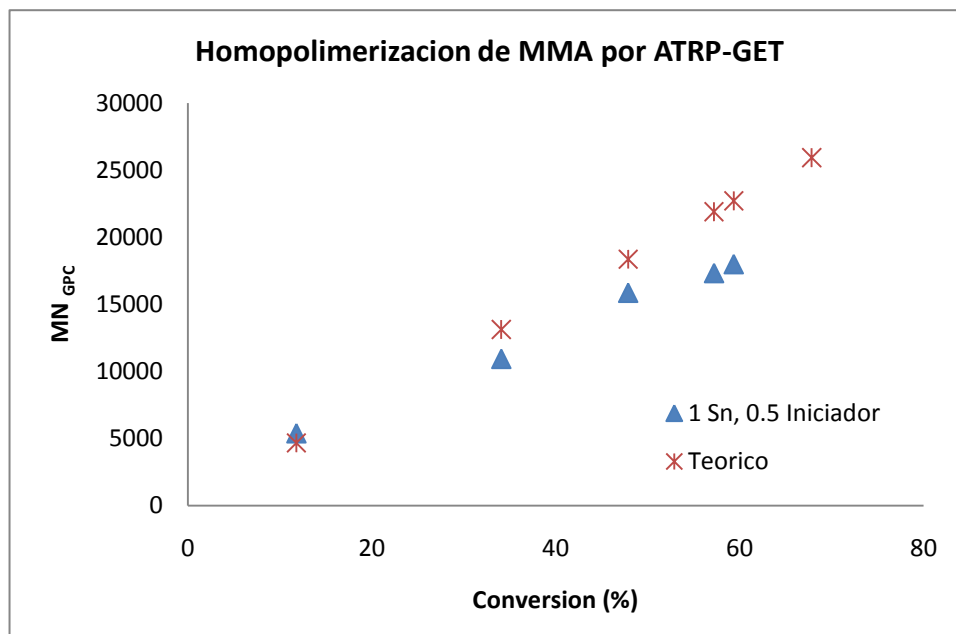


Figura 46. Correlación de PM teórico vs experimental al disminuir la concentración de iniciador.

De los datos anteriores puede deducirse una buena correlación entre los pesos moleculares empleando las condiciones experimentales ya mencionadas. Los valores de polidispersidad permanecen por debajo del 1.5.

7.2.1.4. Copolimerización del monómero azo1-MMA por ATRP-GET con HMTETA como ligante

Una vez concluido este estudio en donde se logró obtener polimetilmetacrilato empleando ATRP-GET en forma controlada, se procedió a efectuar las reacciones de copolimerización con el monómero azo 1 previamente sintetizado. La reacción se muestra en la siguiente figura:

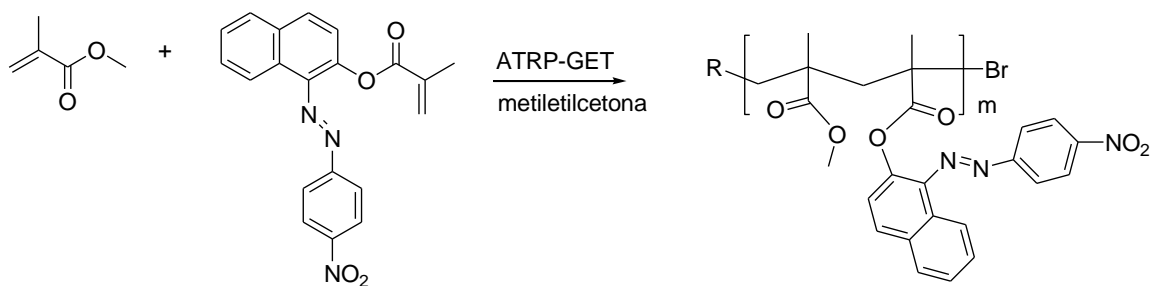


Figura 47. Reacción de copolimerización de MMA y el monómero azo1 por medio de la metodología ATRP-GET.

Para realizar las reacciones de copolimerización, se decidió emplear una mezcla de monómeros en una relación molar de 20:1 de MMA:Azo 1 empleando las mismas condiciones experimentales obtenidas en la etapa de investigación previa, es decir emplear el sistema de reacción del complejo $\text{CuBr}_2\text{-HMTETA}$ y el agente reductor de 2-etilhexanoato de estaño en una relación molar de 1:0.5 empleando metiletilcetona como solvente.

Así, se dispuso realizar la reacción bajo las relaciones mostradas en la tabla 13:

Tabla 13. Relaciones molares establecidas para la primera copolimerización de MMA-Azo1

Experimento	MMA	Azo1	CuBr_2	HMTETA	2-EHSn (II)	2-Br-IBE
H	400	20	1	1.5	0.5	0.5

En un matraz de 100 mL se colocaron el complejo de cobre II, seguido de la adición del MMA y del compuesto azo1 con la metiletilcetona, observando que el monómero del tipo azo es insoluble en la metiletilcetona, sin embargo se decidió continuar con la reacción suponiendo que al elevar la temperatura de reacción la solubilidad mejoraría. La reacción se realizó a 80°C , una vez que fue desgasificada, observando que después de los 9000 segundos, al intentar precipitar el producto de reacción, el precipitado sólo contenía un sólido naranja oscuro que al analizarlo por resonancia magnética nuclear, presenta además de las señales aromáticas, en el intervalo de 8.0 a 7.0 ppm, las señales

características en 6.2 ppm y 5.8 de los hidrógenos vinílicos del monómero azo 1, que es un indicio que la reacción de polimerización fue infructuosa.

Una explicación de lo sucedido, se puede basar en:

- Baja solubilidad del monómero azo 1 en metil etil cetona
- Una baja reactividad del compuesto azo 1 frente a reacciones de polimerización.
- Una inesperada reactividad del sistema de monómeros con el agente reductor.

Para encontrar la respuesta frente a las anteriores premisas se diseñaron una serie de experimentos diseñados para evaluar cada una de ellas.

Utilizando las condiciones experimentales ya establecidas, se evaluó el efecto de la solubilidad del monómero azo 1. Dentro de los principales parámetros a considerar fue el cambiar la cantidad de solvente empleado, temperatura de reacción, relación molar del MMA y el azo compuesto y la forma de adición de los componentes de la mezcla de reacción.

El primer experimento, se realizó al disolver el monómero azo 1 en MMA con el fin de incrementar la solubilidad, además se redujo la cantidad de la metiletilcetona en un 50%, se utilizaron las relaciones molares mostradas en la siguiente tabla

Tabla 13. Relaciones molares establecidas para la segunda copolimerización de MMA-Azo1

Experimento	MMA	Azo1	CuBr₂	HMTETA	2-EHSn (II)	2-Br-IBE
H	400	20	1	1.5	0.5	0.5

Después de haber concluido con el tiempo de reacción, las muestras se precipitaron en hexano y se recuperó un producto que fue disuelto en cloroformo y precipitado en metanol, se calcularon las conversiones y los resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Resultados de la Copolimerización de MMA : Azo 1 por ATRP-GET

Temp.	Relación molar MMA : Azo 1	% Conversión	Tiempo (seg)	PM teórico
80 °C	400 : 20	9.31	900	7249
		10.14	1800	7879
		13.05	3600	10082
		13.37	5400	10324
		13.80	7200	10651
		16.49	9000	12688

Como se puede apreciar en los resultados mostrados en la tabla anterior, la disolución del monómero azo que induce una ligera actividad en la reacción de copolimerización, sin embargo después de 2.5 horas de reacción se observó una conversión de tan solo el 16%. La grafica de conversión contra tiempo muestra un ligero comportamiento lineal, considerado los rendimientos encontrados es prematuro hablar de un éxito en la reacción de copolimerizacion en condiciones controladas.

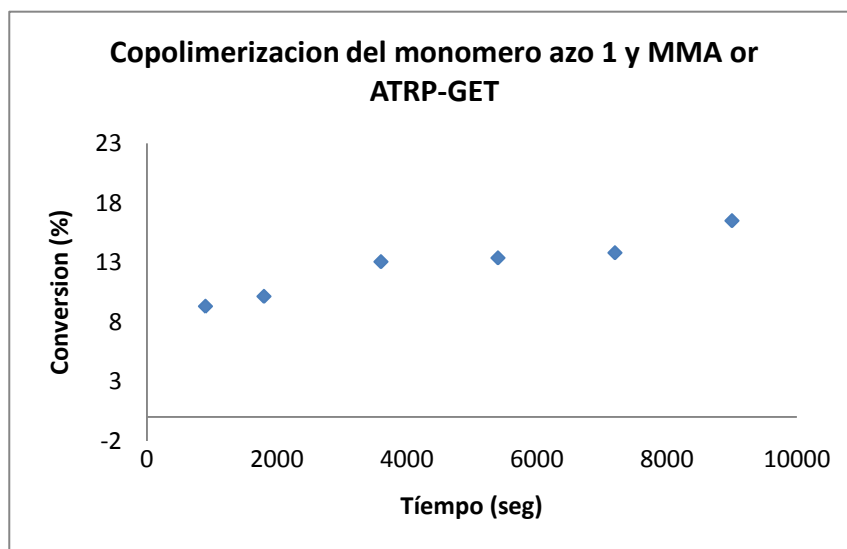


Figura 48. Reaccion de coplimerizacion del monómero azo 1 y MMA empleando ATRP-GET a 80°C.

Desafortunadamente la cantidad de polímero recuperado no fue posible contar con una muestra suficiente para por calcular el peso molecular.

De acuerdo con los resultados encontrados, se decidió reducir la cantidad del monómero azo 1 con el fin de observar su efecto sobre la reactividad del sistema de reacción, para ello se decidió emplear una relación molar 40:1 del MMA:monómero azo1. Los resultados se muestran en la tabla 15

Tabla 15. Resultados de la reacción de copolimerización azo1-MMA empleando ATRP-GET

Temp.	Relación molar MMA : Azo 1	% Conversión	Tiempo (seg)	PM
80 °C	400 : 10	5.65	900	6206
		6.90	1800	4672
		7.59	3600	7437
		9.14	5400	8386
		10.34	7200	5660
		35.24	43 200	28107

En la tabla anterior es evidente la falta de reactividad del sistema de copolimerización, en el estudio cinético, se observó que al concluir las dos horas de reacción la cantidad de precipitado del producto de interés era muy poco, por lo que se decidió aumentar el tiempo de reacción hasta doce horas, tiempo en el cual se logró obtener el 35% de rendimiento.

Al graficar el rendimiento contra el tiempo de reacción muestran un comportamiento lineal, presuponiedo el carácter controlado de la reacción de copolimerización, sin embargo al comparar los resultados obtenidos en estos experimentos con los de la homopolimerización del MMA, es evidente la baja reactividad del sistema de polimerización.

Recapitulando, podemos decir que con los experimentos realizados, se ha podido mejorar la solubilidad del monómero azo en el sistema de reacción lo que nos conduce a suponer que el compuesto azo 1 actua como in inhibidor de la reacción de polimerización, por que si su reactividad fuera muy reducida, al menos se recuperaría homopolímero de MMA, situación que no se presenta.

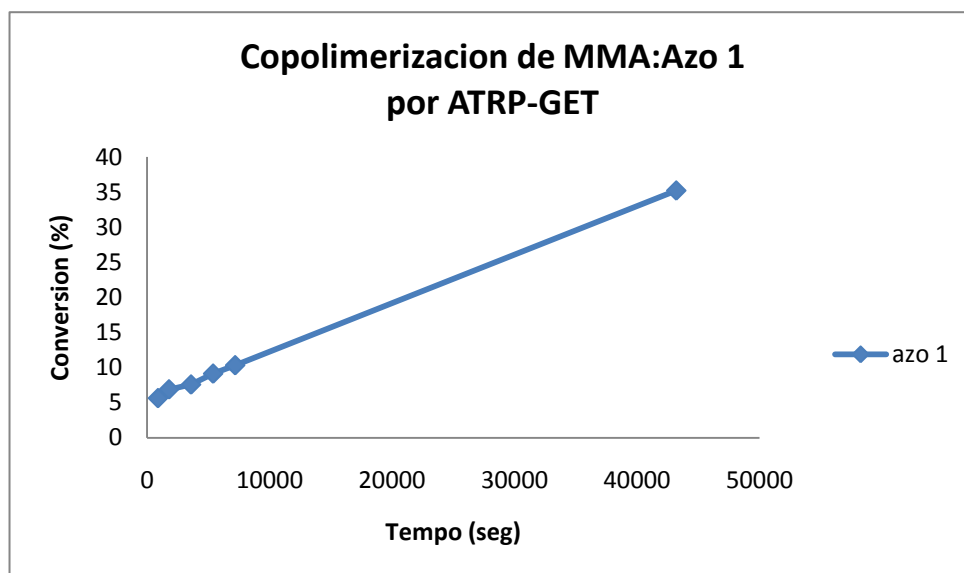


Figura 49. Reacción de copolimerización monómero azo1-MMA por ATRP-GET

Una estrategia para incrementar la reactividad del monómero azo 1 es el elevar la temperatura de reacción, por lo que se seleccionó la temperatura de 100°C y elevados tiempos de reacción bajo las mismas relaciones molares utilizadas hasta el momento. Se realizó un experimento con tiempos de reacción hasta de 12 horas, los resultados se muestran a continuación.

Tabla 16. Relaciones molares establecidas para la copolimerización de MMA-Azo1a 100° C.

Temp.	Relación molar MMA : Azo 1	% Conversión	Tiempo (seg)	Polímero Composición Azo 1 (w/w)	Polímero Composición MMA (w/w)
100 °C	400 : 10	22.63	3600	11.20	88.79
		23.11	7200	11.63	88.36
		26.05	10800	12.98	87.01
		27.35	14400	13.24	86.75
		31.50	25200	13.56	86.43
		36.26	43200	16.43	83.56

Como se puede observar, se observa un ligero incremento con respecto a la reacción de copolimerización anterior, logrando, después de 12 horas un 36 % de rendimiento.

Los copolímeros fueron analizados por medio de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, calculando la composición de los monómeros, al relacionar los diez hidrógenos aromáticos del monómeros azo 1 que tienen un desplazamiento químico en el intervalo de 8.2 a 7.5 ppm y los tres hidrógenos metilénicos del grupo metoxilo del MMA que aparecen en 3.80 ppm, espectro mostrado en la figura 50.

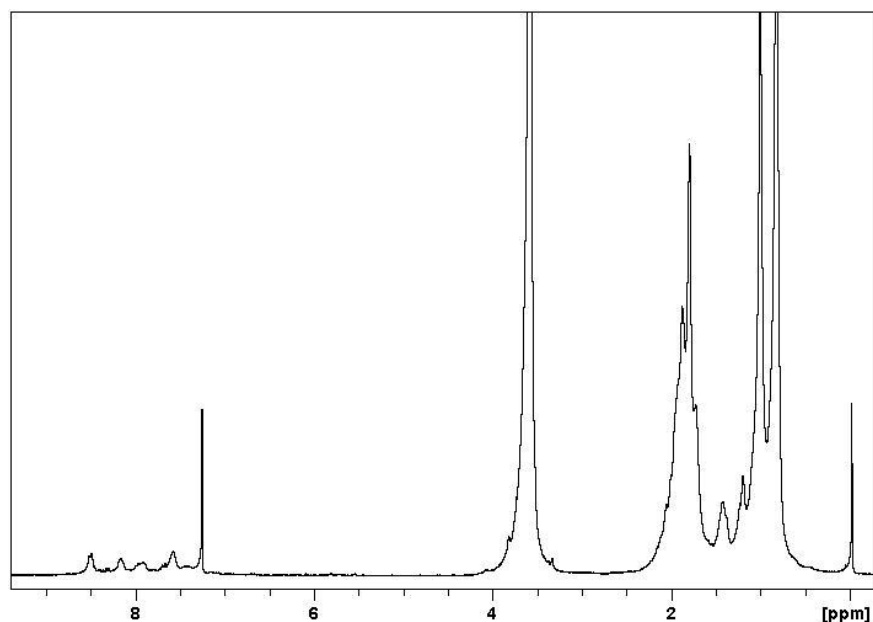


Figura 50. Espectro de ^1H RMN del copolímero Azo 1-MMA después de 12 horas de reacción.

El comportamiento de la conversión con respecto al tiempo en la figura 51 se puede observar que existe cierta linealidad por los que se pudiera pensar que mantienen el comportamiento con las anteriores experimentos, un control en la reacción de polimerización.

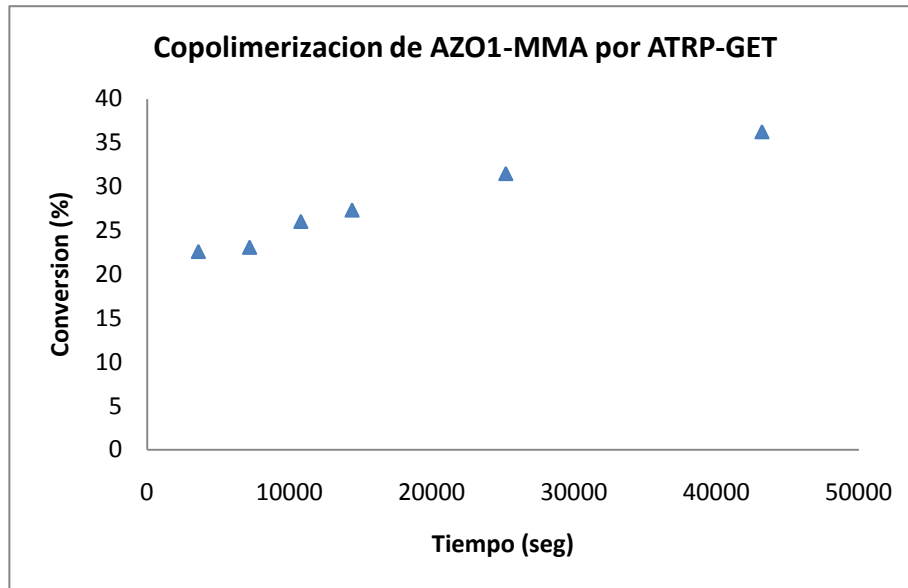


Figura 51. Comportamiento de la reacción de copolimerización Azo1-MMA por ATRP-GET.

Con respecto al comportamiento cinético de la reacción de copolimerización, con los datos de la composición del copolímero, se calcularon las concentraciones de los dos comonómeros con respecto al tiempo, con el objetivo de modelar el mecanismo de reacción de primer orden, esto con respecto al consumo de monómero.

Del análisis cinético de los datos disponibles para ambos monómeros, se intentará conocer el comportamiento de la reactividad de las dos especies con el fin de poder establecer la baja reactividad de esta copolimerización.

En la figura 52 se muestra el modelo cinético de primer orden para cada monómero.

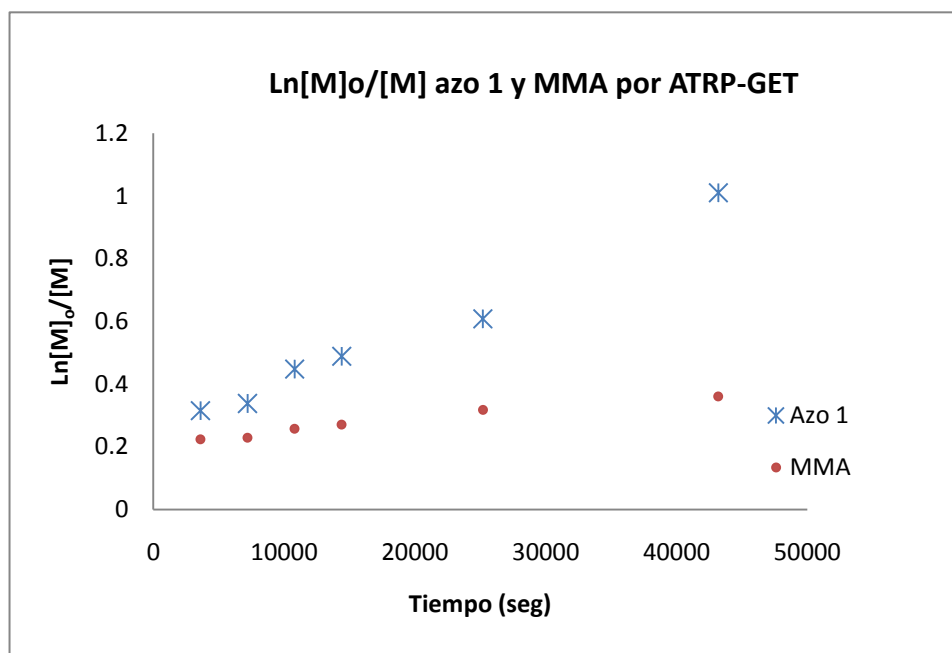


Figura 52. Modelo cinético de primer orden para la reacción de copolimerización del compuesto azo 1 y MMA por ATRP-GET.

Como se puede observar en la figura anterior, existe una muy buena correlación con el modelo cinético de primer orden al tener factores de correlación mayores a 0.989 para ambos monómeros, este dato muestra que la reacción de polimerización procedió de una manera controlada.

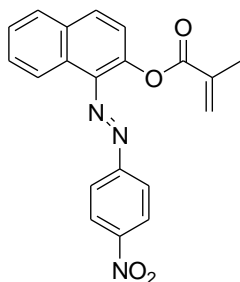
Con el fin de observar la reactividad de ambos monómeros se calcularon las constantes de velocidad aparentes encontrando los valores mostrados en la tabla 17.

Tabla 17. Constantes de velocidad aparentes de polimerización para MMA y el monómero Azo1

Monómero	$K_{app} \text{ (seg}^{-1}\text{) } \times 10^{-05}$
MMA ATRP-GET	3.9713
MMA ATRP5	5.6204
MMA copolímero ATRP-GET	0.359
AZO 1	1.731

Como se puede observar en la tabla anterior, al comparar las constantes de velocidad aparente obtenidas bajo condiciones de ATR-GET con el valor de esta constante para el MMA frente a la reacción de copolimerización con el compuesto azo 1, podemos decir que el MMA reduce en un factor de 10 su velocidad de polimerización, lo que nos lleva a suponer que existe una inhibición de la polimerización del MMA por el compuesto azo.

Revisando la estructura química del compuesto azo, observamos que existe una conectividad desde el grupo nitro hasta el grupo vinílico de la fracción acrílica que pudiera afectar la reactividad del radical libre que se genera en la reacción de copolimerización. Esta deslocalización afecta la reactividad en la reacción de polimerización.



Una estrategia para evitar el fenómeno observado en la reacción de copolimerización es la introducción de “espaciadores”, es decir romper con la conectividad del promovida por los electrones no enlazantes del oxígeno fenólico al introducir cadenas alquílicas. En este sentido se intentó la síntesis de grupos que contienen dos y nueve átomos de carbono, sin embargo por cuestiones de tiempo ya no fue posible probarlos como monómeros frente a reacciones de copolimerización de MMA.

CONCLUSIONES

Una vez realizado la experimentación y analizado los resultados podemos mencionar las siguientes contribuciones:

Con respecto a la síntesis de los monómeros tipo azo:

- Se logró obtener el pigmento monomérico -((4-nitrofenil)diazenil)naftalen-2-il-metacrilato con rendimientos globales de 65%. La caracterización por diversas técnicas espectroscópicas tales como IR, ^1H y ^{13}C -RMN, COSY y espectrometría de masas corroboran la estructura propuesta.

Con respecto a la reacción de copolimerización de MMA por medio de ATRP-GET:

- Fue posible realizar la reacción de homopolimerización de MMA empleando cobre II como materia prima en la reacción de polimerización, empleando la generación de especies activas a través de reacciones de reducción con estaño II.
- La relación molar de estaño(II)-cobre(II) así como la solubilidad de la sal de estaño es un parámetro a considerar en reacciones ATRP.
- Empleando metil etil cetona, el complejo de cobre-HMTETA y 2-etilhexanoato de estaño se logró establecer una relación molar de 1:0.5 entre especie oxidada:agente reductor, bajo estas condiciones se logra obtener un homopolímero en un 90% de rendimiento, factores de iniciación cercanas a uno y IPD de 1.3.

Con respecto a la reacción de copolimerización del monómero azo 1 y MMA:

- La copolimerización del MMA con el monómero azo 1 indica una baja reactividad logrando el 36 % de rendimiento a doce horas de reacción. Sin embargo aparentemente la reacción de copolimerización se realiza de forma controlada.
- El cálculo de las constantes de velocidad aparentes de polimerización dan indicios que el MMA tiene una baja reactividad debido al el efecto electrónico generado por la presencia del grupo nitro y azo en la molécula del monómero sintetizado.

IX. TRABAJO A FUTURO

Gran parte del trabajo experimental estuvo dedicado a la optimización de las condiciones de reacción para la homopolimerización del MMA por ATRP-AGET, de lo que finalmente se obtuvieron resultados por demás interesantes. Por tal motivo, se plantea como uno de los objetivos a futuro, el utilizar estas condiciones para adecuarlas a la preparación de los copolímeros al azar con los monómeros azo 1, 2 y 3 en un mejor rendimiento.

Para tal efecto, es necesario, primero, concluir la etapa de síntesis de los monómeros azo 2 y 3, además de, su adecuada purificación y caracterización. Por la complejidad de las moléculas es importante realizar la caracterización con una técnica espectroscópica que permita asignar correctamente la posición de los grupos sustituyentes sobre la estructura principal y la estereoquímica de la molécula. Esto puede lograrse por ejemplo, realizando estudios correlacionales entre núcleos por RMN en el equipo de 500 MHz que el CIQA está muy próximo a adquirir.

Una vez sintetizados ambos monómeros, el siguiente paso será comprobar que efectivamente el curso de la polimerización (bajo las condiciones experimentales ya establecidas) puede verse afectado por el efecto electrónico generado en el monómero azo 1 y que estará ausente en los 2 nuevos monómeros.

Las relaciones de reactividad para todos los monómeros azo deberán ser calculadas y al mismo tiempo la cantidad de moléculas de este tipo presentes por cadena de polímero deberá también ser cuantificada.

Por último, asumiendo que se logró el control en la copolimerización, la última etapa será evaluar las propiedades ópticas de los materiales sintetizados y comprobar que en efecto,

pueden ser utilizados en la construcción de los dispositivos de óptica no-lineal mencionados en la sección de antecedentes.

X. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Xie S., Natansohn A., and Rochoni P. *Chem. Mater.* 1993, 5, 403-411
2. Heinz Dürr, Henri Bouas-Laurent, *Photochromism molecules and Systems*, Ed. Elsevier. 1990
3. Heinrich Zollinger, “*Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*”, Second, revised edition, 1991
4. Devore G., Muñoz Mena E., *Química orgánica* Ed. Publicaciones cultural 1976.
5. Leach. R.H, *The printing ink manual*, 5t edition, Ed London Blueprint 1993
6. Paik, C.; Morawetz, H. *Macromolecules* 1972, 5, 171.
7. Wildes, P. D.; Pacifici, J. G.; Irick, G.; Whitten, D. G. *J. Am .Chem. Soc.* 1971, 93, 2004.
8. Xie S., Natansohn A., Rochon P., *Chem. Mater.* 1993,5, 403-411
9. Matyjaszewski K., J. Xia; *Chem. Rev.*, 2001, 101, 2921.
10. Wade A. Braunecker, Krzysztof Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* 32, 2007, 93–146
11. Fischer, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 1885
12. Kato M., M. Kamigaito, Sawamoto M., Higashimura T.; *Macromolecules*, 1995, 28, 1721.
13. Wang J. S., Matyjaszewski K., *J. Am. Chem. Soc.*; 1995, 17, 5614.
14. Fischer H, *Chem. Rev.* 2001, 101, 3581
15. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1995, 28, 7901.
16. Matyjaszewski K., Wang J, Grimaund T, and Shipp A,
17. Matyjaszewski, K.; Jo, S.; Paik, H.; Shipp, D. A. *Macromolecules* 1999, 32, 6431.
18. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1995, 28, 1721.
19. Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1997, 30, 2216.
20. Granel, C.; Dubois, P.; Je'ro'me, R.; Teyssie', P. *Macromolecules* 1996, 29, 8576.

21. Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1998, *31*, 6756.
22. Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1997, *30*, 4507.
23. Lecomte, P.; Drapier, I.; Dubois, P.; Teyssie, P.; Jérôme R. *Macromolecules* 1997, *30*, 7631.
24. Moineau, G.; Granel, C.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* 1998, *31*, 542.
25. Najun Li, Qingfeng Xu, Jianmei Lu, Xuwei Xia, Lihua Wang, *Macromol. Chem. Phys.* 2007, *208*, 399-404.
26. Matyjaszewski, K.; Wang, J.-L.; Grimaud, T.; Shipp, D. A. *Macromolecules* 1998, *31*, 1527.
27. Wang, J.-L.; Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1997, *30*, 6507.
28. Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E. *Macromolecules* 1997, *30*, 31.
29. Patten, T. E., Matyjaszewski, K. *Acc. Chem. Res.* 1999, *32* 895-903.
30. Wang J. Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117*, 5614-5615
31. Singha, N. K.; Klumperman, B. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, *21*, 1116.
32. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, *32*, 2420.
33. Destarac, M.; Bessière, J. M.; Boutevin, B. *Macromol. Rapid Commun.* 1997, *18*, 967.
34. Kickelbick, G.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* 1999, *20*, 341.
35. Haddleton, D. M.; Jasieczek, C. B.; Hannon, M. J.; Shooter, A. J. *Macromolecules* 1997, *30*, 2190.
36. Xia J. and Matyjaszewski K., *Macromolecules* 1997, *30* 7697-7700
37. Tang X., Gao L., Fan X., Zhou Q., *Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 45, 1653-1660.
38. Wang G., Zhu X., Zhenping C., Zhu J., *Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, 2358-2307.
39. Ikeda T., Horiuchi S., Karanjit B, Kurihara S., and Tazuke S., *Macromolecules* 1990, *23*, 36-42.
40. Sasaki T., Ikeda T., and Ichimura K., *Macromolecules* 1992, *25*, 3807-3811.

41. Kahler W., Douglas R. Robello, Craig S. Willand, and David J. Williams, *Macromolecules* 1991,24, 4589-4599
42. Mensinger, H.; Biswas, A.; Poths, H. *Macromolecules* 1992,25, 3156
43. Pakula, T.; Zentel, R. *Makromol. Chem.* 1991, 192, 2401.
44. Ho M.S., Natansohn A., Rochon P, *Macromolecules* 1995, 28, 6124-6127
45. A. S. Brar, Puneeta. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 2076–2085 (2006)
46. J Ziegler and Matyjaszewski K., *Macromolecules* 2001, 34, 415-424
47. Cornel Hagiopol "Copolymerization Toward a Systematic Approach", Klumer Academic/ Plenum Publisher, 1999.
48. Frank R Mayo, Frederick M, Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66 , 1594
49. Fineman, M. Ross,S.P. *J. Polym. Sci.*, 5, 259-262
50. Kelen T. Tudos F. J. *Macromol. Sci.-chem A9(1)*, pp. 1-27 1975
51. Kelen, T., Tudos., Turesanyi, B and Kennedy, J.P, *J. Polym. Sci. Poly. Chem*, 1977,15, 3041-3074
52. Huglin (MH) R. Mao, M. B. Huglin; *Polymer*, 1993, vol. 34 num.8
53. Tidwell P. W., Mortimer G.A., *Journal of polymer science: Part A*
54. Volker J. *Makromol Chem*, 1972, 161, 161
55. Min K., Gao H., Krzysztof Matyjaszewski, *Macromolecules* 2007, 40, 1789-1791
56. Jakubowski W., Matyjaszewski K., *Macromolecules* 2005, 38, 4139-4146
- X. [Woche, G, Wolfgang R, Dieter W. **GER DD 292592**, 1991]
57. Hegarty, A. F. "The Chemistry of Diazonium and Diazo Group's"; Edit. Wiley: N.Y., 1978, p545.
58. Bentley, T. W.; Llewellyn, G.; McAlister, J. A.; *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 7927
59. G. Rodríguez, *Obtención de copolímeros en bloque PMMA-b-PFC por ATRP catalizada por cobre*, Tesis de maestría CIQA, 2006,
60. A. Hinojosa, *Síntesis de copolímeros al azar PMMA-r-PSO por ATRP catalizada por cobre*, Tesis de maestría CIQA, 2006
61. Oh, J. K; Matyjaszewski, K. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2006, 44(12), 3787-3796
62. Tang W.and Matyjaszewski K., *Macromolecules* 2006, 39, 4953-4959

