



**CENTRO DE INVESTIGACION
EN QUIMICA APLICADA**

TESIS

**Síntesis de copolímeros GMA-r-1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-
3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopirán-2,2'-indolenina.**

Presentada por:

MILDRED FLORES GUERRERO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores: Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

M.C. Gladys de los Santos Villarreal

Saltillo, Coahuila

Septiembre 2006

INDICE DE CAPÍTULOS

Capítulo		Página
I	INTRODUCCIÓN	1
II	ANTECEDENTES	4
2.1	Definición del fotocromismo	5
2.1.1	Derivados de la espiriobenzopirandinolina	6
2.1.2	Aplicaciones y futuras tendencias	8
2.2	ATRP (Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo)	8
2.2.1	Velocidad	12
2.2.2	Peso molecular y distribución de pesos moleculares	13
2.2.3	Iniciadores	14
2.2.4	Catalizadores	18
2.2.4.1	Cobre	18
2.2.5	Monómeros	19
2.2.5.1	Estirénicos	20
2.2.5.2	Acrilonitrilo	21
2.2.5.3	Metacrilatos	21
2.2.5.4	Metacrilato de Glicidilo	23
2.2.5.4.1	Funcionalidades acrílicas y vinílicas	24
2.2.5.4.2	Funcionalidades epóxicas	24
2.2.5.4.3	Reacciones típicas del Metacrilato de Glicidilo	24
2.3	Relaciones de reactividad	30
2.3.1	Análisis de datos experimentales	31
2.3.2	Métodos empleados para el cálculo de las relaciones de reactividad	34
2.4	Mecanismo general para la polimerización catiónica	39
2.4.1	Reacción de apertura anular por un electrófilo	39
2.4.2	Monómeros epóxicos	39
2.4.3	Fotoiniciadores	40
2.4.4	Agentes estabilizadores	42
2.5	Determinación del valor de conversión en una polimerización catiónica fotoinducida por espectroscopia infrarroja a tiempo real (IR-RT)	43
III	HIPÓTESIS	45
IV	OBJETIVOS	46
V	METAS	47
VI	PARTE EXPERIMENTAL	48
6.1	Equipo analítico	48
6.2	Purificación de disolventes y reactivos	49
6.3	Metodología para la preparación de moléculas fotoactivas	52
6.3.1	Preparación del compuesto Bromuro de N-(hidroxietil)-2,3,3-trimetilindolenina	52
6.3.2	Preparación del Bromuro de N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolenina	53

6.3.3	Preparación del 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3', 3'- dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2, 2'-indolina	53
6.4	Metodología para la homopolimerización y copolimerización del Metacrilato de Glicidilo	54
6.4.1	Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/PMDETA, con el iniciador metil-2-bromo- propionato en Tolueno a 50°C	55
6.4.2	Descripción general del método para efectuar la homopolimerización del GMA empleando el sistema catalítico Cu/HMTETA, con el iniciador metil-2-bromo- propionato en Tolueno a 50°C	56
6.4.3	Descripción general del método para efectuar la homopolimerización del GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy, con el iniciador metil-2-bromo- propionato en Tolueno a 50°C	57
6.4.4	Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA con el iniciador Bromuro de alilo en Tolueno a 50°C	58
6.4.5	Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy con el iniciador Bromuro de alilo en Tolueno a 50°C	60
6.4.6	Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy con el iniciador Bromuro de alilo en Tolueno a 70°C	61
6.4.7	Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy con el iniciador Bromuro de alilo en Tolueno a 90°C	62
6.4.8	Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy con el iniciador Bromuro de alilo en Metil-etil-cetona a 50°C	64
6.4.9	Método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA iniciado por 2-metil-2-bromo-propionato de etilo en MEC a 50°C variando la concentración molar del ligando	65
6.4.10	Descripción general del método para preparar los copolímeros (PGMA-r-PFc) empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy iniciado por Bromuro de alilo en Tolueno a 50, 75 y 90°C	67

6.4.11	Descripción general del método para la preparación de copolímeros Poli(GMA-r-Fc) empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA con el iniciador 2-metil-2-bromo-propionato de etilo en Metil-etil-cetona a 50°C	69
6.5	Determinación de las Relaciones de Reactividad de los copolímeros Poli(GMA-r-Fc) por el método propuesto por Kelen-Tüdös	71
6.6	Evaluación de los copolímeros Poli(GMA-r-Fc) por espectroscopía ultravioleta	71
6.6.1	Determinación de la Energía de Activación (Ea)	72
6.7	Preparación del iniciador fotoquímico y su aplicación en la reacción de entrecruzamiento por reacción de apertura anular	72
6.7.1	Preparación del n-decil-fenil-eter	73
6.7.2	Preparación del compuesto Tosilato de deciloxifenil-Iodobenceno	73
6.7.3	Preparación del compuesto hexafluoroantimonato de (4-deciloxifenil)feniliodonio	74
6.7.4	Formulaciones empleadas para la polimerización fotoquímica	75
6.7.5	Cinética de polimerización por IR a tiempo real	75
VII	RESULTADOS Y DISCUSIONES	77
7.1	Síntesis del monómero fotoactivo	78
7.2	Homopolimerización del monómero Metacrilato de Glicidilo empleando la técnica ATRP	83
7.2.1	Selección del disolvente	87
7.2.2	Selección de la temperatura	95
7.2.3	Selección del iniciador	103
7.2.4	Selección del ligando	109
7.2.4.1	Variación de la relación molar del ligando HMTETA	113
7.3	Copolimerización del Metacrilato de Glicidilo con el 1'-[2-(metacriloxi)etil]-6-nitro-3',3'-dimetil-espiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina	117
7.4	Determinación de Relaciones de Reactividad	125
7.5	Evaluación de los copolímeros Poli(MAG-r-1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina) por espectroscopía ultravioleta	133
7.6	Polimerización fotoquímica monitoreada por espectroscopia infrarroja a tiempo real	140
7.6.1	Síntesis del iniciador fotoquímico del tipo ariliodonio	140
7.6.2	Reacciones de apertura anular del copolímero Poli(GMA-r-FC)	144
VIII	CONCLUSIONES	147
IX	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	150

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
1	Representación de un compuesto espiropirano	6
2	Equilibrio Fotocromático-Merocianina	7
3	Método general del proceso ATRP	9
4	Esquema general de ATRP	11
5	Variación lineal típica de la conversión vs el consumo de monómero	13
6	Algunos cloruros de sulfonilo que son empleados como iniciadores ATRP	17
7	Varios monómeros estirénicos polimerizados por ATRP	21
8	Estructura del Metacrilato de Glicidilo	23
9	Cinética de primer orden para la ATRP de GMA iniciada por el 2-bromopropionitrilo, catalizada por el bromuro de N-(n-propil)-2-piridilmetamina-cobre (I) en difenil éter a temperatura ambiente	26
10	Peso Molecular promedio en número y distribución de pesos moleculares como una función de la conversión del monómero para la ATRP de GMA	26
11	Homopolimerización del GMA en tolueno a 30°C, empleando los catalizadores CuBr y CuCl con el iniciador Etil-bromo-isobutirato. ○ EBrIB/CuBr, ● EBrIB/CuCl	28
12	Homopolimerización del GMA empleando difeniléter como disolvente, a 30° y 50° C respectivamente. (c) y (d) Variación del peso molecular, $M_{n,SEC}$, con respecto a la conversión; (e) y (f) Dependencia del índice de polidispersidad del PGMA, con la conversión	29
13	Reacción de apertura anular por un electrófilo	39
14	Estructura general de los iniciadores fotoquímicos derivados del ariliodonio y arilsulfonios	40
15	Proceso de disociación de las sales de diariliodonio y triarilsulfonio en presencia de luz UV	41
16	Estructura del monómero fotocromático del tipo BIPS	78
17	Esquema general de la síntesis del monómero fotocromático	79
18	Síntesis de la sal de Bromo de la N-(2,3-hidroxietil)-2,3,3-trimetilindolenina	80
19	Esterificación de la sal de Bromo	80
20	Reacción de condensación de la sal de Bromo de la N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolina	81
21	Espectro de ^1H de la 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetil-espiro-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina	82
22	Espectro de ^{13}C de la 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetil-espiro-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina	83
23	Representación de la homopolimerización del Metacrilato de Glicidilo	84
24	Mecanismo de la reacción de polimerización radicalica por transferencia de átomo	86
25	Disolventes empleados en la homopolimerización del GMA	88
26	Espectro ^1H RMN del homopolímero PGMA	90
27	Gráfica de Conversión (%) vs Tiempo (min), para la homopolimerización de GMA, empleando MEC y Tolueno	91

Figura	Página
28 Gráfica de Conversión (%) vs Peso Molecular experimental	93
29 Gráfica de $\ln(M_0/M)$ vs tiempo (min). Comparación de los disolventes Tolueno y MEC para la homopolimerización de GMA a 50°C	94
30 Gráfica de conversión (%) vs tiempo (min) a 50°C, 70°C y 90°C	98
31 Gráfica de Conversión (%) vs M_n , para evaluar el efecto de la temperatura en la homopolimerización de GMA	99
32 Gráfica de $\ln(M_0/M)$ vs tiempo (min). Comparación de tres diferentes temperaturas para la homopolimerización de GMA	100
33 Cromatograma del homopolímero obtenido a 50°C	101
34 Cromatograma del homopolímero obtenido a 70°C	101
35 Cromatograma del homopolímero obtenido a 90°C	102
36 Efecto de la temperatura sobre el Índice de Polidispersidad para la homopolimerización de GMA a 50°C, 70°C y 90°C	103
37 Estructura de los iniciadores empleados para la homopolimerización de GMA	104
38 Gráfica de conversión (%) vs tiempo (min) empleando tres diferentes iniciadores 2-metil-bromo propionato de etilo, bromuro de alilo y metil-2-bromo-propionato	107
39 Gráfica de $\ln(M_0/M)$ vs tiempo (min). Comparación de los iniciadores 2-metil-2-bromo-propionato de etilo, Bromuro de alilo y Metil-2-bromo-propionato	108
40 Estructura de los ligandos empleados para la homopolimerización de GMA	109
41 Gráfica de conversión (%) vs tiempo (min) para la homopolimerización de GMA, empleando diferentes ligandos	112
42 Cinética de primer orden para la polimerización de GMA con diferentes ligandos	112
43 Variación del ligando. Conversión (%) vs tiempo (min). Cinética de primer orden para la polimerización de GMA a 50°C, empleando Tolueno como disolvente, con una variación en los equivalentes del ligando	115
44 Esquema de la copolimerización del monómero fotocromático y el GMA	117
45 Copolímero Poli(GMA-r-Fc) antes y después de la exposición a la luz ultravioleta	118
46 Espectro ^1H RMN del copolímero Poli(GMA-r-FC)	119
47 Curva de elusión de una muestra tomada a los treinta minutos de reacción	120
48 Evaluación por GPC de los copolímeros preparados usando el detector de índice de refracción	121
49 Evaluación por GPC de los copolímeros preparados usando el detector de ultravioleta	121
50 Peso molecular promedio en número ($M_{n, \text{GPC}}$) vs, conversión (%)	124
51 Índice de polidispersidad obtenido de los detectores de Índice de Refracción y Ultravioleta, para la copolimerización del GMA y el compuesto fotocromático	125
52 Gráfica de comparación del método de Kelen-Tüdös normal y extendido	132

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
53	Espectros ultravioleta de los copolímeros en su estado basal y en su estado excitado	135
54	Cálculo de la energía de activación en Kcal/mol para los copolímeros PGMA-r-FC	138
55	Cálculo de la energía de activación en Kcal/mol para los copolímeros PGMA-r-FC	138
56	Síntesis del iniciador fotoquímico de ariliodonio	141
57	Espectro ¹ H RMN del n-decil-feniléter	142
58	Espectro ¹ H RMN del iniciador fotoquímico hexafluoroantimonato de (4-deciloxifenil)feniliodonio	143

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla</i>		<i>Página</i>
I	Polimerizaciones en solución de GMA en diferentes disolventes a temperatura ambiente	27
II	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA, empleando el sistema catalítico Cu(I)/PMDETA y Tolueno como disolvente a 50°C	55
III	Relaciones molares de la homopolimerización de GMA, empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA y Tolueno como disolvente a 50°C	57
IV	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy en Tolueno a 50°C	58
V	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA y Tolueno como disolvente a 50°C	59
VI	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy y Tolueno como disolvente a 50°C	61
VII	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy y Tolueno como disolvente a 70°C	62
VIII	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy y Tolueno a 90°C	63
IX	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy y Metil-etil-cetona a 50°C	65
X	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando 1.5 equivalentes del ligando HMTETA a 50°C	65
XI	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando 2 equivalentes del ligando HMTETA a 50°C	66
XII	Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando 3 equivalentes del ligando HMTETA a 50°C	66
XIII	Relaciones molares empleadas para la copolimerización del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-indolenina a 50°C	68
XIV	Relaciones molares empleadas para la copolimerización del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-indolenina a 75°C	68
XV	Relaciones molares empleadas para la copolimerización del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-indolenina a 90°C	69
XVI	Relaciones molares empleadas para la copolimerización del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-indolenina a 50°C, empleando 1.5 equivalentes de HMTETA	70
XVII	Relaciones empleadas para la determinación de las relaciones de reactividad	71
XVIII	Preparación de las soluciones madre para la evaluación cinética	72
XIX	Formulaciones empleadas para la polimerización catiónica iniciada por la sal de diarilsulfonio	75

<i>Tabla</i>		<i>Página</i>
XX	Resultados de conversión y determinación del peso molecular para la reacción de homopolimerización de GMA empleando Tolueno como disolvente a 50°C	92
XXI	Resultados de conversión y determinación del peso molecular para la reacción de homopolimerización de GMA empleando MEC como disolvente a 50°C	92
XXII	Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP para la homopolimerización de GMA a 50°C	96
XXIII	Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP para la homopolimerización de GMA a 70°C	97
XXIV	Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP para la homopolimerización de GMA a 90°C	97
XXV	Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA, empleando los diferentes iniciadores a 50°C	105
XXVI	Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA, empleando Bromuro de alilo como iniciador a 50°C	106
XXVII	Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA, empleando 2-metil-2-bromo-propionato de etilo como iniciador a 50°C	106
XXVIII	Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA a 50°C, empleando PMDETA como ligando	110
XXIX	Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA a 50°C, empleando HMTETA como ligando	111
XXX	Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA a 50°C, empleando BiPy como ligando	111
XXXI	Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA empleando 1.5 equivalentes de HMTETA	114
XXXII	Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA empleando 2 equivalentes de HMTETA	114
XXXIII	Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA empleando 3 equivalentes de HMTETA	115
XXXIV	Resultados de Mn, Mw e IDP para la homopolimerización de GMA empleando 1.5 equivalentes de HMTETA	116
XXXV	Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP, para la copolimerización del GMA y del monómero fotocromático a 50°C, empleando detector de índice de refracción	122
XXXVI	Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP, para la copolimerización del GMA y del monómero fotocromático a 50°C, empleando el detector de ultravioleta	123
XXXVII	Relaciones empleadas de los comonómeros para la determinación de las relaciones de reactividad	128
XXXVIII	Fracciones molares de los monómeros empleados para la determinación de las relaciones de reactividad	129

<i>Tabla</i>		<i>Página</i>
XXXIX	Parámetros Kelen-Tüdös normal para la copolimerización del GMA y del 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina	130
XL	Parámetros Kelen-Tüdös extendido para la copolimerización del GMA y del 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina	131
XLI	Constantes cinéticas de fotocoloración a diferentes temperaturas	136
XLII	Constantes cinéticas de fotodecoloración a diferentes temperaturas	137
XLIII	Energía de activación de las especies fotoactivas (decoloración)	139
XLIV	Energía de activación de las especies fotoactivas (coloración)	139
XLV	Relaciones empleadas para la reacción de apertura anular del copolímero Poli(GMA-r-Fc)	145

I. INTRODUCCIÓN

Es conocido que la cantidad de radiación ultravioleta (UV) en nuestro entorno se ha incrementado considerablemente en los últimos años. Algunas de las fuentes más importantes de este tipo de radiación son la luz solar, las pantallas de televisión, así como las de computadora. Debido a que esta radiación afecta nuestro sistema ocular, son necesarias opciones que permitan disminuir la cantidad de dicha radiación que incide en nuestros ojos, pero sin afectar la transmisión de la radiación visible. La forma más simple de evitar la radiación UV es el empleo de materiales donde un pigmento se disperse en el medio donde se transmite la radiación. Sin embargo, esta solución implica la alteración permanente de las propiedades ópticas del material, además de otras propiedades como la transmisión de radiación infrarroja y por consiguiente, sus propiedades térmicas, lo cual limitaría su uso, sobre todo en materiales de construcción ^[1].

El empleo de materiales que responden a un impulso externo (inteligentes o “smart”) representa una solución adecuada al problema que nos ocupa. Entre estos materiales se encuentran los compuestos electro^[2] y fotocromáticos^[3]. Dichos materiales reaccionan, ya sea a un impulso eléctrico o a la radiación electromagnética en la región ultravioleta, constituyéndose como materiales capaces de absorber radiación electromagnética en la región ultravioleta-visible de una forma reversible. Esto da la oportunidad de poder seleccionar un material de muy baja transmisión en presencia de radiación solar y de muy alta transmisión en ausencia del mismo, con lo cual se optimiza la energía, al mejorar las propiedades ópticas del material. Los compuestos electrocromáticos parecerían ser los viables en este tipo de aplicaciones debido a su funcionalidad, sin embargo, el alto costo de su preparación y aplicación limitan su empleo^[4]. Por lo tanto, estos materiales han sido usados principalmente en la manufactura de productos de alto valor como lo son los dispositivos electrónicos, espejos y vidrios de carros de lujo, entre otros^[5].

Por su parte, los compuestos fotocromáticos pueden ser empleados más fácilmente en sistemas de reducción de radiación ultravioleta-visible, ya que no requieren de condiciones

especiales para la transformación química que genera el color, sólo deben de ser expuestos a la radiación ultravioleta para cumplir su función.

Los materiales fotocromáticos experimentan un oscurecimiento reversible, el cual consiste en un cambio de tonalidad en el color. Esta propiedad es muy útil en la industria de la construcción, para la fabricación de ventanas de edificios, ya que puede ser controlada dinámicamente por la luz solar. Este tipo de compuestos puede reducir el coeficiente de oscurecimiento (SC_c), además de controlar el coeficiente de ganancia de calor solar ($SHGC_c$) y la proporción de luz natural hacia los interiores.

La incorporación de materiales poliméricos^[6,7], es muy importante desde el punto de vista práctico, en aplicaciones donde son requeridos materiales fotocromáticos en forma de películas, láminas, cubiertas, etc. Debido a esto, es interesante el desarrollo de nuevas películas acrílicas fotocromáticas.

La radiación λ_1 actúa en la especie A para generar una especie B, y así alcanzar un estado fotoestacionario. En ausencia de radiación e incluso por un proceso térmico, la especie B regresa a su forma original. Debido a que las especies coloreadas que se generan son estados altamente conjugados, los radicales o iones que poseen pueden fácilmente reaccionar con el oxígeno ambiental o con el disolvente y producir especies inactivas que ya no son capaces de revertir la reacción fotocromática. Se dice entonces que el material alcanzó su estado de “fatiga”^[7-9], es decir, que la eficiencia cuántica disminuye para las reacciones de formación y de reversión del color, debido a la descomposición de los compuestos fotocromáticos^[10]. Una de las formas de impedir la fatiga de los compuestos fotocromáticos en una aplicación definida, es el empleo de aminas impedidas como estabilizadores ultravioleta, dentro la formulación del producto en la aplicación final^[11].

Una manera de preparar un recubrimiento que además de experimentar un cambio reversible de color, sea resistente frente al ataque de sustancias químicas, disolventes y compuestos corrosivos u oxidantes y poseer alta adherencia sobre diversos tipos de materiales, es mediante el empleo de la copolimerización catiónica fotoinducida de

monómeros epóxicos modificados con una fracción fotocromática. En esta reacción, un iniciador fotoquímico híbrido (que generalmente es la sal de un compuesto aromático derivado de sulfonio o yodonio) genera, en presencia de luz ultravioleta, un ácido muy fuerte capaz de iniciar la reacción de polimerización por apertura del anillo oxiránico. La reacción de polimerización es inhibida por la presencia de grupos que presenten cierta basicidad. Aparentemente, los compuestos fotocromáticos, debido a la presencia de un anillo de indol, deberían comportarse como bases, inhibiendo la reacción de polimerización catiónica. En nuestro grupo de investigación, se cuenta con la experiencia en la síntesis y polimerización de monómeros fotocromáticos, por vía radicalica clásica y por ATRP^[12-15]. Se ha realizado también la preparación de recubrimientos fotoactivos por medio de la reacción de co-polimerización catiónica fotoinducida. Los resultados obtenidos hasta el momento indican que funcionalizando un compuesto fotocromático derivado del espiropirano con un grupo hidroxilo es posible lograr la incorporación de la molécula fotoactiva a la matriz de un polímero epóxico. Teniendo como principal conclusión que la basicidad otorgada al sistema por la presencia de un heteroátomo de nitrógeno, no genera una disminución en el rendimiento de la reacción de polimerización, sino que por el contrario, en ocasiones, el compuesto fotoactivo actúa como agente sensibilizador de la reacción^[16].

II. ANTECEDENTES

Los polímeros son materiales, que desde su descubrimiento, han transformado la vida diaria de las personas, así como muchos procesos industriales. Existen materiales poliméricos que han ido sustituyendo en gran medida a materiales como la cerámica, los metales y el vidrio, entre otros. Esto debido a que es más económico y más sencillo emplear un polímero que reúna las características necesarias para el producto final deseado.

Dentro de los materiales poliméricos se encuentran los copolímeros, los cuales están compuestos por dos o más unidades repetitivas distintas, las cuales pueden unirse de diversas formas por medio de enlaces químicos. Existen diferentes tipos de copolímeros tales como los copolímeros en bloque, alternados y al azar.

Los materiales poliméricos son tan versátiles, que mediante el uso de aditivos se pueden mejorar las características del material original, así como agregarles ciertas propiedades para su desempeño, logrando con esto que los materiales poliméricos puedan ser empleados para diversas aplicaciones.

Algunos de los aditivos que pueden ser empleados son: retardantes de flama, antioxidantes, estabilizadores UV, aditivos para lubricantes, entre otros, aunque existen muchas sustancias que pueden ser consideradas como aditivos para polímeros.

Uno de los tipos de aditivos que en los últimos años se ha empleado para aplicaciones estéticas, así como para el diseño de dispositivos ópticos de alta tecnología son los compuestos fotocromáticos.

El comportamiento de un compuesto fotocromático es muy interesante, ya que un material que contenga algunas moléculas de este tipo, es capaz de desarrollar un cambio reversible de color por la radiación ultravioleta.

Los primeros reportes sobre este tipo de compuestos aparecieron en la literatura en 1876.

Se han diseñado diferentes productos en los cuales se aplican compuestos fotocromáticos con la intención de revelar una imagen, o simplemente con el fin de generar un cambio de color cuando el producto es expuesto a la radiación ultravioleta.

Poco a poco, la aplicación de dichos productos se ha empleado en el diseño de sofisticados dispositivos ópticos que incluyan materiales con memoria química, en donde es imprescindible tener un control sobre el número de ciclos de coloración y decoloración del material.

Estos materiales también han sido empleados en la fabricación de protectores visuales en forma de lentes fotocromáticos, ventanas para edificios y automóviles, autopartes militares y espaciales, pinturas, juguetes ropa, cosméticos, etc.

La estructura de muchos de los compuestos fotocromáticos es compleja, ya que su estructura puede verse afectada por diversos factores externos que gradualmente promueven su degradación. Para una segura aplicación, se han incorporado compuestos fotocromáticos a diferentes tipos de polímeros, en función del uso que se le dará al material.

Se ha reportado que por medio de polimerización radicalica es posible obtener polímeros fotocromáticos del tipo acrílico o estirénico, empleando monómeros, disolventes e iniciadores de uso común.

2.1. Definición de fotocromismo

El fotocromismo es una transformación reversible de un átomo o compuesto, provocada en ambos sentidos por radiación electromagnética. El producto, antes y después de la transformación tiene un espectro de absorción diferente. Las radiaciones que se emplean

para provocar estos cambios, pueden ser en la región UV, visible ó infrarroja. La reversibilidad es la característica distintiva del fotocromismo y se basan en reacciones unimoleculares^[17].

Existe una gran cantidad de moléculas que pueden experimentar el fenómeno del fotocromismo, sin embargo dentro de las estructuras más utilizadas, se encuentran los derivados de la espirobenzopiranindolina (BIPS por su nombre en inglés).

2.1.1. Derivados de la Espirobenzopiranindolina

Este tipo de compuestos esta constituido por la fusión de dos heterociclos ortogonales, conectados por un átomo de carbono espiránico que tiene una hibridación sp^3 . Uno de los heterociclos (B) es un anillo 2H-pirano (substituido), de ahí el término spiro-pirano. El segundo heterocíclico (A) lo representa un anillo de indolina el cual tiene un átomo de nitrógeno en su estructura como se muestra en la *Figura 1*.

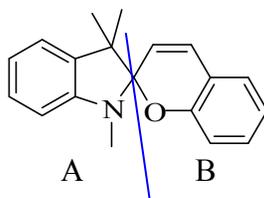


Figura 1. Representación de un compuesto espiropirano

El fotocromismo de estos compuestos se debe a una reacción de ruptura anular inducida por la radiación ultravioleta en el rango de 200 a 350 nm. El producto generado es conocido como merocianina la cual se encuentra en equilibrio con su forma cerrada e incolora.

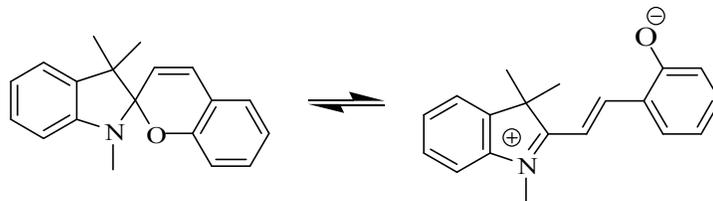


Figura 2. Equilibrio Fotocromático-merocianina

Este tipo de moléculas han sido ampliamente estudiadas desde que se descubrió su actividad fotocromática en 1970^[18], encontrándose que poseen una elevada resistencia a la fatiga y un alto número de ciclos efectivos de coloración-decoloración^[19]. Por tal motivo, se han convertido en atractivos materiales que pueden ser utilizados en una amplia diversidad de aplicaciones.

La mayoría de los derivados de las espirobenzopiránindolinas pueden ser preparados por medio de reacciones de condensación entre una enamina (fuente de la indolina) y un compuesto carbonílico, típicamente 2-hidroxibenzaldehídos (fuente del benzopirano) a reflujo de etanol ó isopropanol. La enamina puede ser formada en el medio de reacción al emplear una sal cuaternaria de la N-alquil-2-metil-3,3-dimetil-2-indolenina y un equivalente de una base, como la trietilamina. El producto de reacción puede ser purificado por cristalización empleando solventes polares.

Algunos hidroxialdehídos forman fácilmente el producto de dicondensación, el 3,4-dihidroespirobenzopiránindolina. Para evitar la formación de estos subproductos, una estrategia es emplear un exceso del 5-10% de la enamina con respecto al aldehído^[20].

Generalmente el disolvente empleado en este tipo de reacciones es etanol, aunque algunas veces se utilizan cetonas de bajo peso molecular, ya que estos disolventes son adecuados si el intermediario formado en el proceso de reacción contiene un grupo reactivo al alcohol^[21]. Empleando disolventes aromáticos como el tolueno, la condensación se lleva a cabo de manera adecuada y el agua formada puede ser eliminada mediante azeotropía, pero el producto generalmente es soluble en este tipo de disolventes.

El punto de ebullición del compuesto espiropirano observado, es un excelente indicador de la pureza. Un BIPS puro, no muestra coloración por efecto de la temperatura, hasta solo unos grados por debajo de su punto de ebullición, una vez que llega a su punto de ebullición, se colorea rápida e intensamente.

2.1.2. Aplicaciones y futuras tendencias

La principal aplicación del fotocromismo, es en los compuestos espiropiranos, especialmente en los compuestos BIPS, debido a que estos presentan una gran habilidad, fotosensibilidad, buenas velocidades de decoloración térmica, y un buen contraste de color, al ser observado por el ojo humano.

Los plásticos fotocromáticos oftálmicos es una de las principales aplicaciones del fotocromismo^[22].

En la actualidad, los espiropiranos son compuestos usados comercialmente en cantidades moderadas como indicadores ultravioleta y en la grabación de microimágenes.

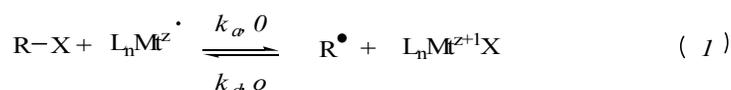
2.2. ATRP (Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo)

Uno de los métodos de polimerización más importantes, y que recientemente han desarrollado un enorme potencial dentro de los procesos de polimerización radicálica controlada, es la polimerización radicálica por transferencia de átomo. Este método fue diseñado por Kharasch, y rápidamente aplicado a métodos de polimerización por Sawamoto y Matyjaszewski^[23-24].

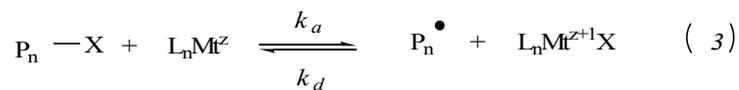
El método ATRP es considerado como un proceso de polimerización radicálica viviente. La característica principal de esta metodología es que la especie propagante, el radical libre, se genera de la reacción de un haluro orgánico activo y un complejo metálico (1). De dicha reacción se produce un complejo metálico de número de oxidación mayor al original, con la característica que el potencial óxido-reducción de este complejo es bajo,

por lo que la reacción es fácilmente reversible e involucra a un solo electrón del átomo de halógeno. El radical libre generado tiene la capacidad de reaccionar con una especie insaturada (2), además de poder reaccionar con un radical del átomo de halógeno (3), con estas reacciones se logra inhibir de manera momentánea la adición secuencial de compuestos insaturados al radical libre, logrando un control sobre el proceso de polimerización. En la siguiente figura se muestra un esquema del proceso ATRP.

Iniciación



Propagación



Terminación

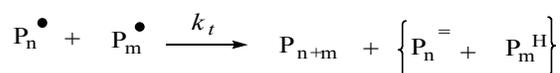
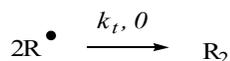


Figura. 3. Método general del proceso ATRP

Es previsible que en el proceso de Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP), mostrado en el esquema anterior, la transferencia del átomo que ocurre por etapas (reacciones 1 y 3), es la reacción clave responsable para el crecimiento uniforme de las cadenas poliméricas. Durante el proceso de ATRP se originan reacciones de adición entre un átomo radical del halógeno y la cadena en crecimiento formando haluros terminales, esta característica de la reacción es interesante como método preparativo cuando se desea obtener polímeros funcionalizados en posiciones terminales.

Durante el proceso de polimerización, se establece un equilibrio dinámico entre el crecimiento de una cantidad pequeña de radicales libres y una gran cantidad de especies latentes, tal como se muestra en la *Figura 4*.

En el mecanismo general para ATRP, los radicales o especies activas son generadas por procesos reversibles redox, catalizados por un complejo de metal de transición (M_t^n - Y /ligante), donde Y puede ser otro ligante o el contraión, el cual sufre una oxidación (pérdida de un electrón) con la transferencia de un átomo de (pseudo) halógeno X , de una especie latente $R-X$. Los radicales reaccionan reversiblemente con los complejos metálicos en su estado de oxidación mas alto, $X-M_t^{n+1}$ /ligante, y con el desactivante, para formar nuevamente la especie durmiente y el activador. Este proceso ocurre con una constante de activación, k_a , y de desactivación, k_d , respectivamente.

Las cadenas de polímero crecen por la adición de radicales intermedios a monómeros, de una forma similar a la polimerización radicalica convencional, con una constante de propagación k_p . Las reacciones de terminación (k_t) también ocurren en ATRP, principalmente por acoplamiento y desproporción. Sin embargo, en un proceso ATRP bien controlado, solo un bajo porcentaje de las cadenas de polímero experimentan este tipo de terminación, aunque idealmente ATRP es un proceso controlado, pueden ocurrir reacciones laterales tal como una oxidación irreversible del complejo, así como una reducción en la eficiencia de la reacción de desactivación de la especie radicalica, en las etapas finales de la polimerización, que modifican el peso y la distribución del peso molecular. Típicamente, no más del 5% de las cadenas poliméricas en crecimiento mueren durante las etapas tempranas de la polimerización. La eficiencia de la reacción de desactivación de los radicales propagantes, provoca un crecimiento uniforme de todas las cadenas y va acompañado de una rápida iniciación y una desactivación reversible rápida.

Así, el sistema ATRP incluye monómero, iniciador, el cual contiene un átomo de transferencia (pseudo halógeno), y un complejo de metal de transición. Todos los componentes de activación y desactivación del sistema de catálisis deben de estar

presentes, en algunas ocasiones se requiere de un aditivo para mejorar el desempeño de algún componente del sistema.

Para que un proceso de ATRP ocurra de manera adecuada, además de la correcta selección del iniciador y del catalizador, deben de ser tomados en consideración, otros factores tales como disolvente, temperatura, concentración y solubilidad de todos los componentes y algunas veces hasta el orden de su adición.

El buen control sobre las polimerizaciones radicalicas se basa en dos principios^[32-34]. Primero, la iniciación debe de ser rápida, proporcionando una concentración constante de cadenas de polímero en crecimiento. Segundo, debido a la gran concentración de radicales, la mayoría de las cadenas de polímero en crecimiento deben ser especies durmientes que sigan conservando su habilidad para crecer.

2.2.1. Velocidad

La ley de velocidad para ATRP puede ser derivada de la siguiente manera:

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

Generalmente se hace referencia a las constantes de velocidad aparentes, como el producto de las constantes de velocidad y constantes de equilibrio ($k_p^{app} = k_p K_{eq}$).

La *Figura 5* muestra una variación lineal típica de conversión con respecto al tiempo del monómero MA, empleando el proceso ATRP. Para este procedimiento se emplearon metil-2-bromopropionato como iniciador, y CuBr/dNpby como catalizador^[35]. Dicho comportamiento indica que existe una concentración constante de especies activas en la polimerización y cinéticas de primer orden con respecto al monómero.

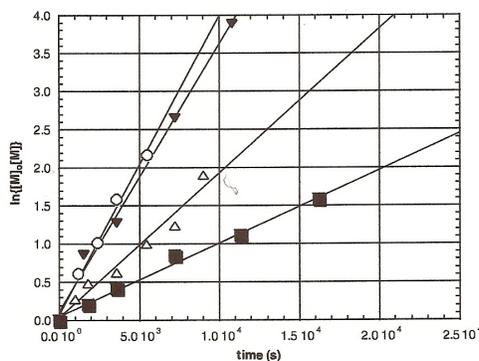


Figura 5. Variación lineal típica de la conversión vs el consumo de monómero.

2.2.2. Peso molecular y distribución de pesos moleculares

Así como en una polimerización viviente, el peso molecular promedio se puede determinar mediante la relación de iniciador y monómero consumido ($DP_n = \Delta[M]/[I]_0$), mientras se mantenga una distribución angosta del peso molecular ($1.0 < M_w/M_n < 1.5$). Esto ocurre en un proceso ATRP bien controlado; además, un buen control sobre la química, la estructura del iniciador y grupos terminales activos, permite tener un buen proceso de síntesis de polímeros funcionalizados al final de la cadena, así como copolímeros en bloque. Se ha logrado la síntesis de polímeros con un rango de peso molecular de 1000 a 100,000 g/mol, así mismo también se han polimerizado con éxito polímeros con pesos moleculares cercanos al millón. Sin embargo, la terminación y otras reacciones laterales también están presentes en ATRP, y son más importantes conforme el peso molecular aumenta.

La distribución de peso molecular ó polidispersidad (M_w/M_n) es el indicativo de la dispersión de la longitud de las cadenas de polímero. En una polimerización controlada, la polidispersidad generalmente es < 1.10 .

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{([RX]_0 - [RX]_t)k_p}{k_d[D]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (2)$$

Esta ecuación muestra como el índice de polidispersidad en ATRP se relaciona con la concentración del iniciador (RX), y del desactivante (D), con la constante de propagación (k_p), así como con la constante de desactivación (k_d), y con la conversión del monómero (p)^[36]. Esta ecuación es válida para los sistemas con concentraciones constantes de radicales y especies desactivantes.

De esta manera, empleando el mismo monómero, pero con un catalizador que detenga el crecimiento de las cadenas de polímero, se obtendrían polímeros con polidispersidades bajas. Las polidispersidades deberían disminuir con el incremento de la concentración del desactivante, aunque, se obtengan velocidades de polimerización bajas.

Generalmente se obtienen polidispersidades más altas en poliacrilatos que en poliestireno ó polimetacrilatos, esto se debe a los altos valores de la constante de propagación (k_p) para acrilatos^[37]. A partir de la *ecuación 2*, es predecible una disminución de la polidispersidad cuando hay un incremento en la conversión del monómero.

2.2.3. Iniciadores

La función más importante del iniciador es interaccionar con el complejo metálico para generar un radical libre e iniciar la adición al monómero con mayor número de cadenas posibles. En ATRP, generalmente se emplean como iniciadores, haluros de alquilo activados en las posiciones alfa o beta con grupos que tiene electrones disponibles (RX).

Para obtener polímeros bien definidos con polidispersidades estrechas, el grupo haluro (X) debe de migrar rápida y selectivamente de la cadena en crecimiento al metal de transición y viceversa. El mejor control del peso molecular se logra al emplear bromo o cloro.

Algunos pseudo halógenos, específicamente los tiocianatos y los tiocarbonatos, han sido usados con éxito en las polimerizaciones de acrilatos y estirenos^[38]. El proceso de iniciación debe de ser rápido y cuantitativo, por lo que es necesaria la selección de un

iniciador eficiente. Generalmente los haluros de alquilo con sustituyentes activos en el carbono α , se pueden emplear como iniciadores para la ATRP. La activación del halogenuro puede ser debida a la presencia en la posición alfa de grupos alilo, arilo, carbonilo y carboxialquilo.

Los compuestos polihalogenados (CCl_4 y CHCl_3), así como los compuestos halogenados con un enlace débil R-X, como N-X, S-X y O-X, también pueden ser usados como iniciadores ATRP.

Es sabido que no con todos los halogenuros se pueden obtener reacciones de polimerización bien controladas, debido a que la naturaleza química y estructura del iniciador, así como la energía de enlace de los enlaces R-X, puede provocar que además del rompimiento homolítico esté presente el rompimiento heterolítico.

Muchos tipos de compuestos halogenados son iniciadores potenciales. A continuación se nombran algunos compuestos de acuerdo a su estructura que son empleados como iniciadores ATRP:

- A) alcanos halogenados
- B) haluros bencílicos
- C) α -haloésteres
- D) α -halocetonas
- E) α -halonitrilos
- F) haluros sulfónicos

Al seleccionar un iniciador para ATRP, se deben considerar dos parámetros muy importantes para un proceso eficiente como lo son:

- a) El proceso de iniciación debe ser rápido en comparación con el proceso de propagación.

b) Las reacciones laterales deben de ser minimizadas (reacciones como rompimiento heterolítico de los derivados halogenados, cambio en el estado de oxidación del metal de transición, etc).

Propiamente hablando, a continuación se nombran algunos factores que deben de ser considerados cuando se hace la selección del iniciador para la ATRP:

1. **Actividad del halogenuro de alquilo.** Uno de los factores que debe de ser tomado en cuenta en la selección del iniciador es el orden del grupo activante del halogenuro que participará en la iniciación. El orden de la actividad es $CN > C(O)R > Ph > C(O)OR > Cl > Me$.
2. **Grado de sustitución del haluro.** La sustitución del haluro de alquilo puede incrementar la actividad del haluro de alquilo. Los haluros de alquilo terciarios son mejores iniciadores que los secundarios, y los haluros de alquilo secundarios son mejores iniciadores que los primarios.
3. **Tipo de halógeno.** El orden general de la fuerza de enlace en los haluros de alquilo es: $R-Cl > R-Br > R-I$ Por lo que, los cloruros de alquilo serían los iniciadores menos eficientes, mientras que, los yoduros de alquilo serían los iniciadores más eficientes. Sin embargo, el uso de yoduros de alquilo requiere de precauciones especiales, debido a que los yoduros de alquilo son sensibles a la luz, y pueden formar complejos con una baja estabilidad. Los enlaces R-I se pueden romper heterolíticamente, y pueden participar como agentes degenerativos en la ATRP. Los metales de transición pueden iniciar la polimerización pero la transferencia degenerativa es debida a las reacciones de intercambio. Los bromuros y los cloruros son los halógenos que se emplean con mayor frecuencia. El mismo halógeno debe emplearse tanto en el iniciador como en la sal metálica (Ej. $RBr/CuBr$); sin embargo, el intercambio del halógeno algunas veces puede ser usado para obtener un mejor control en la polimerización.

-
4. **Método de intercambio de halógeno.** El método de intercambio de halógeno permite el uso de haluros de alquilo con bajas reactividades en la polimerización de monómeros con constantes de equilibrio aparentemente altas. Esto es importante cuando se desea preparar copolímeros en bloque.
5. **Uso de Pseudohalógenos.** También se pueden emplear haluros de compuestos azufrados como el cloruro de sulfonilo como iniciador, el proceso de iniciación es mucho más rápido que la propagación.

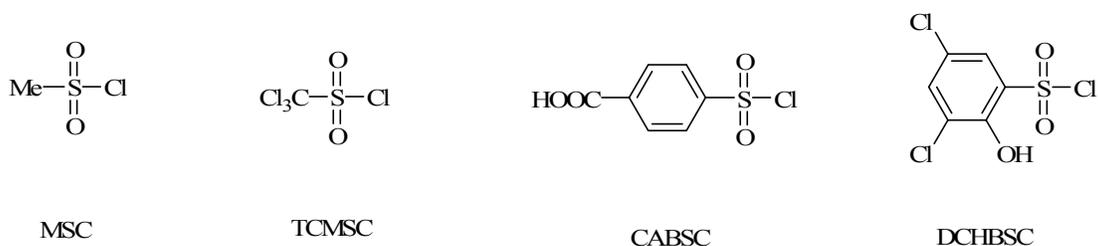


Figura 6. Algunos cloruros de sulfonilo que son empleados como iniciadores ATRP.

6. **Orden de adición.** La manera y el orden de agregar los reactivos para la polimerización, puede ser crucial. Por ejemplo, una lenta adición del iniciador cloruro de bencidrilo a la ATRP catalizada mediante $\text{CuCl}(\text{dNbpy})_2$, genera una concentración baja al instante de radicales bencidrilo, lo que reduce la velocidad de terminación entre los radicales.

2.2.4. Catalizadores

Tal vez el componente más importante del proceso ATRP es el catalizador. Este es la clave para el proceso ATRP, ya que determina la posición de la transferencia del átomo y la dinámica de intercambio entre las especies activas durmientes. Hay algunos prerequisites para una transición eficiente del metal catalizador:

-
1. El centro metálico debe tener al menos dos estados de oxidación fácilmente accesibles separados por un electrón.
 2. El centro metálico debe de presentar una cierta afinidad con el halógeno.
 3. La esfera de coordinación alrededor del metal debe de ser expandible en oxidación para que se acomode selectivamente al (pseudo)halógeno.
 4. El ligando debe acomplejar al metal.
 5. Finalmente, la posición y la dinámica del equilibrio de la ATRP deben de ser apropiadas para un sistema en particular.

2.2.4.1. Cobre

Se han desarrollado varios sistemas basados en Cu, Ru, Fe, Ni y Rh, para la ATRP de varios monómeros estirénicos, acrílicos y metacrílicos^[39].

Los catalizadores de cobre, han sido los más empleados en la técnica ATRP, debido a su facilidad de uso y su bajo costo. La mayoría de las publicaciones referentes a ATRP emplean sistemas catalíticos basados en cobre. El primer sistema ATRP basado en cobre se reportó en 1995^[33,34].

Se han realizado polimerizaciones controladas con incremento lineal en el peso molecular, empleando catálisis de cobre, donde se obtuvieron buenas conversiones para el estireno el MA y MMA^[40].

2.2.5. Monómeros

Han sido polimerizados con éxito mediante ATRP, gran variedad de monómeros, como estirenos, (met)acrilatos, (met)acrilamidas, dienos y acrilonitrilos, así como las polimerizaciones por apertura anular^[30,41]. Empleando las mismas condiciones y el mismo catalizador, cada monómero tiene su propia constante de equilibrio de transferencia de átomo para sus especies activas y durmientes. Dado que la velocidad de polimerización es el producto de la constante de propagación (k_p) y la constante de equilibrio ($K_{eq} = k_a / k_{da}$),

y suponiendo que la velocidad de iniciación deberá ser mucho más alta que la velocidad de propagación, la velocidad de polimerización dependerá de la propagación, y ocurrirá lentamente si la constante de equilibrio es muy pequeña.

Valores altos de la constante de equilibrio provocarán una alta concentración de radicales, por lo que la propagación del polímero en crecimiento será importante y los procesos de terminación se verán favorecidos si la concentración del monómero disminuye en forma significativa.

Para cualquier monómero, la concentración de los radicales propagantes y la velocidad de desactivación del radical, necesitan ser ajustadas para mantener el control de la polimerización. Debido a que ATRP cuenta con un sistema catalítico, el equilibrio no depende solamente del radical (monómero) y de la especie durmiente, sino que también depende, y puede ser alterada, por la cantidad y la reactividad del catalizador empleado en la reacción.

A continuación se describen algunos de los monómeros comunes empleados en la polimerización por ATRP.

2.2.5.1. Estirénicos

Se ha reportado la polimerización de estireno y sus derivados por ATRP, empleando sistemas catalíticos de cobre^[30,34,42,43], hierro^[44], y rutenio^[45], aunque el más empleado es el sistema basado en cobre.

Para sistemas donde se emplea cobre I, dentro de los iniciadores comunes se pueden mencionar el 1-feniletil-2-haluro, haluros bencílicos, haluros alquílicos, α -haloesteres funcionalizados, alcanos polihalogenados, y cloruros arensulfónicos. Uno de los sistemas más ampliamente estudiados es la polimerización de estireno a 110°C con $\text{CuBr}(\text{dNbpy})_2$ como catalizador, y bromuros alquílicos como iniciadores.

Las temperaturas de reacción comúnmente empleadas en este tipo de polimerizaciones pueden oscilar entre 80-90°C en un tiempo razonable, sin embargo, con el uso de catalizadores más activos, como CuBr/PMDETA (PMDETA=N,N,N',N'',N'''-penta metil dietil triamina)^[46] ó CuOAc/CuBr/dNbpy estos tiempos y temperaturas disminuyen significativamente.

Para la ATRP de estireno se recomienda utilizar disolventes no polares. Se ha preparado poliestireno con pesos moleculares de entre 1000 a 100,000 g/mol con bajas conversiones. Además, se ha obtenido un mejor control del peso molecular cuando las temperaturas de polimerización son bajas. Se cree que esto es debido a la baja contribución del iniciador. Una gran cantidad de derivados del estireno han sido polimerizados de manera controlada. Los monómeros estirénicos que cuentan con sustituyentes electroattractores polimerizan rápidamente.

La siguiente figura muestra algunos derivados del estireno que han sido polimerizados exitosamente.

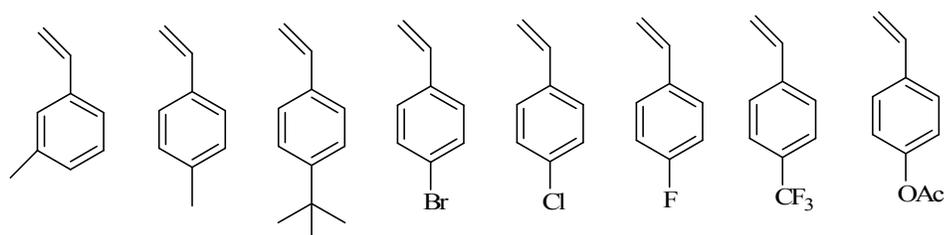


Figura.7. Varios monómeros estirénicos polimerizados por ATRP

2.2.5.2. Acrilonitrilo

La polimerización radicalica controlada metal-catalizada del acrilonitrilo ha sido reportada solo para la ATRP catalizada por cobre^[47,48]. En este caso, debe de ser utilizado un disolvente, ya que el poli(acronitrilo) no es soluble en su monómero. Se han llevado a cabo polimerizaciones con buenos rendimientos utilizando etilen-carbonato como disolvente, en presencia del complejo CuBr(bpy)₂ usando α -bromopropionitrilo como

iniciador a temperaturas entre 44-64°C. Ha sido preparado poli(acrilonitrilo) bien definido con $M_w/M_n < 1.05$ sobre el rango de pesos moleculares de 1,000-10,000 g/mol. El acrilonitrilo también ha sido copolimerizado con estireno de manera controlada y dando copolímeros de gradiente con pesos moleculares en el rango de 1,000 a 15,000 g/mol.

2.2.5.3. Metacrilatos

Se ha reportado que monómeros, como el metil metacrilato (MMA), son relativamente fáciles de polimerizar en condiciones de ATRP debido a la facilidad de la activación de las especies durmientes y a los altos valores de las constantes de equilibrio. Las polimerizaciones de MMA se pueden realizar en solución, a temperaturas en el rango de 70 a 90°C y con sistemas catalíticos basados en rutenio^[49], cobre^[50], níquel^[51], hierro^[44], paladio^[52] y rodio^[53]. Los disolventes son necesarios para mantener en fase homogénea el poli(metilmetacrilato) (PMMA) formado, el cual tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente 120°C. La polimerización en solución ayuda a mantener una baja concentración de radicales crecientes.

Dada la facilidad de reaccionar del MMA en condiciones de ATRP, la iniciación juega un papel de suma importancia. Dentro de los iniciadores que tienen la constante de velocidad de iniciación alta están los cloruros de sulfonilo^[54] y los 2-halopropionitrilos^[44]. Además se han reportado, aunque con menor velocidad de iniciación, una serie de iniciadores, que incluyen los metanos multiclorados, α -cloroesteres, α -clorocetonas y α -bromoesteres, que han sido empleados con rutenio y en algunos casos con cobre^[55]. Otros esterres de metacrilatos que también se han polimerizados exitosamente; son el *n*-butil metacrilato, 2-(dimetilamino) etil metacrilato (DMAEMA), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), HEMA protegido con silicio, ácido metacrílico, metacrilatos con un oligo(óxido etileno) como sustituyente y ésteres metacrílicos fluorados.

La polimerización controlada del ácido metacrílico por ATRP presenta un problema a causa de que los monómeros ácidos pueden contaminar el catalizador al coordinarse con el metal de transición. Armes y colaboradores^[55a] reportaron la ATRP exitosa del metacrilato

de sodio en agua usando $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$ como catalizador y un macroiniciador basado en poli(óxido de etileno). Los rendimientos son de moderados a buenos, el control del peso molecular es bueno y las polidispersidades son razonablemente bajas ($M_w/M_n = 1.30$); sin embargo se observan altas polidispersidades cuando el $M_n > 10,000$. Otros monómeros ácidos, como el vinilbenzoato de sodio, han sido polimerizados satisfactoriamente en medio acuoso usando una metodología similar. Alternativamente, los poli(ácidos metacrílicos) pueden ser preparados mediante la polimerización por monómeros protegidos como el trimetilsilil metacrilato, ter-butil metacrilato, tetrahidropiranyl metacrilato y bencil metacrilato.

Otro monómero muy versátil es el Metacrilato de Glicidilo (GMA), el cual también polimeriza fácilmente mediante el proceso ATRP. Este monómero cuenta en su estructura con dos grupos funcionales por medio de los cuales se pueden llevar a cabo procesos de polimerización. Un doble enlace, por el cual se puede polimerizar mediante radicales libres, y un grupo epóxido, por el cual se puede polimerizar mediante polimerización catiónica por apertura de anillos.

2.2.5.4. Metacrilato de Glicidilo (GMA)

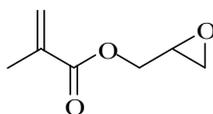


Figura 8. Estructura del GMA (Metacrilato de Glicidilo)

El Metacrilato de Glicidilo es un monómero funcional comercialmente interesante con una gran cantidad de aplicaciones industriales. Este monómero ha sido usado para la preparación de redes de polímeros homogéneos y heterogéneos, los cuales juegan un papel muy importante en la química de polímeros y en la tecnología, por ejemplo, en recubrimientos, resinas y adhesivos^[56].

El Metacrilato de Glicidilo cuenta con las siguientes características:

- **Peso molecular:** 142 gm/mol.
- **Apariencia:** líquido incoloro
- **Punto de ebullición a 760 mm Hg:** 189°C (372.2°F)
- **Punto de fusión:** <-70°C (<-158°F)
- **Presión de vapor a 25°C (77°F):** 0.33 mm Hg
- **Densidad a 25°C (77°F) g/ml:** 1.068
- **Viscosidad a 15.5°C (59.9°F):** 2.7 Cps
- **Conductividad eléctrica (microsiemens/cm):** <1

El Metacrilato de Glicidilo es un monómero que ofrece una funcionalidad doble, ya que contiene un grupo epóxido y un grupo acrílico. Con la presencia de estos grupos, este monómero ofrece flexibilidad y libertad en el diseño de nuevos materiales poliméricos.

El monómero Metacrilato de Glicidilo proporciona la versatilidad necesaria para la fabricación de los recubrimientos más demandados y las resinas con mayores aplicaciones.

A continuación se nombrarán algunas de las posibilidades de reacción y características dadas por las funcionalidades del monómero Metacrilato de Glicidilo^[57].

2.2.5.4.1. Funcionalidades acrílicas y vinílicas

- Permite la copolimerización con una gran variedad de monómeros vinílicos en sistemas acuosos y no acuosos.
- Los polímeros resultantes se caracterizan por una combinación única de una funcionalidad epóxica y enlaces acrílicos.
- Empleando diversos comonómeros se puede obtener un fácil control de propiedades físicas y químicas, tal como la T_g y viscosidad.

2.2.5.4.2. Funcionalidades epóxicas

- Permite reacciones de entrecruzamiento con aminas, ácidos carboxílicos, anhídridos y polímeros que contengan grupos hidroxilo. La selección apropiada del catalizador/acelerador permite emplear un amplio intervalo de temperaturas para su polimerización.
- Permite la modificación estructural de polímeros con propiedades diferentes y altas conversiones.

2.2.5.4.3. Reacciones típicas del Metacrilato de Glicidilo

Algunas de las características más importantes de los polímeros de GMA se mencionan a continuación:

- Excelente resistencia al desgaste por la acción atmosférica
- Excelente resistencia a ácidos
- Resistencia al impacto
- Resistencia al agua
- Fuerza adhesiva
- Resistencia al calor
- Mejor compatibilidad en mezclas de polímeros termoplásticos

La mayor ventaja de los polímeros de GMA se debe a la presencia de grupos oxiranos, los cuales son fácilmente transformables. Además, dichos polímeros han ganado recientemente un especial interés debido a su superior funcionamiento en aplicaciones más específicas^[56] tales como recubrimientos, resinas y adhesivos.

Krishnan y Srinivasan^[58], recientemente reportaron detalladamente el estudio de la cinética y caracterización del poli(Metacrilato de Glicidilo) (PGMA) obtenido mediante ATRP. Estas homopolimerizaciones se realizaron utilizando como sistema catalizador al complejo CuX/N-alquil-piridilmetanimina a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos por estos autores muestran que este monómero es particularmente sensible a los

diferentes componentes de la mezcla de reacción, tales como el iniciador, catalizador y disolvente. Por otro lado, se observó un efecto del disolvente, los mejores resultados en la preparación de PGMA fueron observados cuando se emplearon disolventes polares. Estos polímeros mostraron que el peso molecular promedio en número (M_n) se incrementa linealmente con la conversión, observándose también, índices de polidispersidad bajos.

La ATRP de GMA se llevó a cabo en difeniléter como disolvente, empleando tres diferentes concentraciones de iniciador bromopropionitrilo (BPN), en relación con el monómero. Se empleó también el complejo bromuro de N-(n-propil)-2-piridilmetaimina-cobre (I) a temperatura ambiente. La cinética de primer orden de la polimerización fue lineal con respecto al monómero (*Figura 9*), indicando que el número de especies activas se mantiene constante durante la polimerización.

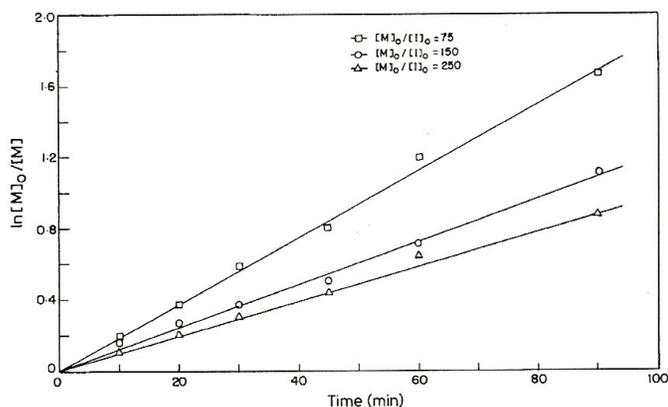


Figura 9. Cinética de primer orden para la ATRP de GMA iniciada por el 2-bromopropionitrilo, catalizada por el bromuro de N-(n-propil)-2-piridilmetaimina-cobre (I) en difenil éter a temperatura ambiente.

Un incremento lineal del M_n (GPC) vs conversión indica que la polimerización ocurre en un proceso viviente/controlado con una cantidad despreciable de terminación. Estos mismos autores, observaron pesos moleculares controlados y bajas polidispersidades ($M_w/M_n < 1.5$) en disolventes polares (*Figura 10*).

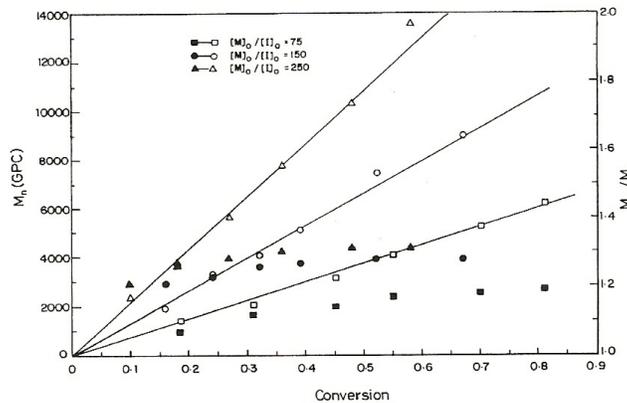


Figura 10. *Peso Molecular promedio en número y distribución de pesos moleculares como una función de la conversión del monómero para la ATRP de GMA.*

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de peso molecular y polidispersidad, empleando diferentes disolventes a temperatura ambiente.

Tabla I. *Polimerizaciones en solución de GMA en diferentes disolventes a temperatura ambiente.*

Disolvente	Tiempo (min)	Conversión (%)	M_n , teórico	M_n , GPC	M_w/M_n
Difenileter	210	75.6	16100	9400	1.25
Anisol	240	83.0	17700	7200	1.38
Etilmetilcetona	180	85.7	18270	10300	1.48
Metanol	145	81.0	17270	9100	1.49
Agua	20	93.0	19830	17500	2.3
Metanol/agua (50% v/v)	30	91.0	19400	17600	2.6

En este mismo trabajo se reporta que cuando se emplearon disolventes menos polares como el tolueno y el xileno, hay evidencia de polimerización hasta después de 24 horas de reacción a temperatura ambiente. Los iniciadores empleados por estos autores fueron el 2-bromopropionitrilo (BPN) y el metil-2-bromopropionato. Estos dos iniciadores mostraron un mejor control en comparación con el bromuro de 1-feniletilo. Además, el sistema usado (CuCl-bromopropionitrilo), dio una iniciación rápida y una propagación lenta, por lo tanto un mejor control en el peso molecular y la polidispersidad.

Cañamero y colaboradores realizaron también la homopolimerización del Metacrilato de Glicidilo, ellos reportan la influencia de diferentes parámetros experimentales involucrados en el control de GMA mediante polimerizaciones radicálicas vivientes ATRP. Realizaron un estudio sistemático de la polimerización, empleando etil-2-bromoisobutirato (EBriB) como iniciador, haluro de cobre (CuX) como catalizador y PMDETA como ligando. Las polimerizaciones en solución fueron llevadas a cabo con dos disolventes con polaridad diferente (tolueno y difenil éter), así como a dos temperaturas relativamente bajas (30 y 50°C). Emplearon también dos diferentes relaciones de iniciador/monómero (200:1 y 100:1)^[56]. Los homopolímeros obtenidos fueron caracterizados por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), así como también mediante ¹H NMR.

En su trabajo de investigación Cañamero y colaboradores intentaron realizar la homopolimerización de GMA en masa, pero la polimerización se realizó en muy corto tiempo, y a los 5 minutos se había obtenido una conversión del 85%. Por tal motivo, decidieron hacer uso de un disolvente, para así reducir la velocidad de polimerización y obtener un mejor control de la reacción.

En las polimerizaciones realizadas a 30°C, empleando tolueno como disolvente, se observó una notable disminución en la velocidad de polimerización, en comparación con las polimerizaciones en masa. Sin embargo observaron que la gráfica obtenida de tiempo vs conversión, no es de primer orden, y que el índice de polidispersidad aumenta conforme aumenta el tiempo de reacción, obteniendo valores de 1.5 cuando las conversiones fueron mayores al 40%. El peso molecular promedio en número obtenido por SEC, M_n SEC, aumenta linealmente con la conversión obteniéndose valores prácticamente iguales a los calculados.

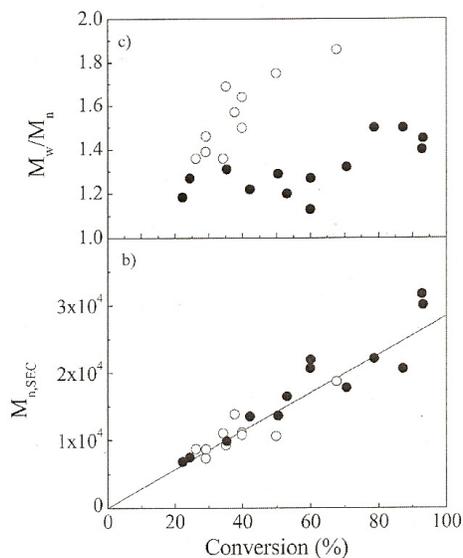


Figura 11. Homopolimerización del GMA en tolueno a 30°C, empleando los catalizadores CuBr y CuCl con el iniciador Etil-bromo-isobutirato. ○ EBrIB/CuBr, ● EBrIB/CuCl.

Adicionalmente, se obtiene un incremento en la velocidad de polimerización debido a las altas concentraciones de especies activas, pero también se observa una disminución en el control de la polimerización. Las polidispersidades aumentan ligeramente de 1.2 a 1.5 mientras que el peso molecular aumenta linealmente con la polimerización. Un incremento de 20°C en la temperatura de reacción permite polimerizaciones más rápidas, aunque este aumento no fue determinante en el control del peso molecular. Además no se observaron diferencias en los índices de polidispersidad obtenidos a 30° y 50°.

Con el fin de obtener un mejor control de la polimerización con etil-2-bromo isobutirato (EBrIB)/CuCl/PMDETA, Cañamero y sus colaboradores estudiaron los efectos de un disolvente con mayor polaridad, tal como el difeniléter. Los resultados obtenidos por este grupo de trabajo empleando un disolvente con mayor polaridad se muestran a continuación:

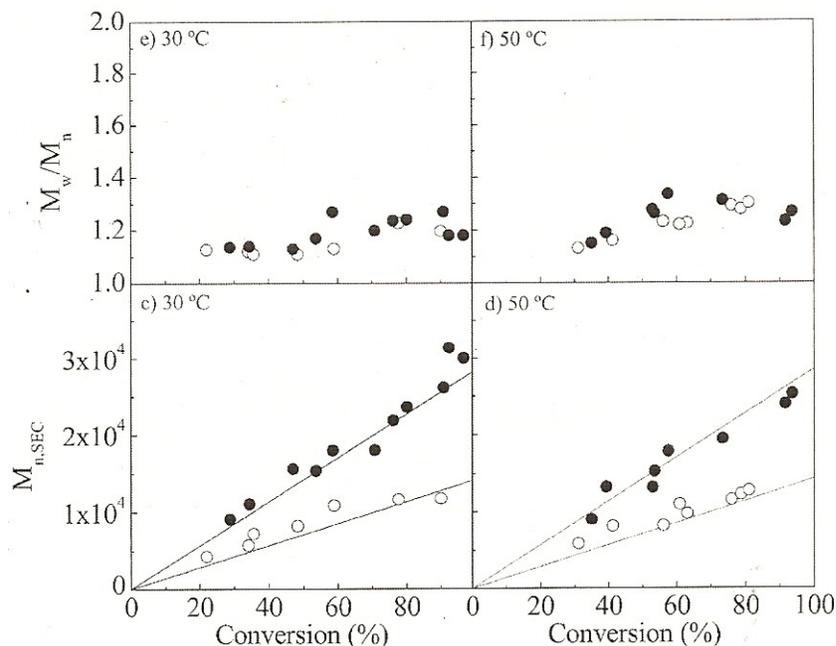


Figura 12. Homopolimerización del GMA empleando difeniléter como disolvente, a 30° y 50° C respectivamente. (c) y (d) Variación del peso molecular, $M_{n,SEC}$, con respecto a la conversión; (e) y (f) Dependencia del índice de polidispersidad del PGMA con la conversión.

El efecto de la polaridad del disolvente en la ATRP del GMA se confirmó mediante el análisis de las distribuciones de peso molecular. La eficiencia de la polimerización en difeniléter fue, en general, mejor que en tolueno, ya que prácticamente no hubo modificación por el incremento en la temperatura de reacción y en la relación de concentración monómero/iniciador.

Estos experimentos revelan la importancia del disolvente en este sistema específico iniciador/catalizador, demostrando que se puede llevar a cabo una polimerización controlada de GMA, más rápidamente y eficientemente empleando difeniléter, un disolvente polar, en comparación con el tolueno, un disolvente no polar.

2.3. Relaciones de reactividad

Durante más de la mitad del siglo, desde el desarrollo de la ecuación de Mayo-Lewis para copolimerizaciones binarias^[59], las cuales están basadas en el modelo cinético terminal, se ha reportado una gran cantidad de información con respecto a este tema. Esta gran cantidad de datos experimentales han sido usados principalmente para determinar las relaciones de reactividad (r_{ij}), la estabilización por resonancia (Q) y los parámetros de electronegatividad (e).

En la literatura se puede encontrar una gran cantidad de información acerca de la estimación de las relaciones de reactividad en la composición de copolímeros y en la concentración inicial de comonómeros.

Hay varias razones que indican que las relaciones de reactividad son necesarias:

- 1) Para predecir la composición y la microestructura de los copolímeros para cualquier mezcla inicial.
- 2) Para clasificar las reactividades relativas de varios monómeros a través de macrorradicales.
- 3) Para poder entender cuestiones relacionadas con la velocidad de copolimerización, pesos moleculares, y distribución de pesos moleculares.

Los métodos desarrollados para determinar las relaciones de reactividad están basados en la ecuación de la composición de los copolímeros en varias formas diferenciales e integrales.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{M_1 + r_2 M_2} \quad (3)$$

2.3.1. Análisis de datos experimentales

La composición de los copolímeros ha sido determinada como una función de la composición del comonomero para una gran cantidad de monómeros.

Para aplicar la ecuación de Mayo-Lewis en un caso dado, se necesita 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.

Con esta información es posible estimar las relaciones de reactividad.

La calidad de los datos experimentales (número de experimentos, métodos analíticos usados, y la manera de tratar los errores experimentales) es determinante para establecer el grado de confianza que puede ser asociado con las relaciones de reactividad.

Tidwell y Mortimer^[60] mostraron que existen métodos para estimar las relaciones de reactividad que no están familiarizados con la teoría, lo cual permite la proliferación de métodos pobres que han sido y siguen siendo usados.”

Desafortunadamente este comentario es valido todavía, no solamente en los métodos de estimación inapropiados, sino también en el material experimental existente que tiene características que limitan su uso efectivo.

Después de que se desarrollara la ecuación de Mayo-Lewis, los artículos publicados un año después, incluían un número limitado de experimentos, aunque la mayoría presentan de dos a cuatro puntos experimentales ^[61]. Jaacks^[62], sugirió en 1972 que “en principio un solo experimento de polimerización es suficiente para determinar r_i ”.

Mientras que Tüdös y Kelen ^[63], demostraron que son necesarios cinco ó seis experimentos para poder realizar las estimaciones de las relaciones de reactividad, aunque algunos autores usan un número muy limitado de datos experimentales. Aún cuando se incluyen 5 puntos, hay casos en donde al menos uno de los datos es erróneo y el autor decide eliminarlo. Se encuentran reportados artículos de años anteriores y actuales que reportan solamente un número limitado de experimentos. En algunos casos, los valores de las relaciones de reactividad solamente fueron indicados, o los datos experimentales se presentaron solo de manera gráfica.

Por otra parte, también han sido reportados datos experimentales erróneos o con errores de impresión, mientras que en otros casos los datos experimentales no incluyen la información suficiente para poder confirmar la reproducibilidad de los estudios.

Algunos estudios de las relaciones de reactividad no fueron realizados a las concentraciones iniciales óptimas de comonomero (M_{i0}): ya que no se realizó conexión entre la selección del experimento y el par correspondiente de relaciones de reactividad, a pesar de las recomendaciones realizadas por Mayo-Lewis de que los experimentos deberían ser realizados a una fracción molar de 0.2 y 0.8 de comonomero. Jaacks sugirió que los datos experimentales se tomen cuando uno de los comonomeros se encuentre en exceso. Además, al valor de conversión no se le dio la importancia que se debiera.

Durante los pasados 50 años se desarrollaron una gran cantidad de métodos para probar las ecuaciones existentes y también para probar las posibilidades dadas por la ecuación de Mayo-Lewis.

La determinación de las relaciones de reactividad no solamente requiere de suficientes datos experimentales, sino también de un criterio objetivo para soportar las conclusiones realizadas después del análisis.

Muchas de las relaciones de reactividad reportadas en la literatura son deficientes debido a problemas en los procedimientos de estimación, modelos cinéticos inapropiados y dificultades analíticas y experimentales.

Las relaciones de reactividad de los comonómeros son valores cuantitativos importantes, que predicen la composición del copolímero para cualquier alimentación inicial en lotes, semi-lotes o reactores continuos, así como para entender la cinética y los mecanismos de copolimerización.

Durante las últimas dos décadas, se ha reportado una gran cantidad de información acerca de las relaciones de reactividad para copolímeros, especialmente copolímeros del tipo acrilato y butil acrilato. Los resultados obtenidos para el mismo sistema, por diferentes métodos o por diferentes investigadores, generalmente no concuerdan unos con otros.

Las relaciones de reactividad de los comonómeros, son determinadas generalmente a bajas conversiones. Los pocos trabajos disponibles en la literatura, que se han realizado en copolimerizaciones a altas conversiones, revelan evidencias experimentales de que las relaciones de reactividad de los comonómeros están relacionadas a la conversión bajo ciertas condiciones^[64].

Los cambios en el medio de reacción con conversiones, afecta los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros.

2.3.2. Métodos empleados para el cálculo de las relaciones de reactividad

Entre algunos de los métodos disponibles para determinar las relaciones de reactividad de comonómeros se encuentran los siguientes:

- El método de Mayo Lewis (ML)
- El método de Finemann-Ross (FR)

-
- El método de Finemann-Ross invertido (IFR)
 - El método de Kelen-Tüdös (KT)
 - El método de Kelen-Tüdös extendido (EKT)
 - El método de Tidwell-Mortimer (TM)
 - El método de Mao-Huglin (MH)

Estos métodos son apropiados para determinar las relaciones de reactividad de los comónmeros a bajas conversiones.

El método extendido de Kelen-Tüdös y el método de Mao-Huglin, consideran la composición del comonómero y el copolímero junto con sus conversiones. Por lo tanto estos métodos son adecuados para la manipulación de datos a altas conversiones.

La ecuación de Finemann-Ross es uno de los métodos empleados para llevar a un comportamiento lineal la ecuación de composición del copolímero:

$$G = r_1 H - r_2 \quad (4)$$

donde:

$$G = X(Y-1) / Y$$

$$H = X^2 / Y$$

$$X = f_1 / f_2 \text{ (Fracciones molares de los comonómeros en la alimentación)}$$

$$Y = F_1 / F_2 \text{ (Fracciones molares de los comonómeros en el copolímero)}$$

G se grafica contra F para así obtener una línea recta con pendiente r_1 e intercepto r_2 .

La ecuación invertida de Finemann-Ross, da r_1 como la intersección y r_2 como la pendiente:

$$\frac{G}{H} = -r_2 \left(\frac{1}{H} \right) + r_1 \quad (5)$$

Kelen y Tüdös (KT) introdujeron nuevos parámetros, para seguir un comportamiento lineal dentro de la ecuación de copolimerización, tales como, η , ζ y α :

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \zeta - \frac{r_2}{\alpha} \quad (6)$$

donde:

$$\eta = G / (\alpha + H)$$

$$\zeta = H / (\alpha + H)$$

$$\alpha = (H_{\max} * H_{\min})^{1/2}$$

De las intersecciones a $\zeta = 0$ y $\zeta = 1$, de la gráfica η vs ζ , se obtienen los datos de $-r_2$ y r_1 , respectivamente. H_{\max} y H_{\min} son los valores más alto y más bajo de H . El efecto de la conversión se considera en la ecuación de Kelen-Tüdös extendida.

El método de Mayo-Lewis implica un procedimiento simple para la determinación de las relaciones de reactividad, el cual usa las composiciones instantáneas de los copolímeros.

El método no lineal de Tidwell y Mortimer (TM) es considerado uno de los procedimientos más exactos para la determinación de los valores de las relaciones de reactividad de los comonómeros. El método es una modificación del procedimiento por ajuste a la curva, ya que la suma de los cuadrados de la diferencia, entre la composición del polímero observada y la registrada, es minimizada.

El método de Tidwell y Mortimer se considera como el único método exacto en la determinación de las relaciones de reactividad, a partir de los datos obtenidos a bajas conversiones.

El método de Mao-Huglin (MH) es una técnica nueva en la determinación de los valores de las relaciones de reactividad a bajas y altas conversiones. Esto está basado en un nuevo re-arreglo de la ecuación de composición del copolímero como:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{r_1(f_1/f_2)^* + (f_1/f_2)^*}{r_2 + (f_1/f_2)^*} \quad (7)$$

A continuación se mencionan algunos autores que emplearon las relaciones de reactividad dentro de sus investigaciones.

Demirelli, Coskun y Kaya^[65], estudiaron las relaciones de reactividad de monómeros de una mezcla de poli(BMA) y poli(EMA). Este estudio lo realizaron utilizando el método propuesto por Kelen-Tüdös. Ellos realizaron las copolimerizaciones al azar de BMA y EMA, mediante el método ATRP, empleando como iniciador el bromoacetato de etilo para varias relaciones de BMA y EMA.

Las fracciones molares de BMA y EMA en los copolímeros, fueron determinadas a partir de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) al medir la intensidad de las señales de los protones metilénicos.

La composición de los copolímeros se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$C = \frac{m_1}{m_2} \quad (8)$$

$$\text{simplificando; } m_1 = \frac{C}{C+1} \quad (9)$$

donde m_1 y m_2 son las fracciones molares de BMA y EMA en el copolímero, respectivamente.

Es bien sabido que las relaciones de reactividad de los monómeros pueden dar información acerca de las relaciones de reactividad del comonómero.

Para estimar las relaciones de reactividad de BMA y EMA en la copolimerización radicalica por transferencia de átomo, se hizo uso de la ecuación de Kelen-Tüdös:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (6)$$

Las relaciones de reactividad de los monómeros BMA y EMA, se determinaron de la pendiente y la intersección de la línea recta, como r_1 y r_2 , respectivamente.

Como resultado se obtuvo que la relación de reactividad del EMA es ligeramente mayor que la del BMA.

Aparentemente, los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros indican que los radicales en crecimiento con una terminación de BMA, fueron adicionados al monómero BMA, con una tendencia ligeramente alta, pero los radicales con EMA al final, tienen una tendencia ligeramente mayor al ser adicionado al EMA. Las distribuciones de las unidades monoméricas a lo largo de las cadenas de copolímero se encuentran al azar, y son ligeramente más ricas en unidades de EMA.

Ziaee y Nekoomanesh^[66], realizaron un estudio de las relaciones de reactividad del estireno y butil-acrilato, los cuales fueron copolimerizados mediante radicales libres. Los valores de las relaciones de reactividad fueron calculados por diferentes métodos. Una vez que se obtuvieron los datos por los diferentes métodos, hicieron una comparación de los resultados obtenidos por los diferentes métodos.

En su trabajo de investigación, estos autores determinaron que es posible calcular las relaciones de reactividad para el copolímero de estireno-butilacrilato, empleando diferentes métodos, aunque en base a sus resultados, dichos autores nombran a las técnicas EKT

(Kelen-Tüdös), MH (Mao-Huglin) y TM (Tidwell-Mortimer), como las que muestran mejores resultados experimentales. Sin embargo, las relaciones de reactividad son similares (independientemente del método empleado para realizar los cálculos), debido a la exactitud en las mediciones.

Roos y Müller^[67], determinaron las relaciones de reactividad del MMA y nBuA en ATRP. Estos datos de relaciones de reactividad los obtuvieron por dos métodos diferentes, usando metil-2-bromopropionato como iniciador y el sistema CuBr/dNbipy como catalizador. Los métodos que emplearon para realizar dichas determinaciones, fueron el método de Jaacks para altas relaciones de alimentación de monómero, así como el método de Kelen-Tüdös variando la composición del monómero en la alimentación.

Para realizar los cálculos de las relaciones de reactividad mediante el método de Kelen-Tüdös se realizaron tres cinéticas. Después de tomar una alícuota del tubo donde se estaba llevando a cabo el experimento y enfriar a temperatura ambiente, se determinó la concentración residual de cada monómero y fue estimada como la alimentación de monómero para cada punto siguiente. Los datos fueron tratados usando optimizaciones no lineales.

Los autores no encontraron diferencias en los valores obtenidos por el método de Kelen-Tüdös y el método de Jacks. Al realizar la comparación de los métodos, los autores encontraron que los valores obtenidos concordaban unos con otros. En dicho trabajo, se determinó también, que las relaciones de reactividad no dependen significativamente de la temperatura y del disolvente dentro de los límites de los errores experimentales.

2.4. Mecanismo general para la polimerización catiónica

A continuación se describe uno de los mecanismos existentes para la polimerización de monómeros epóxicos por apertura de anillos vía catiónica.

2.4.1. Reacción de apertura anular por un electrófilo

En el primero de ellos, el monómero reacciona con un iniciador electrófilo (que puede ser un compuesto covalente ó iónico) para abrir el anillo del epóxido y en el proceso se forma un nuevo electrófilo que crece como un macroiniciador. La propagación tiene lugar por la adición de nuevas moléculas de monómero en el extremo de la cadena, construyéndose así, la cadena del polímero, el cual permanece siempre con un extremo activado.

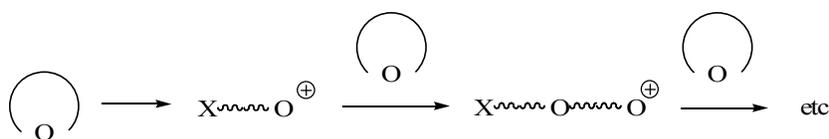


Figura 13. Reacción de apertura anular por un electrófilo

2.4.2. Monómeros epóxicos

Existen diversos tipos de monómeros epóxicos: alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, además de aquellos que en su estructura contienen no solo un grupo epóxido, sino dos de ellos y que además cuentan con otros grupos funcionales.

La presencia de dos ó más anillos de oxirano, permite el incremento en el número de sitios reactivos del monómero, dando lugar a polimerizaciones más rápidas y a mayor grado de entrecruzamiento. Por otra parte, el contar con más de un grupo funcional en la molécula epóxica, cuando este grupo es un doble enlace vinílico o acrílico, amplía las posibilidades de combinar dos métodos de polimerización: el catiónico (polimerizando por los sitios epóxicos) y el radicalico (polimerizando por el doble enlace).

Prácticamente cualquier molécula que en su estructura química contenga un grupo epóxido puede ser polimerizada por polimerización catiónica fotoinducida. La principal limitante para el empleo de algunas moléculas está dada por el tipo de sustituyentes que puedan poseer, es decir, si en la estructura del monómero se localiza un grupo que pueda

otorgar basicidad al sistema, la velocidad y rendimiento de reacción se verán modificadas por el efecto de las especies básicas sobre las especies superácidas generadas por los fotoiniciadores. Por otra parte, si en la estructura del monómero existen grupos capaces de crear efecto inductivo sobre la molécula, promoverán el incremento en la velocidad de la reacción.

2.4.3. Fotoiniciadores

Los fotoiniciadores son sustancias que contienen sitios activos o grupos funcionales capaces de experimentar una transformación química en presencia de luz ultravioleta dando lugar a una especie activa que puede dar inicio a una reacción de polimerización. Existen varios tipos de iniciadores fotoquímicos útiles en el proceso de fotocurado de monómeros epóxicos, siendo los fotoiniciadores híbridos derivados de las sales de arilidonio y arilsulfonio, los más empleados.

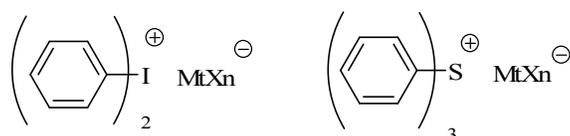


Figura 14. Estructura general de los iniciadores fotoquímicos derivados del arilidonio y arilsulfonios.

Las sales de diarilidonio y triarilsulfonio son muy estables al efecto de la temperatura, a diferencia de las sales de arildiazonio, situación que ha limitado su aplicación como iniciador. Algunos de estos iniciadores han encontrado aplicación comercial como fotodetectores de resinas epóxicas a través de la polimerización catiónica.

A este tipo de iniciadores se les denomina híbridos por una parte, por ser una sal orgánica derivada de una molécula con un enlace iónico en un compuesto orgánico, que puede presentarse como se observa en la figura anterior o con diversos sustituyentes. Por lo regular la sustitución en la porción aromática de la molécula esta dada por la necesidad de solubilizar el fotoiniciador en el medio de reacción. Además, la razón principal por la

que se les llama híbridos es por la posibilidad de actuar tanto de manera iónica como radicalica al momento de iniciar la polimerización.

El anión $MtXn^-$ representado en la figura anterior, corresponde al contraión de la sal orgánica. Como contraiones suelen emplearse las bases conjugadas de algunos compuestos conocidos como súper ácidos tales como: tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluoroantimonato (SbF_6^-), tetra(perfluorofenil)borato $[(C_6F_5)_4B^-]$ y hexafluorofostato (PF_6^-) [68]. La formación de la especie superácida es la que finalmente dará inicio a la polimerización.

Las sales de diariliodonio y triarilsulfonio actúan como iniciadores catiónicos en las reacciones de polimerización. Durante el proceso de irradiación ultravioleta, se produce un radical-catión, como se observa en la siguiente figura, que reacciona con HY para producir un complejo de iniciador-coiniciador que actúa como un donador del protón al inicio de la polimerización catiónica. HY puede ser disolvente, monómero o alguna otra sustancia agregada como un alcohol con un hidrógeno libre. En conjunto HY, es un proceso fotolítico inducido por una reacción óxido-reducción entre el radical y el catión.

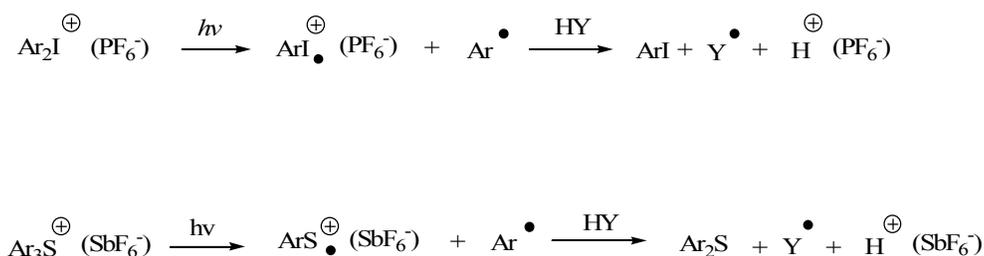


Figura 15. Proceso de disociación de las sales de diariliodonio y triarilsulfonio en presencia de luz UV.

El remover un átomo de hidrógeno del disolvente, monómero o alguna otra especie, por un radical arilo generado de la fotólisis de la sal de diariliodono lleva a la obtención de un radical libre en un átomo de carbono central. La subsecuente oxidación del radical por la sal de diariliodono da lugar a la formación de un ión alcoxi carbenio. Esta especie puede posteriormente iniciar la polimerización. Al mismo tiempo, el radical diarilioduro que se

genera de forma muy rápida, se descompone irreversiblemente para dar el arilioduro correspondiente y regenerar el radical arilo.

Existen evidencias de que ambos tipos de iniciadores son eficientes. Sin embargo, en la mayoría de los casos en los que se ha intentado comparar la eficiencia de ambos con un mismo monómero epóxico, la sal de ariliodonio mostró mejores resultados al transmitir de manera más eficiente la energía radiante hacia el monómero al dar inicio a la polimerización.

Tal es el caso del experimento realizado en 1993 por Crivello ^[69], en donde reportó que la sal de diariliodonio para la polimerización fotoiniciada catiónicamente del alquilvinil-1-propenil éter muestra una mayor velocidad de polimerización cuando esta se compara con el rendimiento de sales fotoiniciadoras derivadas de triarilsulfonio y de estructura similar.

2.4.4. Agentes estabilizadores

El término “fotosensibilizador” está asociado a cualquier sustancia que incrementa la velocidad de una polimerización fotoiniciada o que cambia la longitud de onda a la que ocurre el proceso.

El proceso de fotosensibilización está dado por la posibilidad que tienen algunas moléculas en el estado excitado de transferir su energía a otras moléculas presentes en el mismo ambiente de reacción ^[70].

Existen principalmente dos formas por las que una especie puede alcanzar el estado excitado:

- Por la absorción cuantitativa de luz
- Por el traspaso de energía desde una molécula previamente excitada.

El fotosensibilizador es un componente importante, ya que lleva a cabo las reacciones fotoquímicas cuando una molécula no puede pasar fácilmente al estado excitado por la absorción de luz directa.

2.5. Determinación del valor de conversión en una polimerización catiónica fotoinducida por espectroscopia infrarroja a tiempo real (IR-RT).

La espectroscopia infrarroja a tiempo real (FT-IR) representa un método importante para medir y cuantificar el grado de avance durante una polimerización de apertura de un anillo epóxido. Esta técnica fue propuesta originalmente por Decker y Moussa^[71] y se basa en que durante la irradiación UV, la reacción de polimerización es monitoreada por medio de espectroscopia IR siguiendo los cambios en su espectro de absorción.

IR-RT permite obtener curvas de absorbancia contra tiempo y así, con los datos obtenidos, determinar tanto la velocidad de polimerización como la conversión del monómero en función del tiempo.

Por otra parte, IR-RT es una técnica de elevada sensibilidad, además de ser un método no destructivo y reproducible. El proceso consiste en irradiar una muestra de la mezcla de reacción (monómero, fotoiniciador, agente sensibilizante y aditivos) que se coloca entre dos películas de polipropileno (PP) al que se dio previamente un tratamiento corona. Debido a que el PP es de naturaleza hidrofóbica, el tratamiento corona consiste en oxidar la superficie de la película dando lugar a especies del tipo: ácidos carboxílicos, aldehídos, ésteres o cetonas las cuales son grupos funcionales de mayor polaridad y que ayudan a mejorar la adherencia de los componentes de la mezcla de reacción sobre la película de PP tratado.

La gráfica del porcentaje de conversión se obtiene al monitorear una banda característica correspondiente al grupo epóxido, considerando el alargamiento simétrico y asimétrico del anillo epóxido que se ubica entre 789 y 746 cm^{-1} ^[72]. La intensidad de esta señal disminuye conforme avanza la polimerización apareciendo una nueva banda en 1088

cm^{-1} . Dicha banda es atribuida al estiramiento del enlace C-O-C formado durante la polimerización. El resultado en sí, es una gráfica de absorbancia contra tiempo, que puede traducirse en % de conversión contra tiempo para posteriormente determinarse la velocidad de reacción.

Sin embargo, cuando en la mezcla de reacción existen algunos aditivos especiales (tales como los compuestos fotocromáticos) o se generan algunos productos de oxidación, la banda de 1088 cm^{-1} puede encontrarse parcialmente traslapada con el estiramiento de algunos otros grupos. Por tal motivo, las bandas de absorción de epóxidos en la región entre $789\text{-}746 \text{ cm}^{-1}$ son la que generalmente se emplean para determinar el grado de avance de una polimerización durante el proceso de fotocurado (formación de un grupo éter).

III. HIPÓTESIS

“Es posible obtener copolímeros al azar a partir de monómeros reactivos por medio de una técnica de polimerización controlada como ATRP, donde la concentración de radicales, durante el proceso de propagación, sea mínima. De la misma manera, es posible que los materiales obtenidos mediante esta técnica mantengan la funcionalidad original, la cual posteriormente puede ser modificada, mediante reacciones fotoquímicas, incrementando así la capacidad del material de poder ser aplicado como un recubrimiento activo.”

IV. OBJETIVO

4.1. Objetivo principal

Obtener pre-polímeros fotoactivos obtenidos a partir de una reacción de copolimerización vía ATRP de monómeros glicidil acrilatos y fotocromáticos, en donde estos polímeros sean susceptibles a seguir reaccionando via polimerización catiónica iniciada fotoquímicamente.

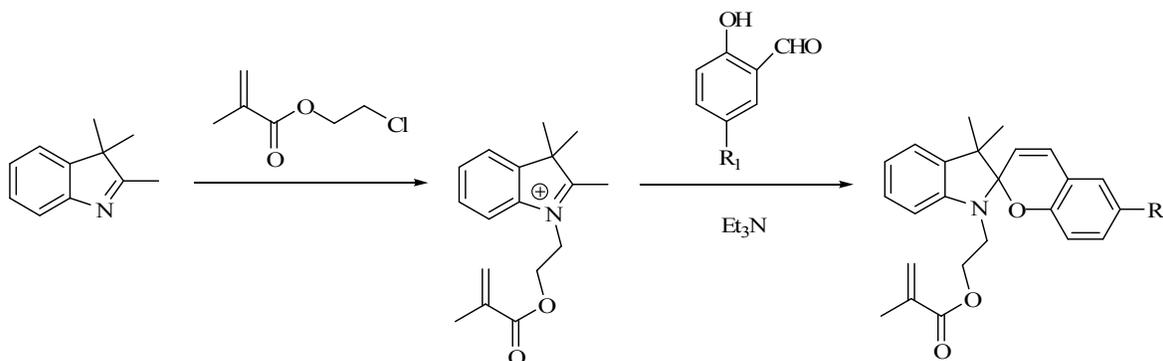
4.2. Objetivos particulares

- Diseñar una serie de pre-polímeros que contengan una fracción polimerizable, derivada del Metacrilato de Glicidilo y un monómero fotocromático por medio de una reacción de copolimerización vía ATRP con catálisis de cobre.
- Estudiar los sistemas catalíticos para las reacciones de copolimerización vía ATRP, para lograr la incorporación de la mayor cantidad de compuesto fotocromático.
- Estudiar las reacciones de polimerización de los pre-polímeros iniciadas fotoquímicamente con catalizadores híbridos a base de derivados de arilsulfonios.

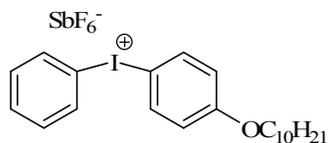
V. METAS

Para cumplir los objetivos del presente trabajo se establecieron las siguientes metas:

- *Diseñar una ruta de síntesis que permita la preparación de una molécula fotocromática de la familia de los espiropiranos, sustituida en la posición N con un grupo susceptible de polimerizar.*



- *Lograr la adecuada preparación, purificación y caracterización de la molécula fotocromática preparada.*
- *Diseñar el mejor proceso de copolimerización de las moléculas fotocromáticas con un monómero epóxico.*
- *Realizar el estudio de las relaciones de reactividad de los monómeros empleados en la copolimerización.*
- *Sintetizar un fotoiniciador del tipo sal de ariliodonio.*



- *Efectuar copolimerizaciones catiónicas fotoinducidas por espectroscopia infrarroja a tiempo real.*

VI. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Equipo analítico

- **Resonancia Magnética Nuclear**

Varian (200 MHz), NMR Gemini 2000. Los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón (ppm) en escala de 0 a 12 ppm. Se utilizó como referencia Tetrametilsilano (TMS).

- **Espectrómetro Ultravioleta-Visible**

Hewlett-Packard modelo 8452, provisto de un detector de arreglo de fotodiodo con una resolución de 2nm, con una lámpara de deuterio que le permite trabajar en el rango ultravioleta-visible de 200 a 800 nm.

- **Cromatografía de permeación en gel**

Cromatógrafo de líquidos Hewlett Packard serie 1100. El equipo cuenta con 3 columnas Ultrastyrigel con tamaño de poro de 10^6 , 10^5 y 10^3 Å, un detector de UV de arreglo de diodos (HP serie 1100) y un refractómetro diferencial (HP 1047 A). El disolvente empleado fue THF grado HPLC. Los cálculos de peso molecular se realizaron en base a una curva de calibración realizada a partir de 12 estándares de poliestireno con pesos moleculares de 162 a 6,300,000 g/mol.

- **Lámpara de Luz Ultravioleta**

Lámpara UVEXS SCU 110B Ocean Optics de arco de mercurio.

6.2. Purificación de disolventes y reactivos

Los disolventes de uso común empleados en extracciones, cristalizaciones y purificación por cromatografía en columna, fueron de grado analítico y se purificaron por destilación fraccionada.

Los reactivos y disolventes empleados sin purificación previa se nombran a continuación:

- **Benzofenona** (Aldrich 99%)
- **Bipiridina** (Aldrich 99%)
- **Bromo etanol** (Aldrich 95%)
- **Bromodecano** (Aldrich 99%)
- **Bromuro de tetrabutilamonio** (Aldrich 99%)
- **Carbonato de Sodio** (anhidro 99%)
- **Fenol** (Aldrich 99%)
- **Hexafluoroantimonato de Sodio** (Aldrich 99%)
- **1, 1, 4, 7, 10, 10-Hexametiltriétilentetramina** (Aldrich 97%)
- **2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído** (Aldrich 99%)
- **Hidroxi-tosiloxi-yodobenceno** (Aldrich 99%)
- **Metil-2-bromo-propionato** (Aldrich 99%)
- **N, N, N', N'', N'''-Pentametildietilentriammina** (Aldrich 99%)
- **2,3,3-trimetil-1-indolenina** (Aldrich 99%)
- **THF** (Aldrich Grado HPLC 99%)

La pureza, marca y método de purificación de algunos de los reactivos empleados, se detalla a continuación:

-
- **Acetona** (J.T.Baker)

Se purificó por destilación fraccionada a presión atmosférica (punto de ebullición: 56°C), utilizando CaCl₂ anhidro como agente secante y en atmósfera inerte de argón.

- **Bromuro de alilo** (Aldrich 99%)

Se purificó por destilación fraccionada a presión reducida sobre CaCl₂ ó MgSO₄ como agente secante.

- **Bromuro de cobre** (Aldrich 98%)

Se purificó mezclando el bromuro de cobre con ácido acético glacial por 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno, al paso de este tiempo se desgasifica en nitrógeno y finalmente se lava con ácido acético glacial, etanol y dietil éter, para posteriormente secarse a 40°C por tres días.

- **2-Butanona** (Aldrich 99%)

Se secó sobre CaCl₂ ó CaCO₃ y se purificó por destilación fraccionada a presión reducida.

- **Cloruro de metacrililo** (Aldrich 90%)

Se purificó por destilación fraccionada a presión reducida, empleando CaCl₂ como agente secante.

- **2-Metil-2-bromo-propionato de etilo**

Se purificó por destilación fracción a presión reducida, empleando CaCl₂ como agente secante.

-
- **Metacrilato de Glicidilo** (Aldrich 97%)

Se purificó por destilación fraccionada a presión reducida, empleando MgSO_4 como agente secante.

- **Trietilamina** (Aldrich 99%)

Se realizó una destilación fraccionada (punto de ebullición 84.9°C) en un sistema bajo atmósfera de argón, utilizando KOH como agente secante.

Los reactivos deuterados empleados fueron los siguientes:

- **CDCl_3 con 0.1 % de TMS** (Aldrich 99%)
- **CD_3OD** (Aldrich 99.8 %)
- **D_2O** (Aldrich 99.9 %)
- **CD_3COCD_3** (Aldrich 99%)

6.3. Metodología para la preparación de moléculas fotoactivas

A continuación se describen las metodologías empleadas para la síntesis y modificación de las moléculas que fueron preparadas para la consecución de los objetivos y metas del presente trabajo.

6.3.1. Preparación del compuesto Bromuro de N-(hidroxietil)-2,3,3-trimetilindolenina

En un tubo Schlenck previamente evacuado y con atmósfera de argón se colocaron 5 ml (1 eq, 0.0311 moles) de 2,3,3-trimetilindolenina, 2.1 ml (1 eq, 0.031 moles) de bromoetanol y 3 ml (8M) de 2-butanona destilada como disolvente. El O₂ presente proveniente del disolvente fue eliminado por desgasificaciones sucesivas en N₂ líquido, congelando, evacuando y descongelando en repetidas ocasiones hasta que no se observe la evolución de burbujas. El tubo ya preparado se colocó en una manta de calentamiento a 140°C y se aseguró que la agitación se mantuviera constante. Se dejó reaccionar durante 10 horas para posteriormente retirar el calentamiento. Una vez a temperatura ambiente se obtuvo un sólido color morado. Este sólido se filtró y se lavó con benceno. La sal se colocó en un equipo Soxhlet y se extrajo con benceno durante 24 horas o hasta que la solución color morada, producto de los lavados, fuera incolora. Por último el sólido se secó en una estufa a 20 mm Hg de vacío. Se obtuvieron 8.2824 g del compuesto sólido color morado con un rendimiento del 94.10%.

Los datos espectroscópicos se muestran a continuación:

¹H RMN. (CDCl₃, δ ppm): 1.7(s, 9H). 4,2 (t, 2H). 4.7 (t, 2H), 7.7 (m, 2H), 7.8 (m, 2H).

¹³C RMN. (CDCl₃, δ ppm): 24.693 (CH₃-C-CH₃), 52.855 (CH₂-N=), 57.419 (CH₃-C-CH₃), 60.857 (CH₂-OH). 117.803 (CH=CH-C=), 126.077 (CH=CH-C=), 131.564 (CH=CH-CH), 132.564 (CH-CH=CH), 143.460 (CH-C=C-), 144.411 (CH-C=C-), 200-75 (N=C-CH₃).

6.3.2. Preparación del Bromuro de N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolenina

En un matraz de tres bocas, provisto de un agitador magnético y condensador, en sistema de atmósfera inerte, se adicionaron 5 g (1 eq, 0.01766 moles) de bromuro de N-(hidroxietil)-2,3,3-trimetilindolenina y 2.0407 ml (1.2 eq, 0.021192 moles) de Cloruro de metacrililo, empleando acetona seca como disolvente. Después se agregaron cantidades catalíticas de 2,2'-dimetilaminopiridina. La mezcla de reacción se dejó a reflujo de acetona por espacio de 48 horas, hasta la disolución del sólido en la mezcla de reacción. Enseguida se evaporó la acetona, el producto se disolvió en cloroformo y se precipitó sobre hexano. El precipitado se filtró y se secó en un matraz de 250 mL a vacío de 2 mm de Hg por espacio de 24 horas, recuperándose 5.45 g correspondientes a un rendimiento del 88% de un sólido color café que presentó los siguientes datos espectroscópicos:

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (m, 2H), 7.65 (m, 2H), 5.86 (s, 1H), 5.72 (s, 1H), 5.23 (t, 2H, $J = 6$ Hz), 4.86 (t, 2H, 6Hz), 3.12 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 1.80 (s, 3H).

$^{13}\text{C RMN}$ (50 MHz, CDCl_3) δ : 197.91, 178.70, 141.60, 141.18, 130.11, 129.93, 129.55, 127.45, 123.16, 115.86, 50.60, 51.84, 42.25, 23.41, 18.28, 16.97.

6.3.3. Preparación del 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3', 3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina.

En una matraz de tres bocas de 100 mL, provisto de un agitador magnético, condensador y sistema de atmósfera de argón, se adicionaron 9 g (1 eq, 0.02556 moles) de N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolenina, 4.2715 g (1 eq, 0.02556 moles) de 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído, 10.66 mL (3 eq, 0.07668 moles) de trietilamina y 20 ml de etanol como disolvente. La mezcla de reacción se llevó a reflujo de etanol, monitoreándose por cromatografía en capa delgada empleando como eluente una relación de disolventes hexano-acetato 8:2. Después de 15 horas de reacción se dejó enfriar, y se evaporó el etanol. Se realizó una extracción con 50 mL de cloroformo y 30 mL de una solución de

hidróxido de sodio. El extracto se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó el etanol. El producto obtenido se purificó por cromatografía en columna, empleando alúmina como fase estacionaria y una relación de disolventes hexano-acetato de etilo 8:2 como fase móvil. Se obtuvieron 4.947 g de producto, con un 45.8637 % de rendimiento.

Las señales espectroscópicas se muestran a continuación:

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.05 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.15 (d, 1H J = 7 Hz), 6.92 (d, 1H, J = 12 Hz), 6.87 (d, 1H, J = 7 Hz), 6.79 (d, 1H, J = 8 Hz), 6.16 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 5.81 (d, 1H, J = 12 Hz), 5.51 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 4.54 (t, 2H, J = 6.5 Hz), 3.53 (m, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.17(s, 3H).

¹³C RMN (50 MHz, CDCl₃) δ: 167.3, 159.53, 146.81, 141.25, 136.22, 135.85, 128.47, 128.03, 126.13, 122.95, 121.98, 120.12, 118.61, 115.75, 106.96, 62.90, 53.10, 42.73, 26.18, 20.17, 18.70.

I.E.-M.S. P.I.D. m/z, (intensidad, %) 159 (100), 420 (28).

FT-IR (Película de KBr) v max 1718, 1518, 1163, 953, 746 cm⁻¹.

6.4. Metodología para la homopolimerización y copolimerización del Metacrilato de Glicidilo.

A continuación se describen los métodos generales empleados para la homopolimerización del GMA, así como los métodos generales utilizados para la copolimerización del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopirán-2,2'-indolenina.

6.4.1 Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/PMDETA, con el iniciador metil-2-bromopropionato en Tolueno a 50°C

En un matraz de tres bocas, previamente evacuado con atmósfera de argón se pesaron con exactitud 0.0594 g (0.000414 moles) de CuBr, 0.0717 g (1 eq, 0.0004137 moles) de PMDETA y 5.8788 g (100 eq, 0.04140 moles) de Metacrilato de Glicidilo destilado. Para esta reacción de polimerización se emplearon 4.4721 g de Tolueno como disolvente, el cual fue destilado previamente. La solución se dejó reaccionar por espacio de 30 minutos, para después agregar el iniciador metil-2-bromo-propionato gota a gota al matraz de tres bocas. Una vez formada la solución madre en el matraz de tres bocas, se procedió a pasar dicha solución a 5 tubos de ignición, previamente evacuados. Ya que la solución se encontraba en los tubos, se desgasificaron por congelación-evacuación-descongelación sucesiva en nitrógeno líquido. Después de desgasificar, hasta que la mezcla estuviera libre de oxígeno, se procedió a sellar los tubos, empleando un soplete y vacío. Una vez sellados los tubos, fueron sumergidos en un baño de temperatura controlada a 50°C. Cada tubo se remueve del baño de temperatura con lapsos de tiempo de 30 minutos. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se recuperó el contenido, el cual fue disuelto en Tetrahidrofurano, y precipitado en Hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa a 20 mmHg de vacío, registrando los pesos, para así obtener los datos de conversión con respecto al tiempo.

Tabla II. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA, empleando el sistema catalítico Cu(I)/PMDETA y Tolueno como disolvente a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
30	0.00868	0.000107	12.01	1680.18
60	0.00877	0.000108	14.51	1384.59
90	0.00700	0.000086	16.53	1905.82

120	0.00746	0.000091	22.7	2617.97
150	0.00900	0.000110	37.13	4281.18

^a (minutos), ^b (%)

6.4.2. Descripción general del método para efectuar la homopolimerización del GMA empleando el sistema catalítico Cu/HMTETA, con el iniciador metil-2-bromo-propionato en Tolueno a 50°C.

En un matraz de tres bocas provisto de un agitador magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se pesaron con exactitud 0.0717 g (1 eq, 0.0004998 moles) de CuBr, 0.115 g (1 eq, 0.0004998 moles) de 1,1,4,7,10,10-hexametiltriethylentetramina (HMTETA), y 7.09 g (100 eq, 0.04998 moles) de Metacrilato de Glicidilo destilado. Para poder llevar a cabo esta reacción se utilizaron 6.7585 g de Tolueno seco, como disolvente. Esta solución se mantuvo en agitación por espacio de 30 minutos para favorecer la formación del complejo. Al paso de este tiempo se agregaron gota a gota, 0.08347 g (1 eq, 0.0004998 moles) de metil-2-bromo-propionato, el cual se empleó como iniciador. Habiendo preparado la solución madre, esta se pasó con ayuda de una jeringa a 5 tubos de ignición, los cuales fueron evacuados previamente. Una vez que los tubos contenían la solución madre, se procedió a la desgasificación, con nitrógeno líquido y vacío. Este procedimiento se realizó hasta asegurar que no se encontraba oxígeno presente. Al término de la desgasificación se procedió a sellar los tubos de ignición, los cuales una vez sellados se colocaron en un baño a temperatura constante de 50°C. Cada tubo se retiró del baño en lapsos de 45 minutos. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en Tetrahidrofurano, para después precipitarlo en Hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa de vacío de 20 mmHg. Ya secos, se procedió a su purificación mediante el uso de una columna cromatográfica, empleando sílica como fase estacionaria y el polímero disuelto en THF como fase móvil. El producto obtenido se precipitó en Hexano, se filtró y secó en estufa de vacío, registrándose los pesos, para obtener los correspondientes datos de conversión.

Tabla III. Relaciones molares de la homopolimerización de GMA, empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA y Tolueno como disolvente a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
45	0.00751	0.00020	62.82	3311.62
90	0.01064	0.00028	78.01	4112.21
135	0.01065	0.00028	89.84	4735.57
180	0.00945	0.00025	95.12	5013.81
225	0.01014	0.00027	90.04	4745.58

^a (minutos), ^b (%)

6.4.3. Descripción general del método para efectuar la homopolimerización del GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy, con el iniciador metil-2-bromo-propionato en Tolueno a 50°C.

En un matraz de tres bocas provisto de un agitador magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se pesaron con exactitud 0.1386 g (1 eq, 0.000966 moles) de CuBr, 0.1508 g (1 eq, 0.000966 moles) de bipyridina y 13.71 g (100 eq, 0.0966 moles) de Metacrilato de Glicidilo destilado. Para poder llevar a cabo esta reacción se utilizaron 9.1917 g de Tolueno seco como disolvente. Esta solución se mantuvo en agitación por espacio de 30 minutos para asegurar la formación del complejo. Al paso de este tiempo se agregaron gota a gota, 0.1613 g (1 eq, 0.000966 moles) de metil-2-bromo-propionato, el cual se empleó como iniciador. Habiendo preparado la solución madre, esta se pasó con ayuda de una jeringa a 5 tubos de ignición, los cuales fueron evacuados previamente. Una vez que los tubos contenían la solución madre, se procedió a la desgasificación, con nitrógeno líquido y vacío. Este procedimiento se realizó hasta asegurar que no se encontraba oxígeno presente. Al término de la desgasificación se procedió a sellar los tubos de ignición, con la ayuda de un soplete y vacío. Una vez sellados se colocaron en un baño a temperatura constante de 50°C. Cada tubo se retiró del baño en lapsos de 45

minutos. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en Tetrahidrofurano, para después precipitarlo en Hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa de vacío de 20 mm Hg. Ya secos, se procedió a su purificación mediante el uso de una columna cromatográfica, empleando sílica como fase estacionaria y el polímero disuelto en THF como fase móvil. El producto obtenido se precipitó en Hexano, para posteriormente filtrarlo y secarlo en la estufa de vacío, registrándose los pesos, para obtener los correspondientes datos de conversión.

Tabla IV. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy en Tolueno a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
45	0.018067606	0.000210766	14.43	1756.52
90	0.020221831	0.000236034	35.24	4287.16
135	0.019592254	0.000228549	50.77	6179.94
180	0.019021831	0.000221903	64.92	7902.62
225	0.018067606	0.00020885	92.41	11352.04

^a (minutos), ^b (%)

6.4.4. Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA con el iniciador Bromuro de alilo en Tolueno a 50°C.

En un matraz de tres bocas provisto de un agitador magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se pesaron con exactitud 0.0834 g (1 eq, 0.0005813 moles) de CuBr, 0.1339 g (1 eq, 0.0005813 moles) de HMTETA, y 8.2555 g (100 eq, 0.05813 moles) de Metacrilato de Glicidilo destilado. Para poder llevar a cabo esta reacción se utilizaron 8.612 g de Tolueno seco, como disolvente. Esta solución se mantuvo en agitación

constante por espacio de 30 minutos para asegurar la formación del complejo. Al paso de este tiempo, se agregaron gota a gota, 0.0732 g (1 eq, 0.000966 moles) de Bromuro de alilo, el cual se empleo como iniciador. Habiendo preparado la solución madre, esta se pasó con ayuda de una jeringa a 5 tubos de ignición, los cuales fueron evacuados previamente. Una vez que los tubos contenían la solución madre, se procedió a la desgasificación, con nitrógeno líquido y vacío. Este procedimiento se realizó hasta asegurar que no se encontraba oxígeno presente. Al término de la desgasificación se procedió a sellar los tubos de ignición, con la ayuda de un soplete y vacío. Una vez sellados se colocaron en un baño a temperatura constante de 50°C. Cada tubo se retiró del baño en lapsos de 45 minutos. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en tetrahidrofurano, para después precipitarlo en Hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa de vacío de 20 mmHg. Ya secos, se procedió a su purificación mediante el uso de una columna cromatográfica, empleando sílica como fase estacionaria y el polímero disuelto en THF como fase móvil. El producto obtenido se precipitó en Hexano, para posteriormente filtrarlo y secarlo en la estufa de vacío, registrándose los pesos, para obtener los correspondientes datos de conversión.

Tabla V. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA y Tolueno como disolvente a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
45	0.01017	0.00016	4.9422	436.72
90	0.01001	0.00016	49.07	4339.49
135	0.01177	0.00018	50.42	4458.08
180	0.01182	0.00018	59.97	5302.46
225	0.01063	0.00017	63.20	5587.78

^a (minutos), ^b (%)

6.4.5. Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy con el iniciador Bromuro de alilo en Tolueno a 50°C.

En un matraz de tres bocas provisto de un agitador magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se pesaron con exactitud 0.0854 g (1 eq, 0.0005953 moles) de CuBr, 0.278 g (3 eq, 0.001785 moles) de BiPy, y 8.45 g (100 eq, 0.05953 moles) de Metacrilato de Glicidilo destilado. Para poder llevar a cabo esta reacción se utilizaron 8.6019 g de Tolueno seco, como disolvente. Esta solución se dejó reaccionar por espacio de 30 minutos. Al paso de este tiempo se agregaron gota a gota, 0.07020 g (1 eq, 0.0005953 moles) de Bromuro de alilo, el cual se empleó como iniciador. Habiendo preparado la solución madre, esta se pasó con ayuda de una jeringa a 5 tubos de ignición, los cuales fueron evacuados previamente. Una vez que los tubos contenían la solución madre, se procedió a la desgasificación, por congelación- evacuación-descongelación sucesiva con nitrógeno líquido. Este procedimiento se realizó hasta asegurar que no se encontraba O₂ presente. Al término de la desgasificación se procedió a sellar los tubos de ignición, con la ayuda de un soplete y vacío. Una vez sellados se colocaron en un baño a temperatura constante de 50°C. Cada tubo se retiró del baño en lapsos de 45 minutos. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en Tetrahidrofurano, para después precipitarlo en Hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa de vacío de 20 mmHg. Ya secos, se procedió a su purificación mediante el uso de una columna cromatográfica, empleando sílica como fase estacionaria y el polímero disuelto en THF como fase móvil. El producto obtenido se precipitó en Hexano, para posteriormente filtrarlo y secarlo en la estufa de vacío, registrándose los pesos, para obtener los correspondientes datos de conversión.

Tabla VI. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy y Tolueno como disolvente a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
45	0.01171	0.00018	6.3674	572.76
90	0.01134	0.00019	28.0109	2349.73
135	0.01223	0.00019	33.2297	2997.65
180	0.01197	0.00018	33.0215	2979.50
225	0.01145	0.00018	55.2639	4987.50

^a (minutos), ^b (%)

6.4.6. Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy con el iniciador Bromuro de alilo en Tolueno a 70°C.

En un matraz de tres bocas provisto de un agitado magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se pesaron con exactitud 0.0605 g (1 eq, 0.00042175 moles) de CuBr, 0.1975 g (3 eq, 0.001265 moles) de BiPy, y 5.9888 g (100 eq, 0.042175 moles) de Metacrilato de Glicidilo destilado. Para realizar esta reacción se utilizaron 6.2151 g de Tolueno seco, como disolvente. Esta solución se dejó reaccionar por espacio de 30 minutos. Al paso de este tiempo se agregaron gota a gota, 0.0510 g (1 eq, 0.00042175 moles) de Bromuro de alilo, el cual se empleó como iniciador. Habiendo preparado la solución madre, esta se pasó con ayuda de una jeringa a 4 tubos de ignición, los cuales fueron evacuados previamente. Una vez que los tubos contenían la solución madre, se desgasificaron por congelación-evacuación-descongelación sucesiva en nitrógeno líquido y vacío. Este procedimiento se realizó hasta asegurar que no se encontraba O₂ presente. Al término de la desgasificación se procedió a sellar los tubos de ignición, empleando un soplete y vacío. Una vez sellados, los tubos se colocaron en un baño a temperatura constante a 70°C. Cada tubo se retiró del baño en lapsos de 45 minutos. Después de haber

transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en tetrahidrofurano, para después precipitarlo en hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa de vacío de 20 mmHg. Ya secos, se procedió a su purificación mediante el uso de una columna cromatográfica, empleando sílica como fase estacionaria y el polímero disuelto en THF como fase móvil. El producto obtenido se precipito en Hexano, para posteriormente filtrarlo y secarlo en la estufa de vacío, registrándose los pesos, para obtener los correspondientes datos de conversión.

Tabla VII. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy y Tolueno como disolvente a 70°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
45	0.00781	0.00012	39.87	3669.21
90	0.00789	0.00012	77.27	7112.31
135	0.00717	0.00011	91.85	8457.24
180	0.00778	0.00012	96.23	8854.73

^a (minutos), ^b (%)

6.4.7. Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy con el iniciador Bromuro de alilo en Tolueno a 90°C.

En un matraz de tres bocas provisto de un agitado magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se pesaron con exactitud 0.0786 g (1 eq, 0.0005479 moles) de CuBr, 0.2566 g (3 eq, 0.001643 moles) de BiPy, y 7.7804 g (100 eq, 0.054792 moles) de Metacrilato de Glicidilo destilado. Para poder llevar a cabo esta reacción se utilizaron 7.7577 g de Tolueno seco, como disolvente. Esta solución se dejo reaccionar por espacio de 30 minutos. Al paso de este tiempo se agregaron gota a gota, 0.06628 g (1 eq, 0.0005479 moles) de Bromuro de alilo, el cual se empleo como iniciador. Habiendo

preparado la solución madre, esta se paso con ayuda de una jeringa a 5 tubos de ignición, los cuales fueron evacuados previamente. Una vez que los tubos contenían la solución madre, se procedió a la desgasificación, por congelación-evacuación-descongelación sucesiva con nitrógeno líquido y vació. Este procedimiento se realizó hasta asegurar que no se encontraba oxígeno presente. Al término de la desgasificación se procedió a sellar los tubos de ignición, con la ayuda de un soplete y vació. Una vez sellados, los tubos se colocaron en un baño a temperatura constante de 90°C. Cada tubo se retiro del baño en lapsos de 45 minutos. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en Tetrahidrofurano, para después precipitarlo en Hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa de vació de 20 mmHg. Ya secos, se procedió a su purificación mediante el uso de una columna cromatográfica, empleando sílica como fase estacionaria y el polímero disuelto en THF como fase móvil. El producto obtenido se precipito en Hexano, para posteriormente filtrarlo y secarlo en la estufa de vació, registrándose los pesos, para obtener los correspondientes datos de conversión.

Tabla VIII. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy y Tolueno a 90°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
45	0.00960	0.00011	66.78	8213.89
90	0.01024	0.00011	74.18	9127.42
180	0.01109	0.00012	96.51	11940.96
225	0.01000	0.00011	99.88	12294.53

^a (minutos), ^b (%)

6.4.8. Descripción general del método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy con el iniciador Bromuro de alilo en Metil-etil-cetona a 50°C.

En un matraz de tres bocas provisto de un agitador magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se pesaron con exactitud 0.0729 g (1 eq, 0.0005081 moles) de CuBr, 0.2489 g (3 eq, 0.001593 moles) de BiPy, y 7.2163 g (100 eq, 0.05081 moles) de Metacrilato de Glicidilo destilado. Para poder llevar a cabo esta reacción se utilizaron 7.6971 g de Metil-etil-cetona seca, como disolvente. Esta solución se dejó reaccionar por espacio de 30 minutos. Al paso de este tiempo se agregaron gota a gota, 0.0897 g (1 eq, 0.0007415 moles) de Bromuro de alilo, el cual se empleó como iniciador. Habiendo preparado la solución madre, esta se pasó con ayuda de una jeringa a 5 tubos de ignición, los cuales fueron evacuados previamente. Una vez que los tubos contenían la solución madre, se procedió a la desgasificación, por congelación-evacuación-descongelación sucesiva con nitrógeno líquido. Este procedimiento se realizó hasta asegurar que no se encontraba oxígeno presente. Al término de la desgasificación se procedió a sellar los tubos de ignición, con la ayuda de un soplete y vacío. Una vez sellados se colocaron en un baño a temperatura constante de 50°C. Cada tubo se retiró del baño en lapsos de 45 minutos. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en Tetrahidrofurano, para después precipitarlo en hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa de vacío de 20 mmHg. Ya secos, se procedió a su purificación mediante el uso de una columna cromatográfica, empleando sílica como fase estacionaria y el polímero disuelto en THF como fase móvil. El producto obtenido se precipitó en Hexano, para posteriormente filtrarlo y secarlo en la estufa de vacío, registrándose los pesos, para obtener los correspondientes datos de conversión.

Tabla IX. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy y Metil-etil-cetona a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
45	0.00974	0.00013	16.44	1730.14
90	0.01129	0.00015	44.38	4670.78
135	0.01082	0.00014	58.81	6197.43
180	0.01117	0.00015	70.29	7395.03
225	0.01100	0.00015	78.04	8211.70

^a (minutos), ^b (%)

6.4.9. Método para efectuar homopolimerizaciones de GMA empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA iniciado por 2-metil-2-bromo-propionato de etilo en MEC a 50°C variando la concentración molar del ligando.

Para la realización de estas polimerizaciones, se empleó el mismo método descrito en la sección anteriores, variando solo la relación molar del ligando. Aplicando el mismo procedimiento se trabajó a 50°C, empleando CuBr como catalizador, 2-metil-2-bromo-propionato de metilo como iniciador, GMA como monómero y Metil-etil-cetona como disolvente. En la siguiente tabla se muestran las cantidades molares empleadas para cada componente del sistema de reacción.

Tabla X. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando 1.5 equivalentes del ligando HMTETA a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
10	0.01420	0.00032	35.64	2128.67
20	0.01278	0.00029	41.60	2556.34

30	0.01367	0.00031	50.68	3114.36
40	0.01338	0.00030	59.27	3642.08
50	0.01342	0.00031	65.25	4009.62

^a (minutos), ^b (%)

Tabla XI. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando 2 equivalentes del ligando HMTETA a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
30	0.01269	0.00017	80.39	8405.43
45	0.01295	0.00017	85.35	8923.81
60	0.01470	0.00019	89.83	9392.13
75	0.01327	0.00018	88.11	9212.59
90	0.01268	0.00017	92.04	9623.27

^a (minutos), ^b (%)

Tabla XII. Relaciones molares para la homopolimerización de GMA empleando 3 equivalentes del ligando HMTETA a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
30	0.01522	0.00015	74.44	10243.10
45	0.01499	0.00015	81.46	11208.99
60	0.01388	0.00014	87.28	12009.79
75	0.01365	0.00014	89.87	12366.23
90	0.01297	0.00013	90.95	12514.74

^a (minutos), ^b (%)

6.4.10. Descripción general del método para preparar los copolímeros Poli(GMA-*r*-Fc) empleando el sistema catalítico Cu(I)/BiPy iniciado por Bromuro de alilo en Tolueno a 50, 75 y 90°C.

En un matraz de tres bocas provisto de un agitador magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se colocaron 1 eq de CuBr, 3 eq de BiPy, y 100 eq de Metacrilato de Glicidilo destilado. Se utilizó Tolueno seco como disolvente. La solución formada se mantuvo en agitación por un tiempo de 30 minutos para asegurar la formación del complejo. Al paso de este tiempo se agregó una solución al 5% del compuesto 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina, el cual se disolvió previamente en Tolueno seco. Enseguida se agregó gota a gota 1 eq de Bromuro de alilo, el cual se empleó como iniciador. Habiendo preparado la solución madre, esta se pasó con ayuda de una jeringa a tubos de ignición, mismos que fueron evacuados previamente. Una vez que los tubos contenían la solución madre, se procedió a la desgasificación, con nitrógeno líquido y vacío. Este procedimiento se realizó hasta asegurar que no se encontraba oxígeno presente. Al término de la desgasificación se procedió a sellar los tubos de ignición, con la ayuda de un soplete y vacío. Una vez sellados, los tubos se colocaron en un baño a temperatura constante. Cada tubo se retiró del baño en lapsos de aproximadamente 45 minutos. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en Tetrahidrofurano, para después precipitarlo en Hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa de vacío de 20 mmHg. Ya secos, se procedió a su purificación mediante el uso de una columna cromatográfica, empleando sílica como fase estacionaria y el polímero disuelto en THF como fase móvil. El producto obtenido se precipitó en Hexano, para posteriormente filtrarlo y secarlo en la estufa de vacío, registrándose los pesos, para así obtener los correspondientes datos de conversión.

Tabla XIII. Relaciones molares empleadas para la copolimerización del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina a 50°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de FC	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
45	0.01058	0.00017	0.00009	12.07	1981.73
90	0.00948	0.00015	0.00008	12.19	1982.55
135	0.00956	0.00015	0.00008	40.16	6590.31
180	0.01122	0.00018	0.00010	49.40	8107.24

^a (minutos), ^b (%)

Tabla XIV. Relaciones molares empleadas para la copolimerización del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina a 75°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de FC	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
45	0.00873	0.00015	0.00011	23.19	2723.63
90	0.00885	0.00006	0.00011	53.06	6051.47
135	0.00868	0.00015	0.00011	71.88	8438.34
180	0.00988	0.00016	0.00012	80.49	9429.23
225	0.00964	0.00007	0.00012	85.57	9759.14

^a (minutos), ^b (%)

Tabla XV. Relaciones molares empleadas para la copolimerización del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina a 90°C.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de FC	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
30	0.01678	0.00026	0.00013	53.53	10193.16
45	0.01573	0.00024	0.00012	74.45	14174.89
70	0.01706	0.00026	0.00013	85.37	16249.86
90	0.01609	0.00025	0.00012	98.66	18789.50
180	0.01725	0.00026	0.00013	99.99	19038.74

^a (minutos), ^b (%)

6.4.11. Descripción general del método para la preparación de copolímeros Poli(GMA-*r*-Fc) empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA con el iniciador 2-metil-2-bromo-propionato de etilo en Metil-etil-cetona a 50°C.

En un matraz de tres bocas provisto de un agitado magnético, previamente evacuado con atmósfera de argón, se pesaron con exactitud 0.0967 gm (1 eq, 0.000674 moles) de CuBr, 0.2329 gm (1.5 eq, 0.001011 moles) de HMTETA, y 9.57 gm (100 eq, 0.0674 moles) de Metacrilato de Glicidilo destilado. Para poder llevar a cabo esta reacción se empleo Metil-etil.cetona seca como disolvente. La solución formada se dejo reaccionar por un tiempo de 30 minutos. Al paso de este tiempo se agregó 5% del compuesto 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina, el cual se disolvió previamente en Metil-etil-cetona seca. Enseguida se agregaron gota a gota 0.1314 gm (1 eq, 0.000674 moles) de 2-metil-2-bromo-propionato de metilo, el cual se empleo como iniciador. Habiendo preparado la solución madre, esta se paso con ayuda de una jeringa a 5 tubos de ignición, los cuales fueron evacuados previamente. Una vez que los tubos contenían la solución madre, se procedió a la desgasificación, con nitrógeno líquido y vació. Este procedimiento se realizo hasta asegurar que no se encontraba oxígeno presente. Al término de la desgasificación se procedió a sellar los tubos de ignición, con la ayuda de

un soplete y vació. Una vez sellados, los tubos se colocaron en un baño a temperatura constante de 50°C. Cada tubo se retiró del baño en lapsos de 15 minutos. Después de haber transcurrido el tiempo de reacción de cada tubo, se procedió a disolver el producto obtenido en Tetrahidrofurano, para después precipitarlo en Hexano. Los diferentes sólidos obtenidos se filtraron y se secaron durante una noche en una estufa de vacío de 20 mm de Hg. Ya secos, se procedió a su purificación mediante el uso de una columna cromatográfica, empleando sílica como fase estacionaria y el polímero disuelto en THF como fase móvil. El producto obtenido se precipitó en Hexano, para posteriormente filtrarlo y secarlo en la estufa de vacío, registrándose los pesos, para así obtener los correspondientes datos de conversión.

Tabla XVI. Relaciones molares empleadas para la copolimerización del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopirran-2,2'-indolenina a 50°C, empleando 1.5 equivalentes de HMTETA.

Tiempo^a	Moles de GMA	Moles de FC	Moles de Iniciador	Conversión^b	Peso Molecular Teórico
10	0.01355	0.00022	0.00016	28.65	3593.70
20	0.01320	0.00021	0.00015	45.10	5657.21
30	0.01395	0.00022	0.00016	59.37	7447.16
40	0.01339	0.00021	0.00015	64.78	8125.85
50	0.01390	0.00022	0.00016	72.17	9052.66

^a (minutos), ^b (%)

6.5. Determinación de las Relaciones de Reactividad de los copolímeros Poli(GMA-*r*-Fc) por el método propuesto por Kelen-Tüdös.

Para la determinación de las relaciones de reactividad de los co-polímeros al azar GMA-1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina se empleó el método de Kelen-Tüdös extendido. Para la co-polimerización de dichos monómeros se utilizó el mismo método descrito en la sección 7.4.11. La temperatura empleada para estas determinaciones fue de 50°C, usando HMTETA como ligando, CuBr como catalizador y 2-metil-2-bromo-propionato de etilo. Las diferentes relaciones en peso empleadas fueron las siguientes:

Tabla XVII. Relaciones empleadas para la determinación de las relaciones de reactividad

Experimento	% en peso teórico de GMA	% en peso teórico de FC	Fracción en peso de GMA experimental	Fracción en peso de FC experimental
1	85	15	0.6580	0.03419
2	75	25	0.5046	0.4953
3	65	35	0.3867	0.6132
4	50	50	0.2534	0.7465
5	35	65	0.1545	0.8454
6	20	80	0.0782	0.9217

6.6. Evaluación de los copolímeros Poli(GMA-*r*-Fc) por espectroscopía ultravioleta.

Se determinaron las cinéticas de coloración y decoloración, para los copolímeros obtenidos de los experimentos de las relaciones de reactividad, mediante espectroscopía

ultravioleta. El primer paso fue la realización de las soluciones, las cuales se prepararon en matraces de aforación de 10 mL, empleando como disolvente THF.

Tabla XVIII. Preparación de las soluciones madre para la evaluación cinética

Experimento	Relación en peso teórica del copolímero GMA-FC	Gramos de copolímero	Concentración de solución madre M=moles/lto
1	85:15	0.0028	0.000054
2	75:25	0.0023	0.000028
3	65:35	0.0026	0.000046
4	50:50	0.0028	0.000039
5	35:65	0.0023	0.000034
6	20:80	0.0030	0.000061

6.6.1. Determinación de la Energía de Activación (Ea)

La energía de activación (Ea) se obtiene de los valores de la constante cinética de velocidad calculada, posteriormente determinando su logaritmo natural y graficándolo contra el inverso de la temperatura absoluta. La pendiente de la gráfica $\ln K$ vs $1/T$ se obtiene por medio del cálculo de regresión lineal, donde la energía de activación será el resultado de la multiplicación de la pendiente por el valor de la constante de los gases expresada en cal/mol.

6.7. Preparación del iniciador fotoquímico y su aplicación en la reacción de entrecruzamiento por reacción de apertura anular.

En el siguiente capítulo se describen los métodos empleados para la preparación de iniciador fotoquímico hexafluoroantimonato de (4-deciloifenil)feniliodonio y su posterior aplicación en las reacciones de apertura anular fotoinducidas por radiación ultravioleta.

6.7.1. Preparación del n-decil-fenil-eter.

En un matraz de tres bocas, provisto de un agitador magnético y condensador, se agregaron 15 g (3 eq, 0.1595 moles) de Fenol, 2.0089 g de (n-Bu)₄ N⁺ Br, y 8.93 g (3 eq, 0.1595 moles) de Hidróxido de Potasio. Posteriormente se agregaron 50 mL de H₂O y 50 ml de Tolueno. El tiempo de reacción fue de 16 horas. Al paso de este tiempo, la mezcla de reacción se separó en 2 fases, la fase orgánica (Tolueno) era incolora y la fase acuosa (agua) era de color amarillo. La fase orgánica se comparó por medio de CCD con el bromo-decano y el (n-Bu)₄N⁺Br⁻. El eluyente usado para la comparación fue una relación de Hexano:Acetato de etilo 8:2. Se separaron las fases y a la fase orgánica, se le agregaron 50 mL de éter, para posteriormente extraerla con una solución de NaOH 5M, la cual fue posteriormente secada sobre MgSO₄, filtrada y evaporada. El producto obtenido de la fase orgánica después de evaporarlo, fue purificado por cromatografía en columna. Como fase estacionaria se empleó sílica y como fase móvil Hexano. Se obtuvieron 10.0427 g de producto con un rendimiento del 80.7329 %.

Los datos espectroscópicos se muestran a continuación:

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.15 (m, 2H), 6.80 (t, 3H), 3.97 (t, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.4 (m, 14 H), 0.96 (t, 3H).

6.7.2. Preparación del compuesto Tosilato de deciloxifenil-Iodobenceno

En un matraz Erlen Meyer de 125 mL, provisto de un agitador, se adicionaron 4 g (0.01709 moles) de Hidroxi-tosiloxi-yodobenceno, los cuales fueron disueltos en acetonitrilo. Esta solución se calentó a 40°C, por espacio de 15 minutos. Posteriormente se agregaron unas gotas de ácido acético glacial, el cual tiene la función de catalizador. Enseguida se agregaron 8.0444 g (0.02051 moles) de Decil fenil éter, los cuales fueron disueltos en acetonitrilo y agregados gota a gota al matraz. La mezcla de reacción se calentó a 40°C por un tiempo de 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se agregó hielo y se agitó constantemente. Se empezó a formar un precipitado blanco, el cual

fue separado de la solución. Se obtuvieron 12.2909 g del polvo blanco con un rendimiento del 63.18 %.

Los datos espectroscópicos se presentan a continuación:

$^1\text{H RMN}$ (CD_3OD , δ ppm): 8.19 (m, 2H), 7.63 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.08 (m, 2H), 7.02 (d, 2H), 4.05 (m, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.89 (m, 2H), 1.17 (m, 14H), 0.96 (s, 3H).

$^{13}\text{C RMN}$ (CD_3OD , δ ppm): 162, 145, 138.6, 138.490, 135.370, 132.272, 132.193, 128.800, 126.765, 118.464, 117.823, 104.896, 69.198, 32.618, 31.072, 30.693, 29.147, 28.768, 26.764, 23.387, 14.430.

6.7.3. Preparación del compuesto hexafluoroantimonato de (4-deciloifenil)feniliodonio.

En un vaso de precipitado provisto de un agitador magnético, se adicionaron 8 g (1 eq, 0.01315 moles) de tosilato de (deciloifenil)-feniliodonio y 3.4022 g (1 eq, 0.01315 moles) de hexafluoro antimonato de sodio (NaSbF_6), los cuales se disolvieron en acetona a temperatura ambiente y se dejaron reaccionar por espacio de una hora. Al paso de este tiempo se filtró el tosilato de sodio producido, el cual es un sólido blanco perlescente insoluble. La fracción soluble en acetona se evaporó hasta tener aproximadamente la tercera parte del volumen. Posteriormente la mezcla de reacción disuelta en acetona se vierte en agua destilada fría, en donde empieza a precipitar el producto, el cual es filtrado y analizado para determinar su pureza. Se obtuvo un 57.09 % de rendimiento. Las señales espectroscópicas se muestran a continuación:

$^1\text{H RMN}$ (CD_3COCD_3 , 200 MHz, ppm) δ : 0.85 (t, 3H), 1.3 (m, 14H), 1.75 (q, 2H), 4.0 (t, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.5-7.8 (m, 3H), 8.15 (d, 2H).

$^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3 , 50 MHz, ppm) δ : 14.400, 22.953, 26.173, 29.171, 29.581, 29.802, 32.138, 69.064, 99.410, 113.202, 119.152, 132.770, 133.038, 134.806, 138.041, 163.290.

FT-IR (pastilla, cm^{-1}): 3099, 2917, 1259.

6.7.4. Formulaciones empleadas para la polimerización fotoquímica

Se pesaron aproximadamente 0.1 g de del copolímero (PGMA-*r*-PFc), 0.3069 g del estabilizante benzofenona y 0.3096 g del iniciador hexafluoroantimonato de (4-deciloxifenil)feniliodonio, esta mezcla se disolvió en cloroformo y se homogenizo en un vaso de precipitado. Una muestra de esta mezcla se colocó en un portaobjetos. El portaobjetos fue irradiado con luz ultravioleta por espacio de aproximadamente 30 min. Con el fin de obtener mejores resultados se variaron las relaciones del iniciador con respecto al copolímero y la benzofenona.

Tabla XIX. Formulaciones empleadas para la polimerización catiónica iniciada por la sal de diarilsulfonio

Co-polímero GMA-FC (equivalentes)	Benzofenona (equivalentes)	Iniciador Sal I ⁺ (equivalentes)
100	1	1
100	2	1
100	3	1

6.7.5. Cinética de polimerización por IR a tiempo real

Adaptando el equipo FT-IR, en el módulo de introducción del portamuestras, se coloca una lámpara ultravioleta de alta densidad de tal manera que la muestra pueda ser irradiada al mismo tiempo que se adquieren espectros infrarrojos. Se establece un programa en el cual la muestra es irradiada durante 100 segundos, al tiempo que se adquiere un espectro infrarrojo por segundo. Posteriormente, se selecciona una banda característica de la muestra, que permita medir el curso de la reacción ya sea por la disminución en el valor de su absorbancia o por la aparición de una nueva banda para un determinado grupo funcional.

Con los datos obtenidos se construye una curva de absorbancia contra tiempo que permite determinar tanto el valor del % de conversión como la velocidad con la que la reacción de polimerización se lleva a cabo.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tal y como se mencionó anteriormente, el objetivo principal de este trabajo es llegar a la obtención de copolímeros fotoactivos obtenidos por el método de polimerización ATRP a partir de monómeros glicidil metacrilatos y un monómero fotocromático, preparado durante esta investigación. Una vez obtenidos estos materiales, se pretende que los copolímeros sean capaces de seguir reaccionando nuevamente por polimerización catiónica fotoinducida.

Para tal efecto, en esta sección se describe la metodología aplicada para llegar a la consecución de los objetivos y se discuten todos los resultados obtenidos en el transcurso de la presente investigación.

La sección de resultados y discusiones será abordada de la siguiente manera:

- a) Preparación, purificación y caracterización del monómero fotocromático empleado en la copolimerización ATRP con GMA.
- b) Estudio de las condiciones de reacción en condiciones de ATRP para la homopolimerización de GMA.
- c) Síntesis de los copolímeros Poli(GMA-*r*-Fc) por ATRP catalizada por Cu(I).
- d) Estudio de los sistemas catalíticos para las reacciones de copolimerización vía ATRP para lograr la incorporación de la mayor cantidad de unidades fotocromáticas.
- e) Estudio de las relaciones de reactividad en el proceso de copolimerización Poli(GMA-*r*-Fc), empleando el método de Kelen-Tudos extendido.
- f) Preparación, purificación y caracterización del iniciador fotoquímico hexafluoroantimonato de 4-(deciloxifenil)feniliodonio, empleado en la polimerización catiónica.
- g) Estudio del entrecruzamiento por polimerización catiónica de sitios epóxicos de los copolímeros obtenidos.

7.1. Síntesis del monómero fotoactivo

Uno de los objetivos de este trabajo es la obtención de un monómero fotoactivo, el cual pueda copolimerizarse con el GMA mediante la técnica ATRP, mismo que se muestra en la siguiente figura.

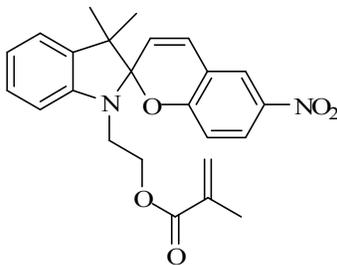


Figura 16. Estructura del monómero fotocromático del tipo BIPS.

Se sintetizó satisfactoriamente un monómero fotocromático, el cual, como puede observarse, en su estructura incluye un grupo metacriloxi-etil pendiente del átomo de nitrógeno de la indolina. La intención de introducir dicha fracción metacriloxi-etil a la molécula, es el emplear el enlace vinílico para la polimerización del mismo por ATRP.

Se ha reportado que, empleando monómeros acrílicos en la polimerización mediante ATRP se obtienen muy buenos resultados. La ruta de síntesis empleada para la preparación del 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina consta de varias etapas, las cuales se muestran en la siguiente figura:

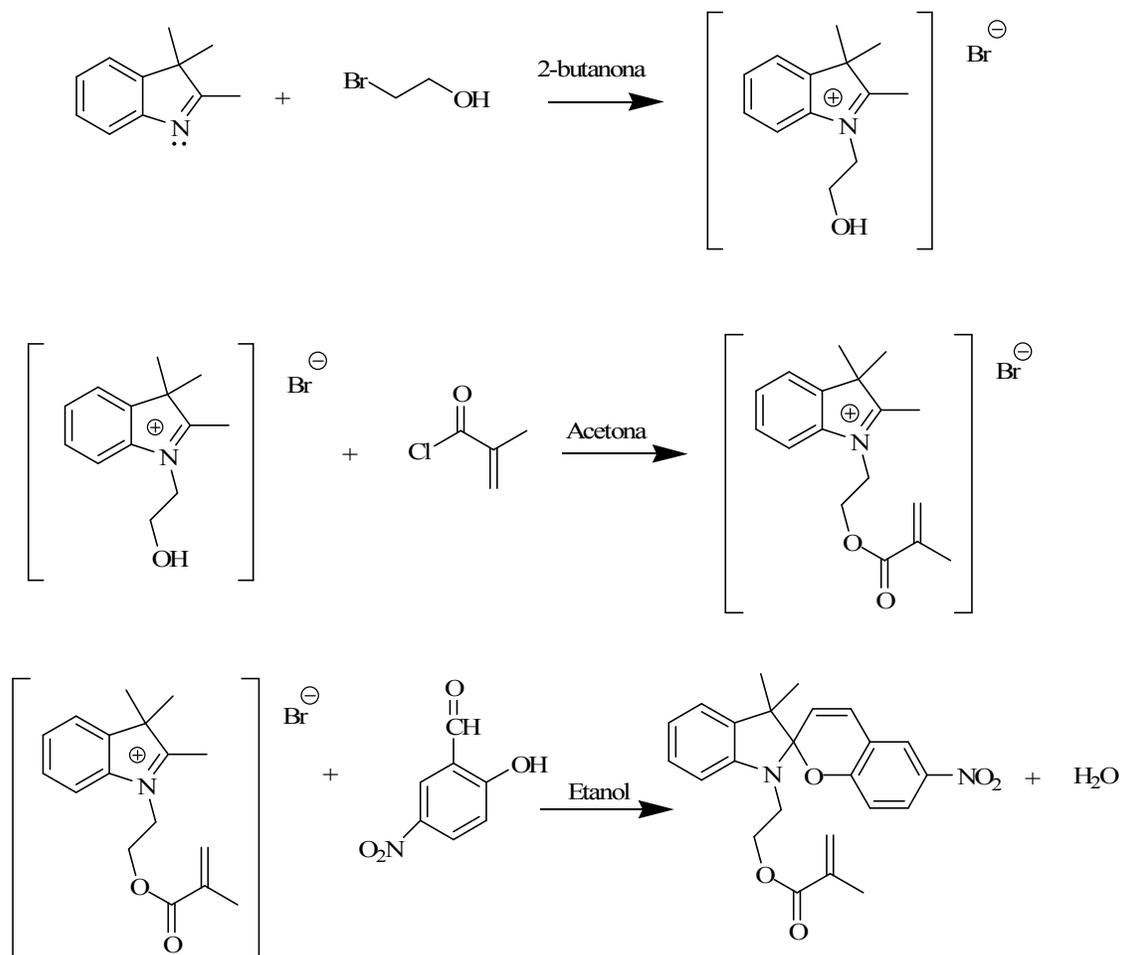


Figura 17. Esquema general de la síntesis del monómero fotocromático

El primer paso para la obtención del monómero fotoactivo es la alquilación de la 2,3,3-trimetilindolenina con bromoetanol. De esta forma, se obtuvo la sal de Bromo del 1-(2-hidroxi-etil)-2,3,3,-trimetilindolenina empleando un tubo Schlenk a 140°C, en un tiempo de 12 horas. El producto es un sólido color violeta con un rendimiento del 94.10%, el cual fue purificado por medio de extracción soxhlet con benceno y secado a vacío por 24 horas.

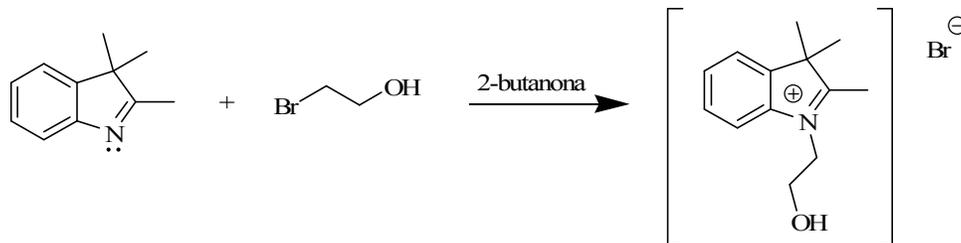


Figura 18. Síntesis de la sal de Bromo de la N-(2,3-hidroxietyl)-2,3,3-trimetilindolenina

Esta reacción fue realizada y caracterizada en trabajos previos, dentro del equipo de trabajo del que formo parte^[73].

Una vez obtenida la sal de Bromo substituida con un grupo hidroxietilo, se procedió a la esterificación de dicho compuesto. Para lograr este objetivo se empleó cloruro de metacrililo en acetona seca. La reacción se llevó a cabo durante las primeras horas de reacción en fase heterógena, sin embargo, a medida que avanzaba, el producto era parcialmente soluble en la fase orgánica (acetona). Esta reacción de adición es catalizada por dimetilaminopiridina. El tiempo de reacción fue de 24 horas a reflujo de acetona.

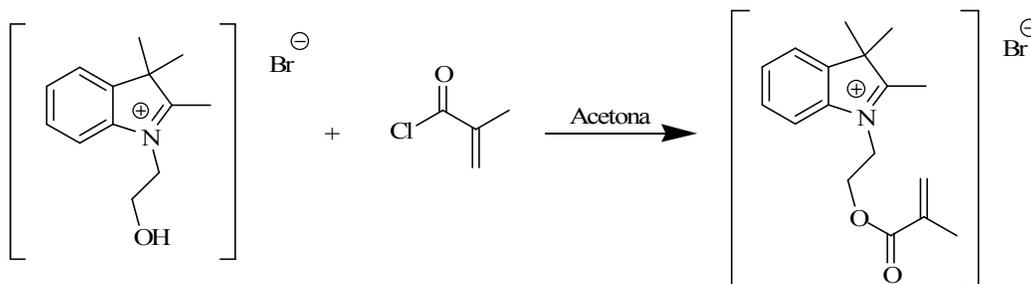


Figura 19. Esterificación de la sal de Bromo

Este intermediario de reacción también fue purificado y caracterizado por RMN.

El siguiente y último paso para la preparación del monómero fotocromático 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina, es la reacción de condensación entre el bromuro de 1-(2-metacriloxi)-etil-2,3,3-trimetilindolenina con el

2-hidroxi-5-nitrobenzaldehido, en presencia de trietilamina, para favorecer el medio básico y etanol como disolvente, a temperatura de reflujo de etanol. El tiempo de esta reacción fue de aproximadamente 15 horas.

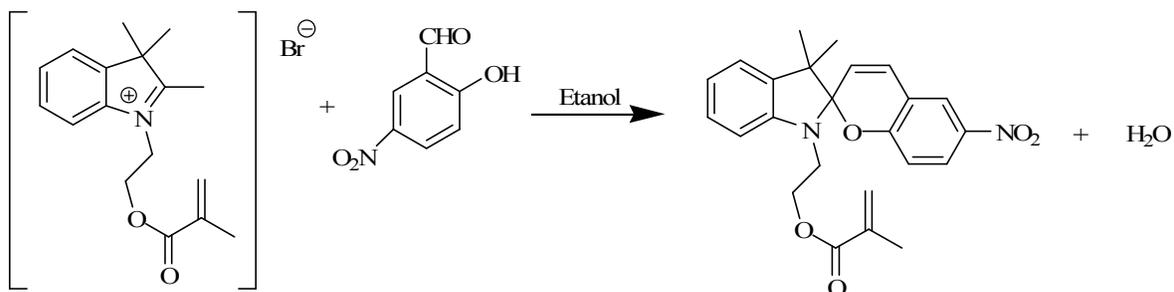


Figura 20. Reacción de condensación de la sal de Bromo de la N-(2-metacriloxietil)-2,3,3-trimetilindolina.

Al paso del tiempo de reacción, la mezcla de reacción se evaporó y el producto fue purificado por cromatografía en columna, empleando una mezcla de Hexano:Acetato de etilo 8:2, como fase móvil y alúmina como fase estacionaria. Como resultado se obtuvo un sólido color amarillo con un 46.86% de rendimiento.

El producto obtenido fue caracterizado por RMN, de ¹H y ¹³C. En la siguiente figura, se puede apreciar el espectro que permite la identificación del compuesto deseado.

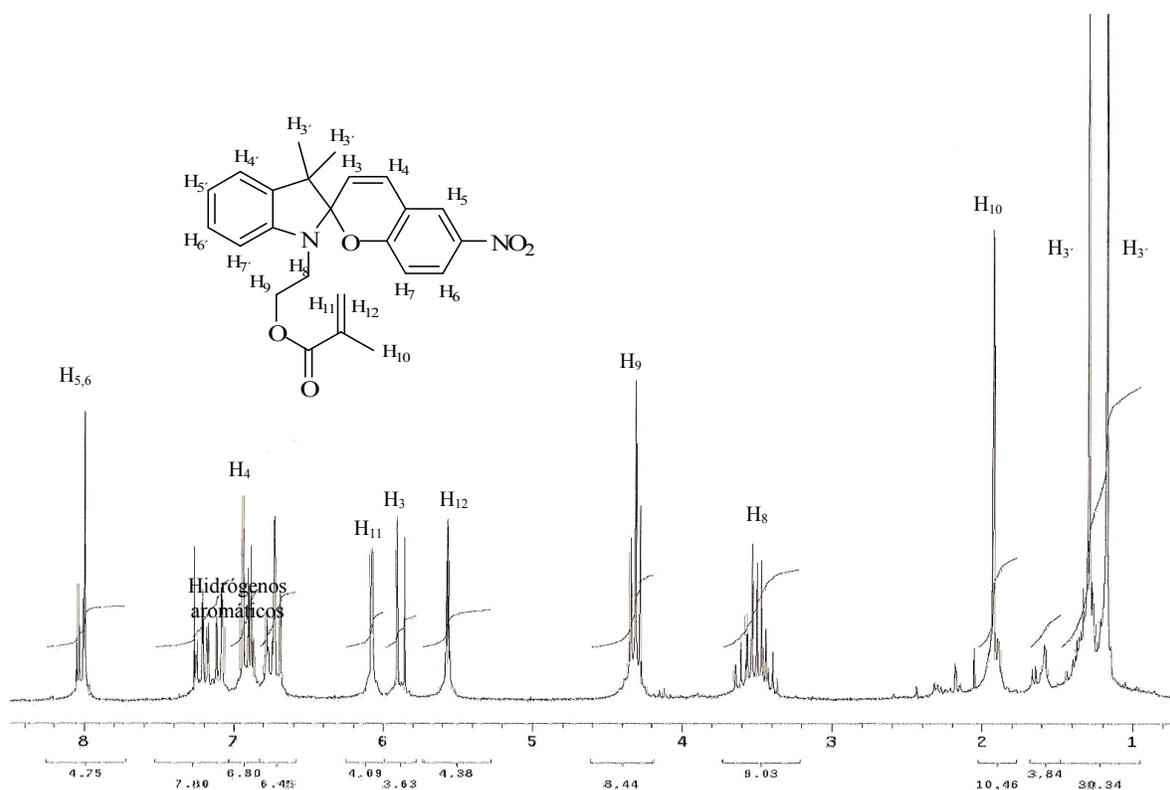


Figura 21. Espectro de ^1H de la 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetil-espino-[2H-1]-benzopiran-2, 2'-indolina.

En el espectro se puede observar el par de singletes característicos para los metilos en la posición 3' en 1.2 ppm, el metilo perteneciente al grupo metacrililo aparece como un singlete en 1.95 ppm, los protones vecinos a nitrógeno en el ciclo de la indolina aparecen en 3.85 ppm e integran para dos hidrógenos, estos hidrógenos aparecen como un multiplete debido a que estos dos hidrógenos son diastereotópicos, caso contrario para el triplete que aparece en 4.15 ppm correspondiente a los dos hidrógenos vecinos a oxígeno. Las señales en 5.65 y 6.05 ppm corresponden al par de protones vinílicos terminales del grupo metacriloxi. Las señales que aparecen en el espectro de 6.8 a 8 ppm, corresponden a los protones aromáticos de los anillos de la molécula.

Con respecto a las señales del espectro de ^{13}C , se puede identificar la señal en 62.87 ppm para el metileno unido a nitrógeno, así como la señal en 128 ppm para el carbono terminal del metacriloxi y la señal en 136.1 ppm para el carbono cuaternario del metacriloxi.

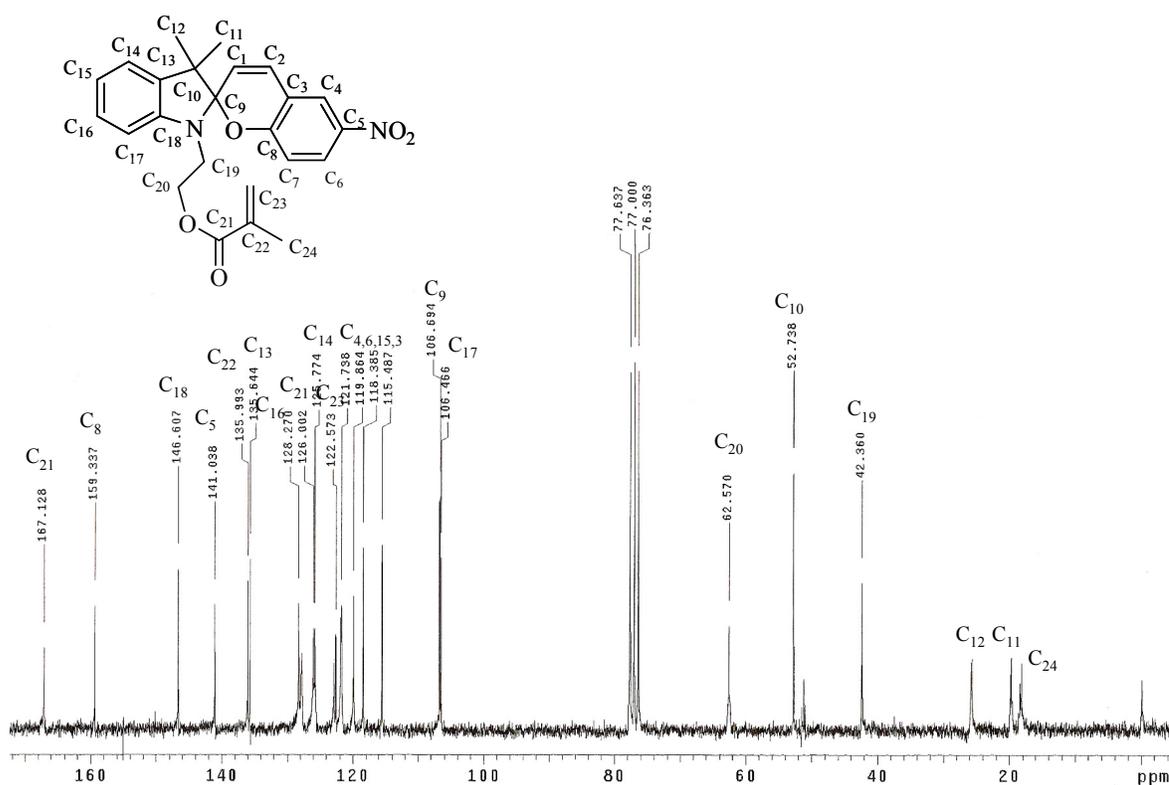


Figura 22. Espectro de ^{13}C de la 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetil-espiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina

En base a los datos discutidos anteriormente se puede decir que la metodología empleada para la preparación del monómero fotoactivo, fue exitosa.

7.2. Homopolimerización del monómero Metacrilato de Glicidilo empleando la técnica ATRP.

Una vez preparado el monómero fotoactivo, el siguiente paso es la copolimerización del GMA con el monómero fotocromático. Con el fin de optimizar el material fotocromático y acortar los tiempos de la investigación, se decidió realizar el estudio de la homopolimerización del GMA empleando la técnica ATRP con catálisis de cobre, para obtener así, las mejores condiciones de una reacción de polimerización controlada. Para tal efecto, el estudio se basó en la búsqueda de disolventes e iniciadores más adecuados, así

como en la evaluación de temperaturas y concentraciones en donde se obtenga una reacción de polimerización controlada. Esto se hizo con el objetivo de usar estas condiciones posteriormente en la reacción de copolimerización.

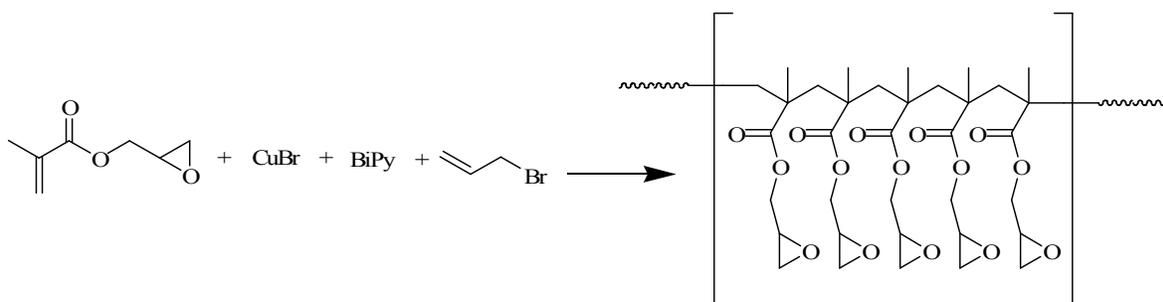


Figura 23. Representación de la homopolimerización del Metacrilato de Glicidilo

El GMA es un monómero que posee dos funcionalidades: un grupo vinílico y uno epóxido, por lo que además de ser un monómero adecuado para polimerización radicalica, puede también experimentar reacciones de entrecruzamiento tanto fotoquímico como térmico. La principal ventaja de los polímeros basados en Metacrilato de Glicidilo (GMA) es la presencia de grupos oxiranos los cuales pueden ser transformados fácilmente. Estos polímeros, tienen especial importancia debido a la variedad de aplicaciones a las que pueden destinarse ^[56].

Para la homopolimerización del GMA se decidió emplear un sistema de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), ya que ha demostrado ser útil, tanto en el control de peso molecular, como en la cantidad de compuesto fotocromático que se incorpora dentro de la cadena de polímero ^[25].

El control sobre polimerizaciones radicalicas se basa en dos principios:

- 1) La iniciación debe ser rápida, proporcionando una concentración constante de cadenas de polímero en crecimiento.

-
- 2) Debido al efecto de los radicales, la mayoría de las cadenas de polímero en crecimiento son especies durmientes que mantienen la habilidad de crecer debido a un equilibrio dinámico entre las especies durmientes y los radicales en crecimiento, por lo que la cinética de polimerización aparentemente deberá seguir un modelo de primer orden.

La técnica ATRP cumple con estos requisitos, ya que emplea un metal de transición en combinación con un ligando, que debe de ser el adecuado para el sistema de catalización.

El catalizador establece un equilibrio reversible entre los radicales en crecimiento y las especies durmientes. Se busca que la concentración de radicales propagantes sea baja en comparación con las cadenas durmientes, si se cumple esta condición, la proporción de cadenas terminadas puede ser insignificante (<5%), además de que al tener una alta concentración de especies durmientes puede ser posible la preparación de polímeros altamente funcionalizados (>95%). Este equilibrio es función directa del tipo de ligando y de su naturaleza química, debido a que puede incrementar la solubilidad del catalizador en el medio de polimerización y también alterar el potencial oxido reducción.

Es bien sabido que la solubilidad del catalizador en el medio de reacción es un factor muy importante, ya que incrementa la velocidad de polimerización y el control del sistema iniciador/catalizador^[74].

Tal vez el componente más importante del proceso ATRP sea el catalizador, ya que es la pieza clave que permite determinar la posición de la transferencia del átomo y establece la dinámica de intercambio entre las especies activas y las especies durmientes.

De acuerdo a la literatura, los catalizadores de Cobre son uno de los mejores para la técnica ATRP en lo que respecta a versatilidad y costo. Con ayuda de este metal de transición, es posible polimerizar varios tipos de monómeros como; estireno, ésteres acrílicos y metacrílicos, así como acrilonitrilos^[39].

La reacción de polimerización mediante ATRP implica la reacción entre una sal de cobre (I), un ligando adecuado, y un compuesto halogenado que es capaz de reaccionar con el complejo de cobre a través de una reacción de transferencia de un átomo del halógeno hacia el complejo por medio de una reacción de reducción del átomo de halógeno y de oxidación del cobre. Esto genera una especie radicalica que inicia una reacción de adición hacia el monómero. La especie radicalica generada puede oxidar al átomo del halógeno transferido al complejo, generando de nuevo un derivado de haluro de alquilo, el cual subsecuentemente reacciona de nuevo con el complejo de cobre, oxidándolo, y generando la especie radicalica que se adiciona a una segunda molécula de monómero. Este ciclo de reacciones, idealmente se repite durante todo el proceso de polimerización. La concentración de la especie radicalica activa es controlada por medio del proceso de la adición-oxidación y de la transferencia-reducción del sistema catalítico, como se muestra en la siguiente Figura:

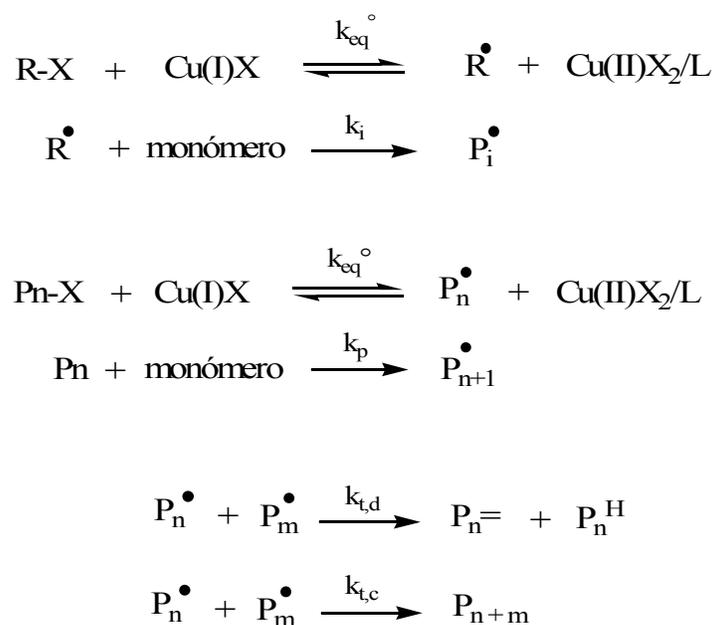


Figura 24. Mecanismo de la reacción de polimerización radicalica por transferencia de átomo

Existen numerosos sistemas catalíticos, principalmente variando el ligando, el metal de transición y el tipo de bromuro. En este trabajo de investigación se probaron ligandos e

iniciadores que han demostrado ser activos en la reacción de polimerización de esteres acrílicos por medio de cobre. Los ligandos seleccionados para el sistema de polimerización en estudio, es decir la homopolimerización del GMA, fueron el PMDETA, HMTETA y BiPy, mientras que los iniciadores empleados fueron el 2-metil-2-bromo-propionato de etilo, Metil-2-bromo-propionato y Bromuro de alilo.

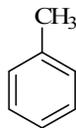
Durante el desarrollo de este trabajo de investigación, se probaron también dos disolventes, Metil-etil-cetona y Tolueno, con el fin de conocer con cual de estos disolventes se obtiene una mayor solubilidad del sistema catalítico y por ende mejor control sobre la reacción de polimerización.

7.2.1. Selección del disolvente

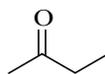
El proceso ATRP puede realizarse en masa, en solución, o en un sistema heterogéneo (emulsión ó suspensión). De acuerdo a la literatura, se han empleado diferentes disolventes para la técnica ATRP, como Benceno, Tolueno, Difeniléter, Acetato de etilo, Alcohol, Agua, entre otros. Algunas veces el disolvente es necesario, especialmente cuando el polímero formado es insoluble en su monómero.

Existen diferentes factores que deben de ser tomados en cuenta durante la selección del disolvente, tales como la transferencia de cadena y las interacciones entre el disolvente y el sistema catalítico.

En este trabajo de investigación se seleccionaron dos disolventes, que en la literatura se encuentran reportados como unos de los más eficientes en la polimerización ATRP^[58]. Uno de características no polares (Tolueno) y otro de mediana polaridad (Metil-etil-cetona), tratando de observar la solubilidad del monómero, polímero y del sistema catalítico.



Tolueno



Metil-etil-cetona

Figura 25. Disolventes empleados en la homopolimerización del GMA.

Como parámetro de la eficiencia de estos disolventes frente a la reacción de homopolimerización del GMA, se consideró; la cinética de homopolimerización, la distribución de pesos moleculares y la constante aparente de polimerización, todo bajo las mismas condiciones de reacción, es decir empleando el mismo tipo de ligando, metal de transición e iniciador.

Para esta serie de reacciones, se consideró el sistema catalítico integrado por Bromuro de cobre (I), BiPy como ligando y Bromuro de alilo como iniciador, ya que este sistema ha demostrado ser eficiente en la polimerización controlada de derivados metacrilicos^[75]. Las pruebas relacionadas con la evaluación del disolvente en las homopolimerizaciones de GMA se realizaron en un matraz de tres bocas, colocándose 100 eq del monómero, 1 eq de Cu(I)Br, 3 eq de BiPy y 1 eq de Bromuro de Alilo.

Para poder realizar la cinética de polimerización, se requirió de una solución madre, en donde se agregó el Bromuro de cobre (I), una cantidad de disolvente y catalizador, dejándolo reaccionar por espacio de 20 minutos a temperatura ambiente, con el fin de poder obtener el complejo de cobre, se observó un cambio de un color blanco a uno marrón que implica una acomplejación del átomo de cobre, enseguida se adicionó la cantidad de monómero y disolvente requerida. Finalmente se agregó el iniciador y se adicionó la cantidad de disolvente para ajustar la concentración a una concentración de 65 % molar. Una vez formada la solución madre, se pasó, con ayuda de una jeringa, a 5 tubos de ignición, los cuales fueron desgasificados y sellados. Una vez sellados, los tubos se colocaron en un baño de aceite a temperatura constante de 50°C. Los tubos fueron retirados del baño a intervalos 45 minutos entre cada tubo.

Cada tubo que fue retirado del baño de temperatura, se sumergió en un baño de hielo y después de quebrada la boca del tubo, se adicionó 1 mL de una solución al 2% de hidroquinona en Tetrahidrofurano. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se adicionaron 10 mL de tetrahidrofurano y el polímero se precipitó en hexano. Una vez que el Poli(Metacrilato de Glicidilo) PGMA se filtro y secó, se purificó disolviéndolo en cloroformo y pasándolo por una columna líquida empacada con sílica gel, la solución eluida de esta manera, se concentró y después se precipitó de nuevo en hexano. El polímero obtenido fue caracterizado por medio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear y de infrarrojo.

El espectro de resonancia magnética de estos polímeros muestran que el anillo oxirano permanece sin cambio después del proceso de polimerización radicalica, evidencia de ello es la presencia de los hidrógenos con desplazamiento químico en 4.38 y 3.85 ppm que integran para un hidrógeno respectivamente y corresponden a los hidrógenos H1 y H2 vecinos a oxígeno, los cuales a pesar de que tienen equivalencia química, tienen diferente ambiente magnético debido a la presencia del grupo epóxido. Un dato adicional es la presencia de los hidrógenos con desplazamiento químico de 3.34, 2.93 y 2.78 ppm pertenecientes a los hidrógenos H3, H4 y H5, vecinos al anillo oxirano. Este espectro se muestra en la *Figura 26*.

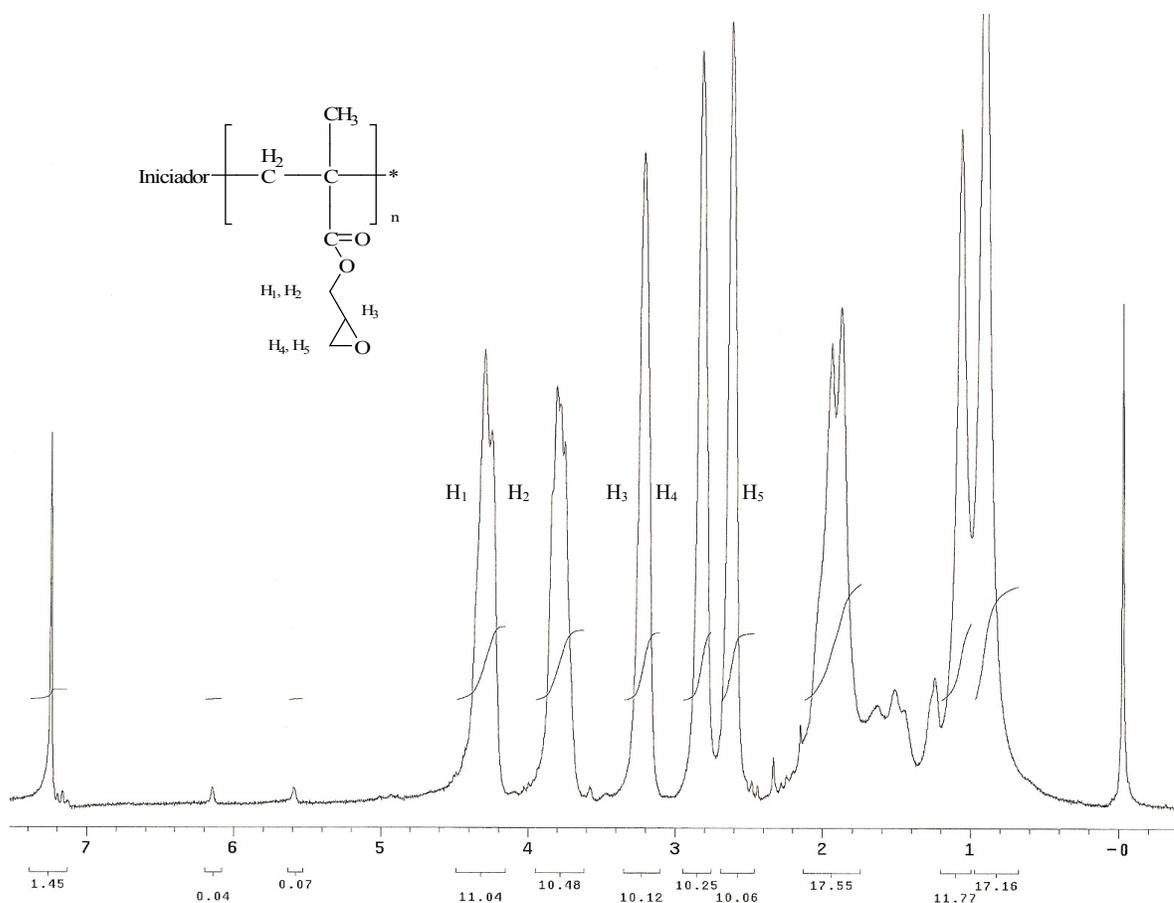


Figura 26. Espectro ^1H RMN del homopolímero PGMA

Una vez obtenidos, purificados y caracterizados cada uno de los polímeros obtenidos, se analizaron por cromatografía de exclusión por tamaño (GPC), empleando una solución de 1 mg/mL del polímero en Tetrahidrofurano(THF). Las soluciones se filtraron por medio de una membrana de nylon de 0.25 μm , para después ser inyectadas en el equipo de GPC y comparar sus tiempos de elusión contra estándares de poliestireno. De la integración de sus curvas de elusión y empleando el software de polymer laboratories^[76] se obtuvieron los correspondientes datos de Mn, Mw e IDP.

De estos análisis se obtuvieron tanto los cromatogramas para las reacciones realizadas en Tolueno, así como para las realizadas en MEC. Se obtuvieron también las distribuciones de pesos moleculares y polidispersidades. Los datos obtenidos se muestran en las *Tablas*

XX y XXI. Además, en estas tablas se reporta el peso molecular en número teórico, el cual se calculó de la siguiente manera.

El peso molecular en número teórico se calculó haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{moles de monómero}}{\text{moles de iniciador}} * \text{fracción de conversión} * \text{PM del monómero} \quad (10)$$

Como primer resultado del análisis se obtuvieron los datos de conversión, los cuales se graficaron con respecto al tiempo, encontrando un comportamiento lineal en ambos sistemas evaluados, lo que indica cierto control en el proceso de polimerización.

Se encontró que cuando se emplea Metil-etil-cetona, se obtiene una mayor pendiente en la línea recta, lo que indica una mayor velocidad de polimerización, tal vez debido a una mayor solubilidad del sistema catalítico en este disolvente.

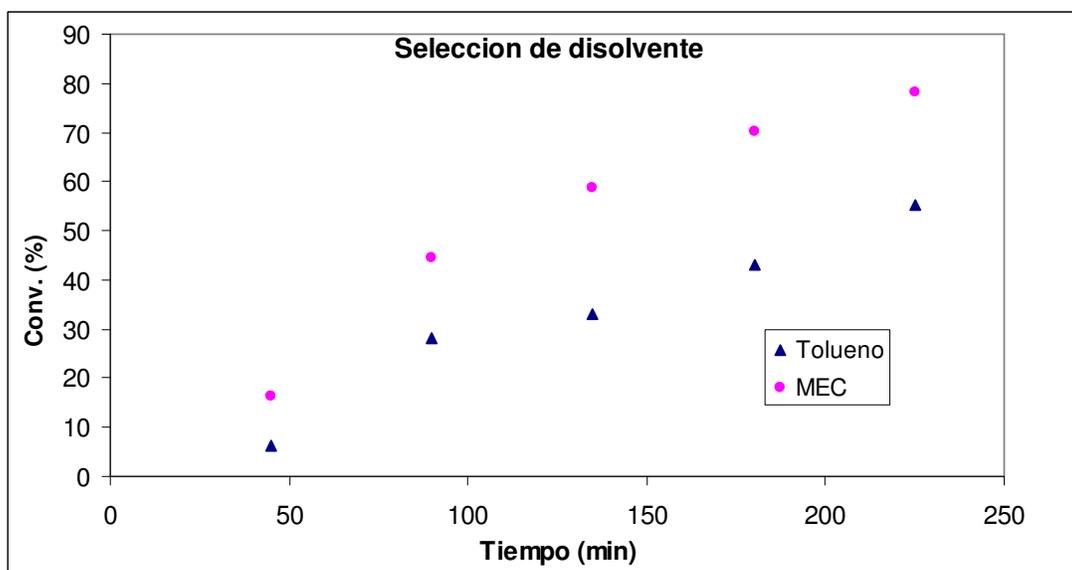


Figura 27. Gráfica de Conversión (%) vs Tiempo (min), para la homopolimerización de GMA, empleando MEC y Tolueno.

Tabla XX. Resultados de conversión y determinación del peso molecular para la reacción de homopolimerización de GMA empleando Tolueno como disolvente a 50°C.

Tiempo^a	Conversión^b	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
45	6.36	572.76	9199	14922	1.622
90	28.01	2349.73	16586	29417	1.774
135	33.02	2997.65	19715	33304	1.689
180	43.23	2979.50	18668	31133	1.668
225	55.26	4987.50	22305	40286	1.806

^a minutos, ^b (%), ^c teórico, ^d experimental (GPC).

Tabla XXI. Resultados de conversión y determinación del peso molecular para la reacción de homopolimerización de GMA empleando MEC como disolvente a 50°C.

Tiempo^a	Conversión^b	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
45	16.44	1730.14	22699	34101	1.502
90	44.38	4670.78	24457	40383	1.651
135	58.81	6191.43	25878	44041	1.702
180	70.29	7395.03	25638	45937	1.792
225	78.04	8211.70	27163	45639	1.680

^a minutos, ^b (%), ^c teórico, ^d experimental (GPC).

Por otro lado, se puede observar en las *Tablas XX y XXI*, que los pesos moleculares van incrementándose progresivamente a medida que transcurre el tiempo de reacción. En todos los casos, el peso molecular experimental es mayor que el peso molecular teórico. Para el caso del Tolueno, se tiene que el peso molecular experimental es en promedio cinco veces mayor que el correspondiente peso molecular teórico, con lo que se pudiera suponer un bajo control en el peso molecular, que es corroborado por el índice de polidispersidad en el que se observa que tienen valores mayores a 1.5. En la Figura 26 se muestra una curva de elusión para el polímero obtenido en Tolueno.

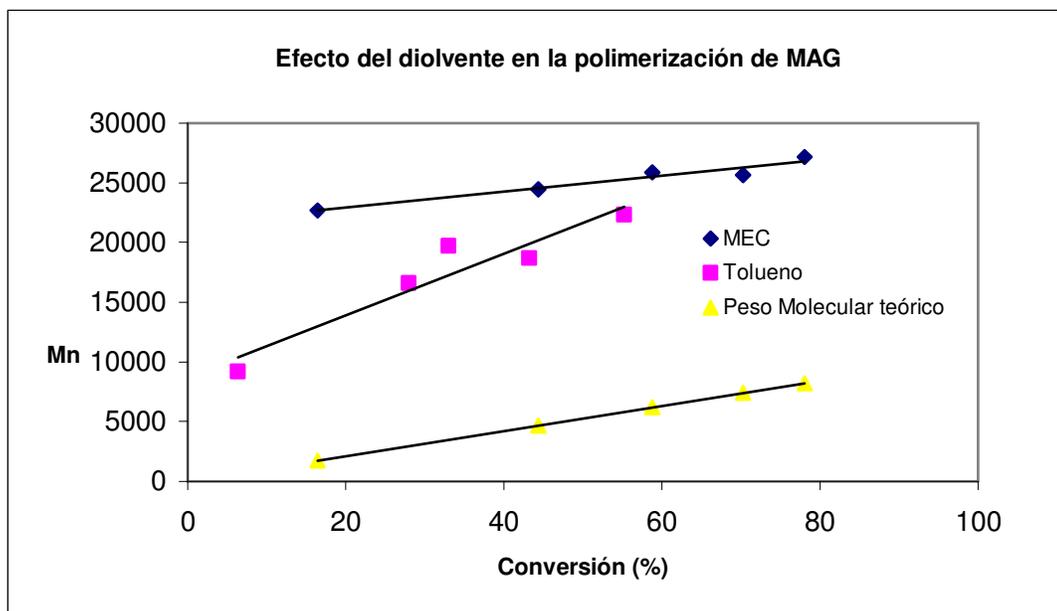


Figura 28. Gráfica de Conversión (%) vs Peso Molecular experimental..

En lo que respecta a la Metil-etil-cetona, el peso molecular en número experimental es cuatro veces mayor que el correspondiente teórico y el índice de polidispersidad oscila entre 1.502 y 1.792. Observando la correlación de los valores de peso molecular experimental con respecto al peso molecular teórico se puede observar que los polímeros obtenidos en MEC presentan una mejor correlación lineal que los obtenidos en Tolueno.

Con los datos anteriores podemos suponer que existe un bajo control en la reacción de polimerización, sin embargo podemos decir que cuando se emplea Metil-etil-cetona como disolvente se tiene una polidispersidad cercana a la polimerización controlada.

Uno de los parámetros importantes a considerar en una reacción de polimerización por ATRP de manera controlada, es que debe seguir una cinética de polimerización aparente (de propagación) de primer orden con respecto al monómero. Se calculó la concertación de monómero remanente, a partir de los datos de la cantidad inicial de monómero y de la conversión. Con estos datos se consideró un modelo cinético de primer orden calculando el $\ln(M_0/M)$ y graficándolo con respecto al tiempo. En la siguiente gráfica se muestran los resultados obtenidos de la homopolimerización de GMA, empleando MEC y Tolueno.

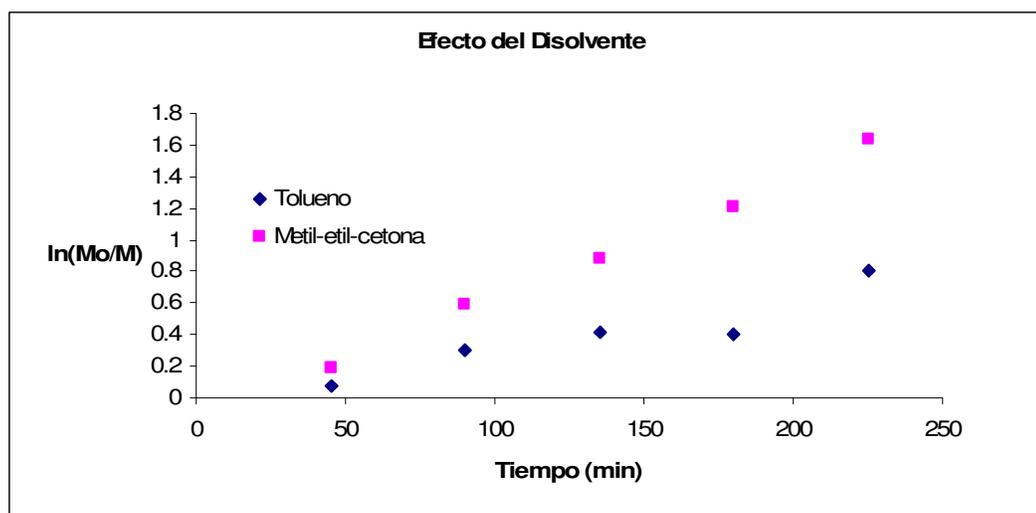


Figura 29. Gráfica de $\ln(Mo/M)$ vs tiempo (min). Comparación de los disolventes Tolueno y MEC para la homopolimerización de GMA a 50°C.

Analizando los datos obtenidos en ambos casos, se observa un valor del factor de correlación mayor a 0.9 por lo que podemos decir que estos dos datos ajustan para el modelo cinético de primero orden. Después del análisis de regresión lineal se obtuvo un valor de la constante aparente de propagación, con este modelo cinético de primer orden, de 3.466×10^{-3} L/mol para la reacción en donde el disolvente es Tolueno y de 7.841×10^{-3} L/mol para el caso de MEC.

De los resultados mostrados anteriormente, pudiéramos pensar que la reacción de polimerización vía ATRP cumple en parte con el proceso controlado, suponiendo que la polimerización ATRP tiene principalmente una serie de pasos que implica la iniciación, propagación-desactivación de los radicales activos y terminación.

Podemos suponer con los datos con los que se cuentan, que las dos cinéticas tuvieron una iniciación adecuada, seguida por una propagación, en la que suponemos que la eficiencia de la reacción de desactivación de los radicales propagantes, no fue del todo eficiente, ya que el peso molecular experimental es mayor al peso molecular teórico.

Suponemos que esta reacción es función directa de la solubilidad del sistema catalítico y el sistema probado aparentemente es más soluble en Metil-etil-cetona que en Tolueno, por lo que los resultados indican que se tiene un mejor control sobre la reacción cuando se emplea este disolvente.

Una vez más y de acuerdo a la comparación de los resultados de estas gráficas con los de las tablas anteriores, podemos concluir que en la homopolimerización en la cual se emplea MEC como disolvente se observa una mayor linealidad, lo cual nos indica que cumple con el modelo cinético de primer orden. Este comportamiento es un indicio de que la reacción de polimerización se llevó a cabo de manera controlada.

7.2.2. Selección de la temperatura

Es conocido que en la mayoría de las reacciones químicas, la velocidad de polimerización en ATRP se incrementa al incrementar la temperatura, esto es debido a un aumento en la constante de velocidad de los radicales propagantes^[74]. La solubilidad del sistema catalítico se puede incrementar también, con el aumento de la temperatura. En base a lo reportado, se ha observado un mejor control a altas temperaturas, debido a una alta energía de activación de las especies activas propagantes, en comparación con los procesos de terminación. Sin embargo, a elevadas temperaturas se produce un incremento en la transferencia de cadena y en otras reacciones laterales^[77].

La solubilidad del catalizador se incrementa con el incremento en la temperatura, sin embargo se corre el riesgo de que ocurra la descomposición del catalizador, y con ello alterar el control de la polimerización. La temperatura óptima para cada sistema depende del monómero empleado, del catalizador y del peso molecular esperado.

En este trabajo se evaluaron tres diferentes temperaturas, para la homopolimerización de GMA: 50°C, 70°C y 90°C.

Para la evaluación de la temperatura se realizaron experimentos en Tolueno, con la suposición de que al incrementar la temperatura se podría generar un incremento en el control de la reacción de polimerización. Para la realización de los experimentos se emplearon 100 eq de GMA, 1 eq de CuBr, 3 eq de BiPy y 1 eq de Bromuro de alilo. Esto se hizo con el fin de comparar estos resultados con los obtenidos para MEC a 50°C.

Al igual que en los experimentos descritos en la sección anterior, los polímeros fueron caracterizados por medio de resonancia magnética nuclear, encontrando resultados similares, es decir que el anillo oxirano permanece sin cambio y la reacción de polimerización se lleva a cabo por la parte vinílica de la molécula. También se realizaron las cinéticas de polimerización a las diferentes temperaturas, para evaluar la conversión, la distribución de pesos moleculares y las polidispersidades.

Una vez sintetizados los polímeros, se procedió a la purificación y preparación de las muestras para GPC. De estos análisis se obtuvieron los cromatogramas, de los cuales se obtuvieron los datos de peso molecular promedio en número, peso molecular promedio en peso e índice de polidispersidad.

Tabla XXII. Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP para la homopolimerización de GMA a 50°C.

Tiempo^a	Conversión^b	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
45	6.36	572.76	9199	14922	1.622
90	28.01	2349.73	16586	29417	1.774
135	33.22	2997.65	19715	33304	1.689
180	33.02	2979.50	18668	31133	1.668
225	55.26	4987.50	22305	40286	1.806

^a minutos, ^b (%), ^c teórico, ^d experimental (GPC).

Tabla XXIII. Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP para la homopolimerización de GMA a 70°C.

Tiempo^a	Conversión^b	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
45	39.87	3669.21	20527	31019	1.511
90	77.27	7112.31	21520	38907	1.808
135	91.85	8457.24	22654	41069	1.813
180	96.23	8854.73	27511	47666	1.733
225	100	9204.40	29587	53400	1.805

^a minutos, ^b (%), ^c teórico, ^d experimental (GPC).

Tabla XXIV. Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP para la homopolimerización de GMA a 90°C.

Tiempo^a	Conversión^b	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
45	66.78	8213.89	23955	39864	1.664
90	74.18	9127.42	24493	43626	1.781
180	96.51	11940.96	28513	54869	1.924
225	99.88	12294.53	32629	61755	1.893

^a minutos, ^b (%), ^c teórico, ^d experimental (GPC).

De los resultados mostrados, puede observarse que a las temperaturas de 70°C y 90°C, después de 90 minutos, se obtienen rendimientos arriba del 90%, con una distribución casi lineal al graficar la conversión con respecto al tiempo, observando que el comportamiento de las polimerizaciones a 70°C y 90°C es muy similar después de los 90 minutos. Sin embargo, el índice de polidispersidad a estas temperaturas es, en promedio, de 1.8, siendo mayor a los valores encontrados a una temperatura de 50°C, por lo que podemos decir que estos resultados salen del rango establecido para una polimerización radicalica controlada.

La siguiente gráfica muestra la comparación de los resultados obtenidos de conversión contra tiempo a tres diferentes temperaturas.

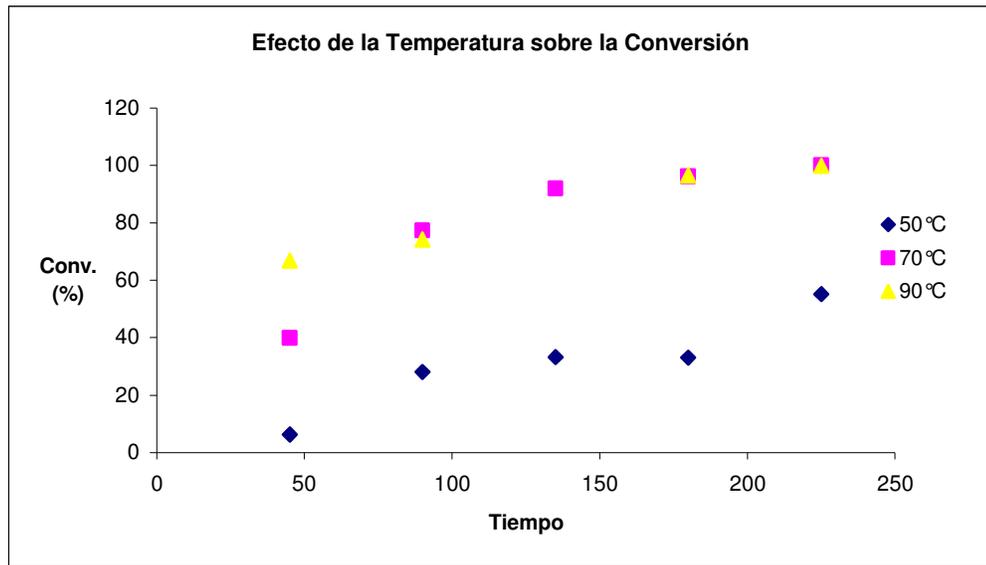


Figura 30. Gráfica de conversión (%) vs tiempo (min) a 50°C, 70°C y 90°C.

Para tener una mayor claridad en el análisis del efecto que tiene la temperatura sobre la reacción de polimerización, se construyó el gráfico de conversión vs peso molecular, ya que refleja que el incremento en rendimiento es una consecuencia de la adición “ordenada” del monómero a la cadena en crecimiento.

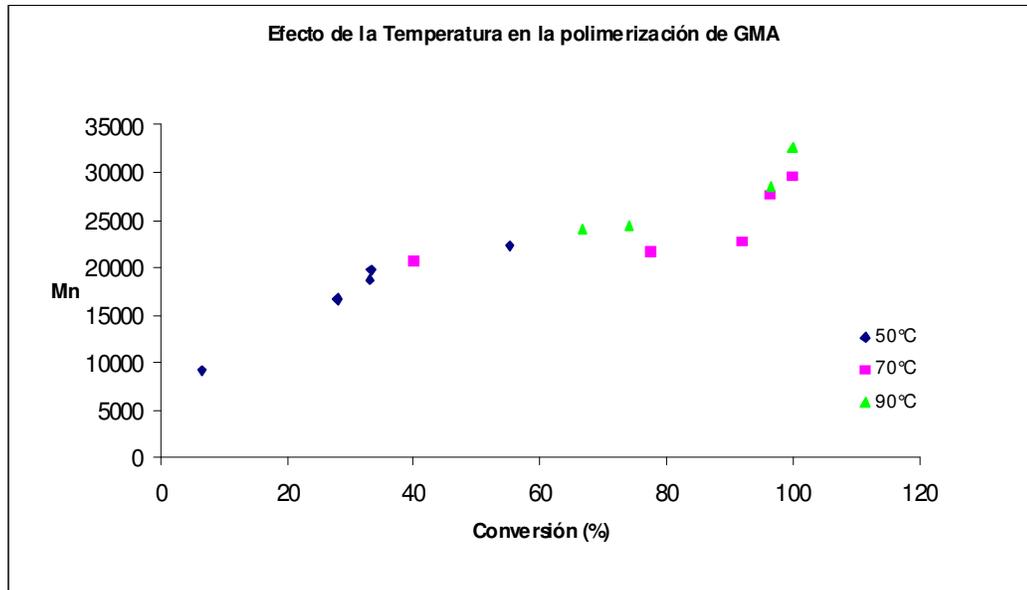


Figura 31. Gráfica de Conversión (%) vs Mn, para evaluar el efecto de la temperatura en la homopolimerización de GMA.

En la gráfica anterior se puede observar que a una temperatura de 50°C se tiene un incremento casi lineal del peso molecular con respecto a la conversión, lo que pudiera demostrar un control sobre el peso molecular y la reacción de polimerización.

Cuando se eleva la temperatura, se puede observar que existe un crecimiento desordenado del peso molecular. El efecto es más marcado cuando se emplea la temperatura de 90°C, en donde después de una conversión del 80% (se alcanza a los 90 minutos), se observa un incremento en el peso molecular en casi seis veces el peso molecular teórico, caso similar que cuando se trabaja a 70°C.

Con respecto a la cinética de polimerización, en la siguiente gráfica se muestran los resultados obtenidos de consumo de monómero contra tiempo a las tres temperaturas probadas, considerando un modelo cinético de primer orden.

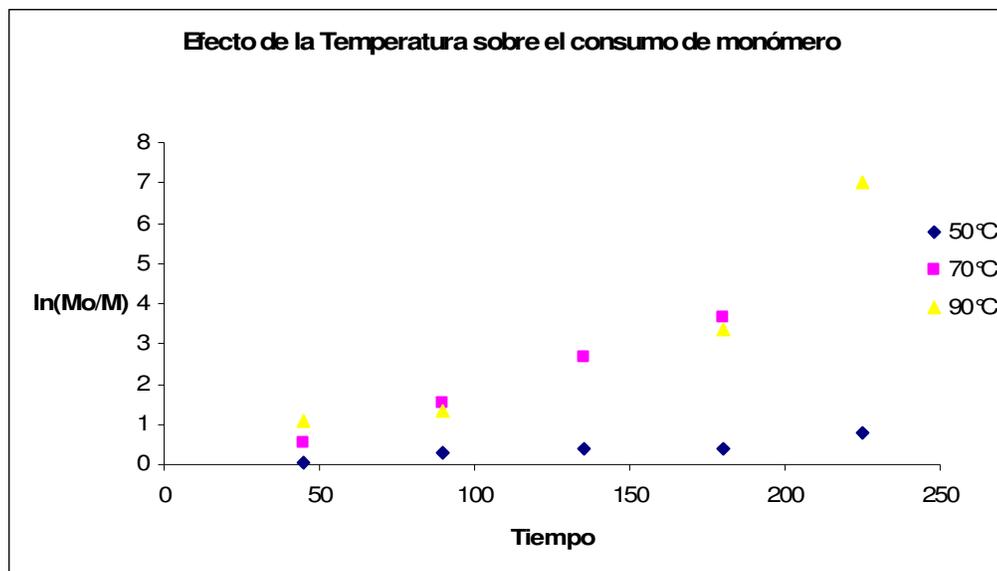


Figura 32. Gráfica de $\ln(Mo/M)$ vs tiempo (min). Comparación de tres diferentes temperaturas para la homopolimerización de GMA.

Como se puede apreciar en la gráfica anterior, las constantes aparentes de velocidad de polimerización a las temperaturas de 70°C y 90°C tienen valores similares de 23.32×10^{-3} y $30.74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ respectivamente, siguiendo un modelo cinético de primer orden. Por el contrario, cuando la reacción se realizó a 50°C la constante aparente de polimerización es de $3.4662 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, lo que indica una menor reactividad del sistema catalítico a esta temperatura. Comparando este resultado con los obtenidos a 70 y 90°C, aparentemente dicha constante es diez veces menor. Los datos obtenidos en la polimerización a 50°C nos conducen a suponer que a esta temperatura, se tiene una menor reactividad y mejor control sobre la reacción. Así mismo, podemos mencionar que aparentemente se tiene una mayor solubilidad del sistema catalítico en el disolvente seleccionado, lo que se pudiera suponer que redituaría en un mayor control en el peso molecular.

Sin embargo, en todos los casos evaluados se observa que no se tiene un buen control en el peso molecular, (tres veces mayor el peso molecular experimental que el teórico) ya que se tienen valores de polidispersidad cercanos a 1.6. En este sentido pudiéramos suponer que a pesar de que la velocidad de propagación sigue un modelo de primer orden, que supone una baja concentración de radicales, y por ende, un control en la reacción de

polimerización, no existe correlación entre la polidispersidad y el peso molecular experimental encontrado.

Un dato adicional a considerar son las curvas de elusión obtenidas por GPC de los polímeros preparados a diferentes temperaturas en donde podemos observar a groso modo la distribución de los polímeros obtenidos. Los polímeros preparados a 50°C muestran una curva no simétrica de elusión (*Figura 33*), en donde se observa una ligera mayor cantidad de polímeros con mayor peso molecular. La presencia de estos polímeros con mayor peso molecular, pueden provenir de una concentración alta de especies activas durante el proceso de propagación o, por que en el proceso de terminación existe un porcentaje de terminación por recombinación de radicales. Sin embargo se observa que el monómero sigue un modelo cinético de primer orden, por lo que la primera hipótesis no quedaría del todo soportada en los datos experimentales, quedando en vigencia la tesis de recombinación de radicales.

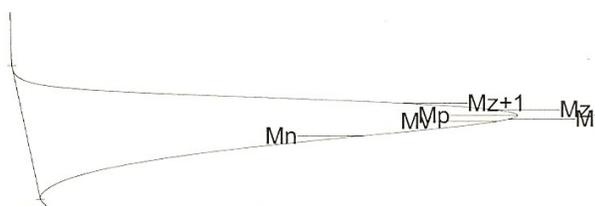


Figura 33. Cromatograma del homopolímero obtenido a 50°C.

La anterior observación es más evidente, cuando se muestran sus curvas de GPC, que se encuentran en las *Figuras 34 y 35*.

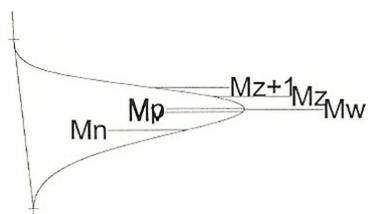


Figura 34. Cromatograma del homopolímero obtenido a 70°C.

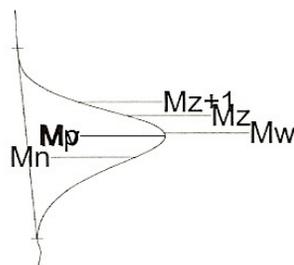


Figura 35. Cromatograma del homopolímero obtenido a 90°C.

De igual manera el incremento en la polidispersidad proviene de polímeros de mayor peso molecular, por lo que nos lleva a suponer que probablemente, al tener casi la reacción completa a los 60 minutos y al seguir calentando, y si al final de este proceso se tiene una funcionalización de haluro terminal, el contar con el complejo activo de cobre, pudiera producir una cantidad de macroradicales que pudieran recombinarse, incrementando así los polímeros de mayor peso molecular y por ende un aumento en la polidispersidad. Por otro lado, si consideramos esta suposición como válida, a mayor temperatura se debe obtener un mayor efecto, por lo que se esperaría a 90°C una mayor polidispersidad, situación que no se observa (*Figura 36*), conduciendo la discusión a una probable pequeña reacción de entrecruzamiento por la parte del anillo del oxirano, que pudiera incrementar tanto el peso molecular como la polidispersidad, seleccionando la temperatura de 50°C como la que se considerará para posteriores pruebas.

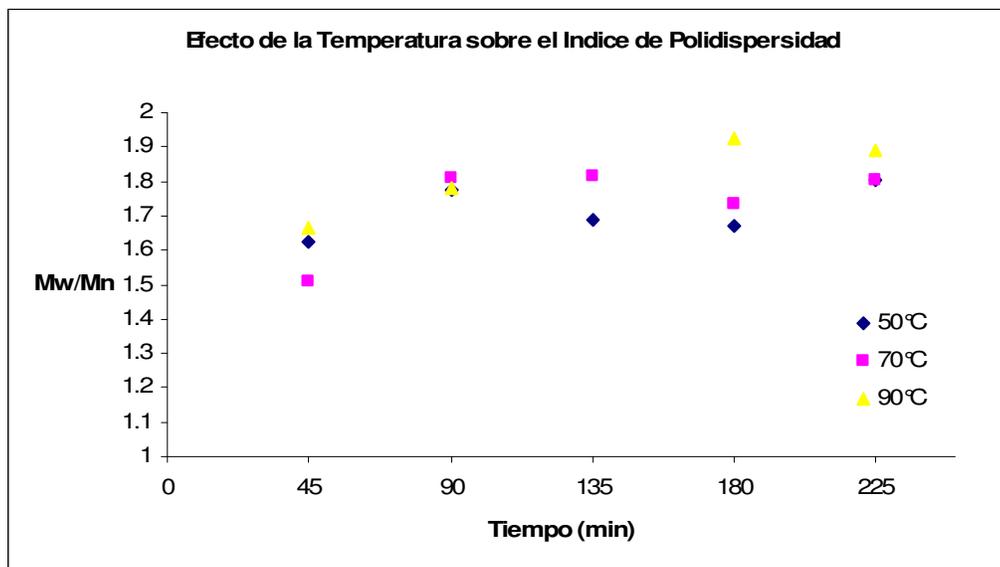


Figura 36. Efecto de la temperatura sobre el Índice de Polidispersidad para la homopolimerización de GMA a 50°C, 70°C y 90°C.

7.2.3. Selección del iniciador

El principal papel que juega el iniciador en una polimerización radicalica catalizada por un metal, es la formación de un radical que inicie el proceso de polimerización, el cual se forma por el rompimiento homolítico de su enlace lábil, tal como el enlace C-halógeno, por efecto de un catalizador metálico. En la mayoría de los casos el halógeno disociado se une al final de la cadena que contiene al radical propagante, para así formar una especie durmiente funcionalizada con un halógeno terminal. El iniciador debe de ser seleccionado de tal forma, que la iniciación ocurra rápida y cuantitativamente, logrando que la cadena de polímero durmiente permanezca estable durante la polimerización. Esto significa que el iniciador debe de ser seleccionado cuidadosamente de acuerdo con su estructura y con la reactividad del monómero y sus complejos metálicos.

La mayoría de los iniciadores empleados son haluros orgánicos con un enlace potencialmente activo carbón-halógeno, los cuales pueden ser transformados a especies radicalicas a través de rompimientos homolíticos. Estos rompimientos se pueden ver

incrementados si están presentes en la molécula efectos estéricos y electrónicos con sus sustituyentes.

En algunos casos, una estabilización extensa del radical iniciante puede interferir con la adición al monómero y provocar una iniciación lenta, y por ende, un bajo control en el peso molecular y en su proceso de polimerización.

Los halógenos que forman parte de los iniciadores pueden ser cloro, bromo y yodo, donde la reactividad del enlace C-X incrementa en el siguiente orden Cl<Br<I, pero la estabilidad del enlace C-X disminuye de manera contraria.

En este trabajo se evaluaron tres diferentes iniciadores, para la homopolimerización de GMA. Los iniciadores empleados fueron el 2-metil-2-bromo-propionato de etilo, metil-2-bromo-propionato de metilo y bromuro de alilo.

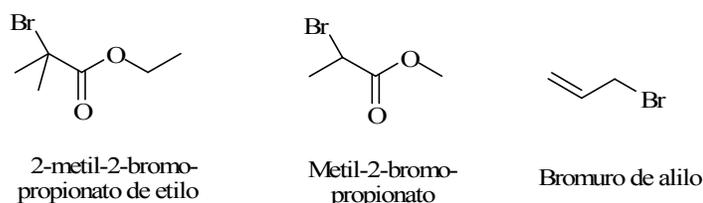


Figura 37. Estructura de los iniciadores empleados para la homopolimerización de GMA.

Esto se hizo con el fin de conocer con cual de los iniciadores probados se obtenía un mejor control de la reacción de polimerización. Para los experimentos se emplearon 100 eq de GMA, 1 eq de HMTETA, 1 eq de CuBr y 1 eq del iniciador que se estaba probando. El disolvente empleado para estas reacciones fue MEC. La temperatura empleada para la realización de estos experimentos fue de 50°C.

Como se mencionó en las secciones anteriores, los polímeros obtenidos de estos experimentos fueron caracterizados por ¹H RMN, observando que el anillo oxirano

permanecía sin cambios, lo que nos indica que la reacción de polimerización se había llevado por la parte vinílica de la molécula.

Una vez sintetizados los polímeros, se procedió a purificarlos, con el fin de remover restos de Cu presentes en el polímero, empleando una columna cromatográfica, la cual estaba empacada con sílica. El polímero fue disuelto en THF para después pasarlo por la columna cromatográfica. Recuperado el polímero se procedió a disminuir su volumen a la mitad, para precipitarlo en hexano y así obtener el polímero puro. Este procedimiento se realizó para todos los polímeros obtenidos empleando los diferentes iniciadores.

Tabla XXV. Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA, empleando los diferentes iniciadores a 50°C.

Tiempo^a	Conversión^b Bromuro de Alilo	Conversión^b Metil-2-bromo- propionato	Conversión^b 2-metil-2-bromo- propionato de etilo
45	4.94	62.82	62.25
90	49.07	78.01	87.92
135	50.42	89.84	94.60
180	59.97	95.12	99.64
225	63.20	90.04	99.98

^a minutos, ^b (%)

Desafortunadamente, en los experimentos en donde se empleó como iniciador el Metil-2-bromo-propionato no se pudieron obtener resultados de peso molecular, debido a que al tratar de filtrar las soluciones, se detectó un problema en la solución debido a que no se filtraba a través de la membrana de nylon de 0.25 µm. Suponemos que esto fue debido a la apertura del anillo oxiranico, lo que condujo a la formación de geles, así como también a un bajo control en la reacción de polimerización.

En las *Tablas XXVI y XXVII* se muestran los resultados obtenidos por medio del análisis de GPC, para las polimerizaciones donde se empleó Bromuro de alilo y 2-metil-2-bromo-propionato de metilo.

Tabla XXVI. Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA, empleando Bromuro de alilo como iniciador a 50°C.

Tiempo^a	Conversión^b	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
45	4.94	437.72	---	---	---
90	49.07	4339.49	10311	31145	3.021
135	50.42	4458.08	---	---	---
180	59.97	5302.46	9792	34121	3.485
225	63.20	5587.78	11512	38869	3.376

^a minutos, ^b (%), ^c teórico, ^d experimental (GPC).

Tabla XXVII. Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA, empleando 2-metil-2-bromo-propionato de etilo como iniciador a 50°C.

Tiempo^a	Conversión^b	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
45	62.25	7351.24	7362	14206	1.930
90	87.92	10381.27	10598	30580	2.885
135	94.60	11169.89	8009	16155	2.017
180	99.64	11756.12	8164	16608	2.034
225	99.98	11803.20	7481	15611	2.087

^a minutos, ^b (%), ^c teórico, ^d experimental (GPC).

En los datos mostrados en las tablas anteriores puede observarse que empleando el iniciador 2-metil-2-bromo-propionato de etilo, después de 90 minutos de reacción se obtiene una conversión mayor al 90%, obteniéndose una distribución casi lineal al graficar la conversión contra el tiempo. Sin embargo, las polidispersidades obtenidas oscilan entre 1.9 y 3.4, lo que nos indica que el proceso, no fue un proceso controlado.

En la siguiente gráfica se muestran los resultados de conversión (%) obtenidos para las polimerizaciones empleando los diferentes iniciadores.

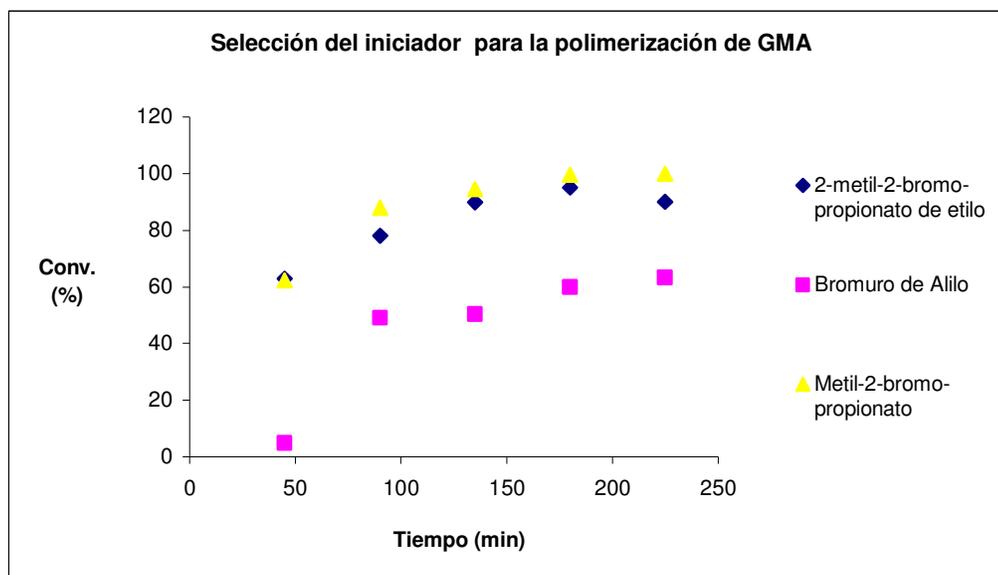


Figura 38. Gráfica de conversión (%)vs tiempo (min) empleando tres diferentes iniciadores 2-metil-bromo propionato de etilo, bromuro de alilo y metil-2-bromo-propionato.

Como se puede observar en la gráfica anterior, al emplear α -bromo ésteres (metil-2-bromo-propionato y 2-metil-2-bromo-propionato de etilo) como iniciadores, se obtiene una mayor pendiente, lo que indica que estos iniciadores tienen una mayor actividad, en comparación con el Bromuro de alilo, frente a la iniciación en el proceso de polimerización.

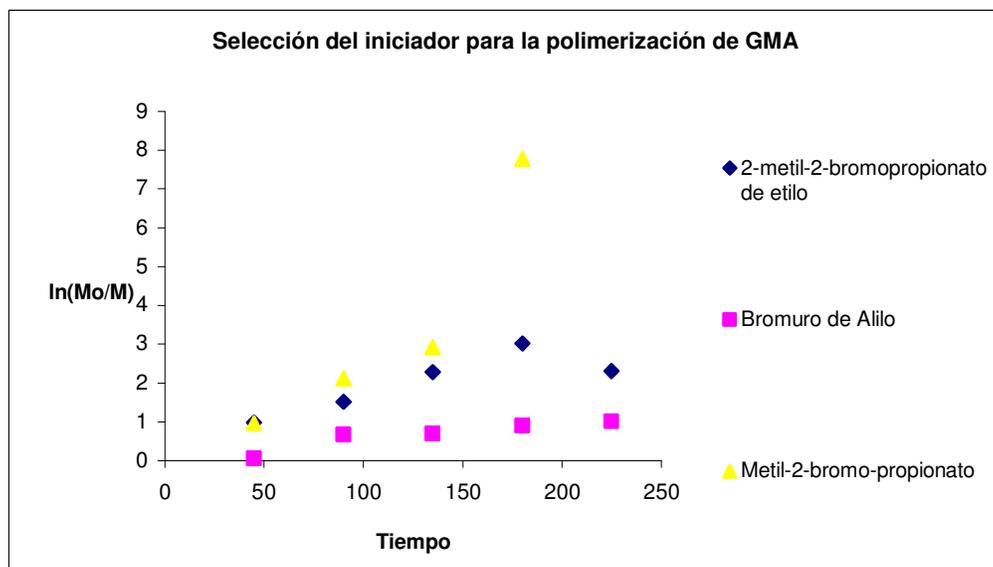


Figura 39. Gráfica de $\ln(Mo/M)$ vs tiempo (min). Comparación de los iniciadores 2-metil-2-bromopropionato de etilo, Bromuro de alilo y Metil-2-bromo-propionato.

En la gráfica anterior se muestran los resultados obtenidos de $\ln(Mo/M)$ vs tiempo. Para la construcción de esta gráfica se calculó la concentración de monómero residual, a partir de los datos de la cantidad inicial de monómero y de conversión. Con estos datos se consideró un modelo cinético de primer orden, calculando el $\ln(Mo/M)$ y graficándolo con respecto al tiempo. En esta gráfica se puede observar que cuando se emplean los iniciadores como el Bromuro de alilo y 2-metil-2-bromo-propionato de etilo se tiene una tendencia casi lineal, sin embargo en el caso del Metil-2-bromo-2-propionato, en la curva semilogarítmica, se observa que a mayores tiempos de reacción se presenta una desviación del modelo cinético de primero orden, lo que implica un incremento de las especies activas, muy probablemente debido a complicaciones con el sistema catalítico al que está asociado, ó a que las especies metálicas en su mayoría se encuentran en su estado de oxidación más alto y fuera de fase^[46].

Observando los datos de polidispersidad obtenidos de las polimerizaciones utilizando los diversos iniciadores, se puede decidir que los mejores resultados son obtenidos con el 2-metil 2-bromo-propionato de etilo. En conjunto podemos decir que el mejor control sobre

el proceso de polimerización se tiene con el 2-metil-2-bromo-propionato de etilo, ya que el peso molecular obtenido es muy cercano al peso molecular teórico calculado, y a que se tiene la menor polidispersidad, siguiendo a conversiones de 90%, un modelo cinético de polimerización de primer orden. Cabe aclarar que en la literatura existen pocos reportes de la homopolimerización de GMA, y en la mayoría de ellos se obtienen polidispersidades relativamente altas, por ejemplo Kirshan y Srinivasan reportan polidispersidades de 1.49 para la polimerización de GMA^[58], mientras Matyjaszewski reporta 1.45 empleando un sistema CuBr/4,4'-bis-(5-nonil)-2,2'-bipiridina^[78].

7.2.4. Selección del ligando

Para encontrar las condiciones adecuadas para un buen control en la técnica ATRP, se probaron tres diferentes ligandos para la homopolimerización del monómero Metacrilato de Glicidilo.

El principal papel que juega el ligando en ATRP es el formar el complejo activo en conjunto con el metal de transición en el medio. Los ligandos deben acomplejarse con el metal de transición, así como también deben permitir la expansión de la esfera de coordinación, sin promover otras reacciones. Entre los ligandos más empleados para la técnica ATRP se encuentran los ligandos de nitrógeno y fósforo.

Los ligandos probados durante este trabajo de investigación fueron las bases nitrogenadas (PMDETA, HMTETA) y BiPy.

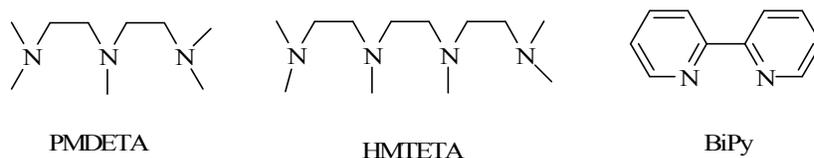


Figura 40. Estructura de los ligandos empleados para la homopolimerización de GMA.

Con el ligando PMDETA la velocidad de polimerización para ATRP es rápida, mientras que el HMTETA se seleccionó porque el complejo catalítico que forma es altamente activo y puede ser fácilmente separado del polímero. Además que con el ligando HMTETA se obtienen altas conversiones con polidispersidades relativamente bajas.

Los ligandos HMTETA y PMDETA en comparación con el ligando BiPy, son más baratos, y más accesibles, además de que los complejos de coordinación entre el cobre y las aminas simples tienen potenciales óxido-reducción menores que el complejo cobre-BiPy.

Para el desarrollo de estas pruebas se emplearon 100 eq del monómero Metacrilato de Glicidilo, 1 eq del catalizador CuBr, 1 eq del iniciador 2-metil-2-bromo-propionato de etilo, y 1 eq del ligando probado, empleando MEC como disolvente.

El método para realizar la evaluación de los ligandos, fue mediante la realización de una solución madre, la cual fue pasada a 5 tubos de ignición. Los tubos fueron sellados y desgasificados, para posteriormente colocarlos en un baño de aceite a temperatura constante de 50°C.

Una vez obtenidos los homopolímeros de GMA se procedió a realizar las muestras para el análisis por GPC, encontrándonos con el problema de que las muestras no se podían filtrar a través del filtro de nylon de 0.25 μm , por lo que no se pudieron obtener datos de peso molecular y de polidispersidad. Suponemos que este problema es debido a la formación de geles durante el proceso de polimerización.

Tabla XXVIII. Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA a 50°C, empleando PMDETA como ligando

Tiempo^a	Conversión^b	Peso Molecular^c	ln(Mo/M)
30	14.57	1680.18	0.1475
60	12.01	1384.59	0.1208

90	16.53	1905.82	0.1811
120	22.7	2617.97	0.25054
150	37.13	4281.18	0.4638

^a minutos, ^b (%), ^c teórico

Tabla XXIX. Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA a 50°C, empleando HMTETA como ligando

Tiempo^a	Conversión^b	Peso Molecular^c	ln(Mo/M)
45	62.82	3311.62	0.9888
90	78.01	4112.21	1.5107
135	89.84	4735.57	2.2838
180	95.12	5013.81	3.0172
225	90.04	4745.58	2.3125

^a minutos, ^b (%), ^c teórico

Tabla XXX. Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA a 50°C, empleando BiPy como ligando

Tiempo^a	Conversión^b	Peso Molecular^c	ln(Mo/M)
45	14.43	1756.52	0.1527
90	35.24	4287.16	0.4330
135	64.92	7902.62	1.0534
180	50.77	6179.94	0.7090
225	92.41	11352.04	2.7024

^a minutos, ^b (%), ^c teórico

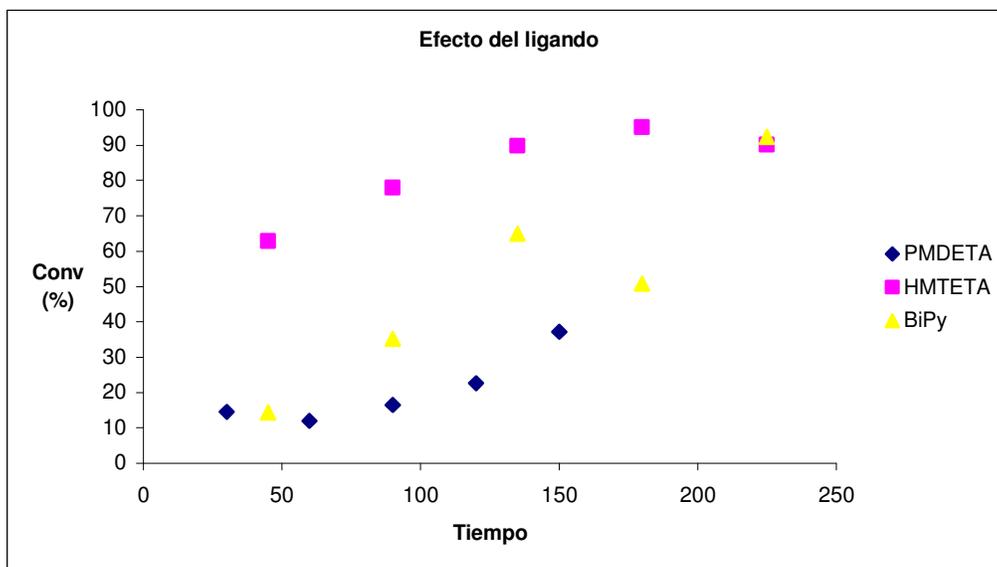


Figura 41. Gráfica de conversión (%) vs tiempo (min) para la homopolimerización de GMA, empleando diferentes ligandos.

En la siguiente gráfica se muestran los resultados obtenidos de consumo de monómero con los diferentes ligandos empleados durante esta investigación.

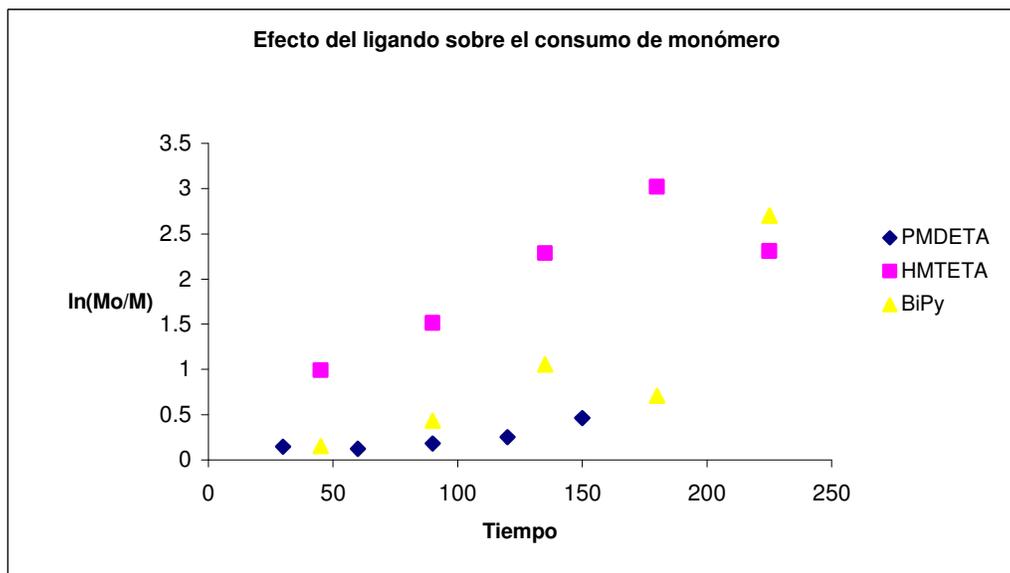


Figura 42. Cinética de primer orden para la polimerización de GMA con diferentes ligandos.

En la gráfica anterior se observa que el ligando que presenta un mayor control en la homopolimerización de GMA es el HMTETA, ya que cuando se emplea la 2,2'-bipiridina, se observa una desviación en el modelo cinético de primero orden a altas conversiones, en donde se ve un incremento en la velocidad aparente de polimerización. Para el caso del PMDETA, se observa una baja actividad del complejo con cobre I, lo que nos conduce a una baja velocidad de polimerización.

En resumen, podemos concluir que las condiciones seleccionadas para la copolimerización del monómero fotocromático con el GMA, vía ATRP, fueron las siguientes:

- Disolvente: Metil-etil-cetona
- Temperatura: 50°C
- Ligando: HMTETA
- Iniciador: 2-metil-2-bromo-propionato de etilo

7.2.4.1. Variación de la relación molar del ligando HMTETA

Una vez obtenidas las mejores condiciones para un buen control de la técnica ATRP de la homopolimerización del GMA, se procedió a la realización de la copolimerización, realizando unas prueba, las cuales consistieron en variar la relación del ligando, con respecto al iniciador. Las relaciones molares que se evaluaron fueron las relaciones catalizador:iniciador 3:1, 2:1, 1.5:1.

Estas pruebas están orientadas a conocer si con un exceso de ligando, se obtendría un mejor resultado sobre el control del peso molecular.

Dentro de las principales observaciones que se tienen al variar la cantidad del ligando, es que al incrementar la cantidad de HMTETA se observa que al momento de la formación del complejo, éste es completamente soluble en la Metil-etil-cetona.

De igual manera, se realizó un estudio de la cinética de homopolimerización, en cinco tubos de ignición a una temperatura de 50°C, tomando datos aproximadamente cada 30 minutos. Después de que cada tubo fue retirado del baño de temperatura constante, se adicionó una solución de hidroquinona al 2% en THF. Los polímeros obtenidos fueron purificados de acuerdo al procedimiento previamente descrito.

En las siguientes tablas se muestran los resultados de conversión y de consumo de monómero obtenidos para cada prueba realizada, en las cuales se varió la relación de ligando.

Tabla XXXI. Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA empleando 1.5 equivalentes de HMTETA.

Tiempo ^a	Conversión ^b	ln(Mo/M)
10	34.64	-1.2424
20	41.6	-0.7323
30	50.68	-0.5243
40	59.27	-0.3932
50	65.25	-0.2662

^a minutos, ^b (%)

Tabla XXXII. Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA empleando 2 equivalentes de HMTETA.

Tiempo ^a	Conversión ^b	ln(Mo/M)
30	80.39	-0.9856
45	85.35	-0.6400
60	89.83	-0.4035
75	88.11	-0.1610
90	92.04	-0.0224

^a minutos, ^b (%)

Tabla XXXIII. Resultados de conversión para la homopolimerización de GMA empleando 3 equivalentes de HMTETA.

Tiempo ^a	Conversión ^b	ln(Mo/M)
30	74.44	0.9087
45	81.46	0.5934
60	87.28	0.3747
75	89.87	0.1808
90	90.95	0.0105

^a minutos, ^b (%)

En la siguiente figura se presenta la gráfica de conversión (%) vs tiempo (min), para las tres relaciones empleadas durante el desarrollo de este trabajo.

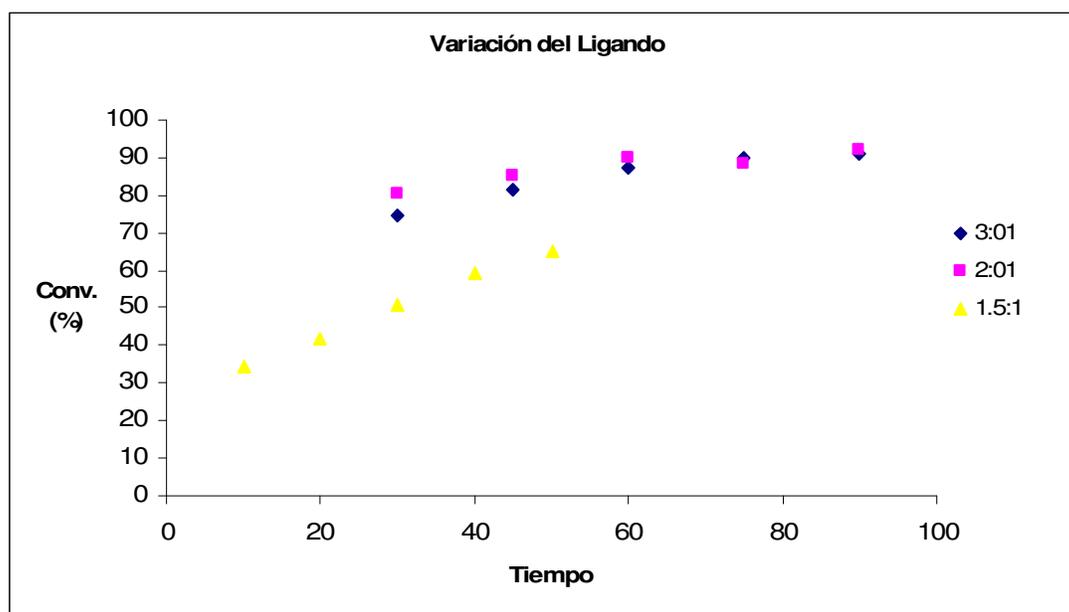


Figura 43. Variación del ligando. Conversión (%) vs tiempo (min). Cinética de primer orden para la polimerización de GMA a 50°C, empleando Tolueno como disolvente, con una variación en los equivalentes del ligando.

En la figura anterior se puede observar como la relación del ligando HMTETA, con el iniciador 2-metil-2-bromo-propionato de etilo 1.5:1, muestra una relación lineal de la

conversión con respecto al tiempo. Esto nos indica que empleando 1.5 equivalentes de ligando, se puede obtener un mejor control en el peso molecular.

Los homopolímeros obtenidos mediante el uso de una gran cantidad de ligando, presentaron el problema de no poder ser filtrados, al preparar las muestras para el análisis por GPC, por lo que no se tienen datos de peso molecular de los polímeros obtenidos con relaciones de HMTETA:INICIADOR 2:1 y 3:1. Caso contrario fue la relación HMTETA:INICIADOR 1.5:1, para la cual se cuentan con los datos obtenidos por GPC.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos mediante el análisis por GPC para la relación HMTETA:INICIADOR 1.5:1.

Tabla XXXIV. Resultados de Mn, Mw e IDP para la homopolimerización de GMA empleando 1.5 equivalentes de HMTETA.

Tiempo^a	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
10	2128.67	5604	8849	1.579
20	2556.34	6207	9730	1.568
30	3114.36	7692	12343	1.605
40	3642.08	7047	12045	1.709
50	4009.62	7351	12701	1.728

^a minutos, ^c teórico, ^d experimental (GPC).

En esta tabla se puede observar que la diferencia entre los pesos moleculares obtenidos no difieren en gran medida de los pesos moleculares teóricos por lo que podemos suponer que se logró un control sobre el proceso de polimerización, dato que es corroborado con el menor índice de polidispersidad obtenido con el empleo de esta relación molar.

7.3. Copolimerización del Metacrilato de Glicidilo con el 1'-[2-(metacriloxi)etil]-6-nitro-3',3'-dimetil-espiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolina.

Una vez establecidas las condiciones de reacción mediante las cuales se obtiene control sobre la polimerización de GMA, así como la mejor relación molar de HMTETA:INICIADOR para la copolimerización del GMA y el compuesto fotocromático, se prosiguió a realizar esta reacción de copolimerización.

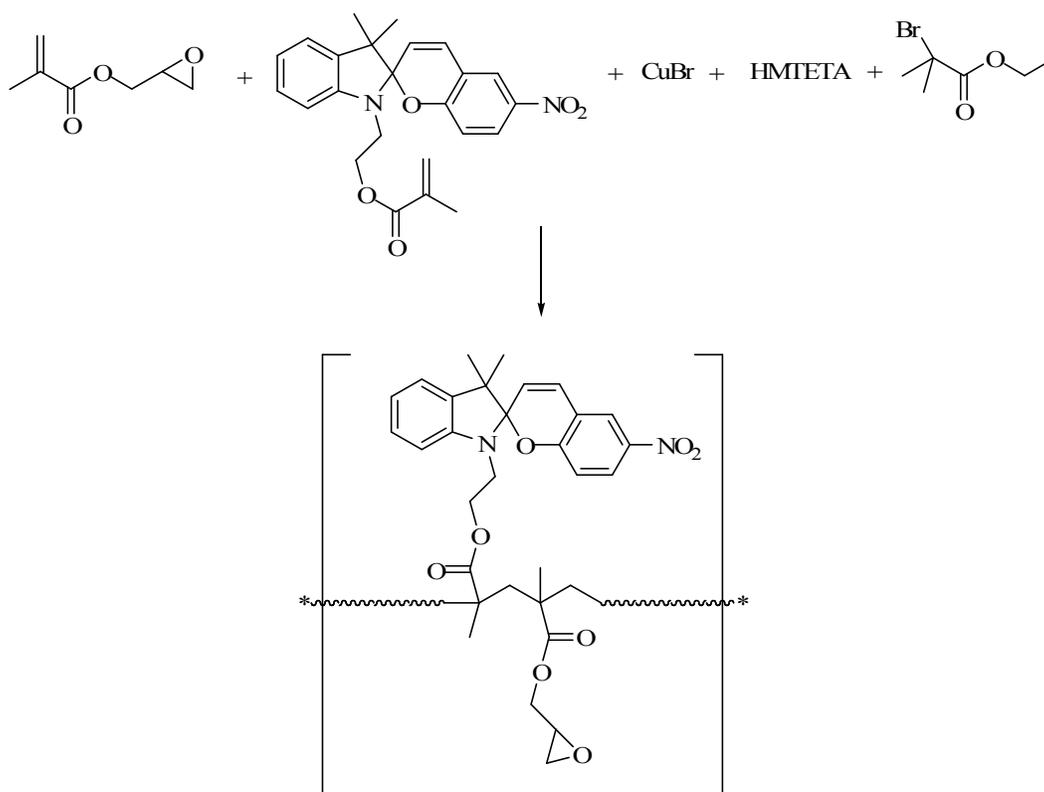


Figura 44. Esquema de la copolimerización del monómero fotocromático y el GMA

Dichas reacciones se realizaron mediante una cinética, en la cual se empleó un 5% en peso del compuesto fotocromático con respecto al GMA. La metodología empleada para la realización de esta reacción es la misma metodología usada en las reacciones de homopolimerización, empleando ATRP como método de copolimerización. A continuación se presentan los resultados obtenidos de esta reacción de copolimerización.

Con el peso del polímero obtenido se calculó la conversión para cada caso. Los polímeros obtenidos mostraban una coloración verdosa, que al ser expuestos al sol o bajo la radiación ultravioleta, desarrollaron una coloración morada, lo que indica, que el compuesto fotocromático se encuentra presente en el copolímero.



Figura 45. Copolímero Poli(GMA-r-Fc) antes y después de la exposición a la luz ultravioleta.

Para el análisis preliminar de la reacción de copolimerización, se muestran los resultados de la reacción del compuesto 1'-[2-(metacriloxi)etil]-6-nitro-3',3'-dimetil-espirobenzopiranindolina (el cual será identificado como Fc y) el Metacrilato de Glicidilo, cuando se emplea la relación molar de iniciador:ligando de 1:1.5.

Con el propósito de poder caracterizar adecuadamente este copolímero, se obtuvo su espectro de resonancia magnética nuclear en cloroformo deuterado, el cual se muestra en la *Figura 46*.

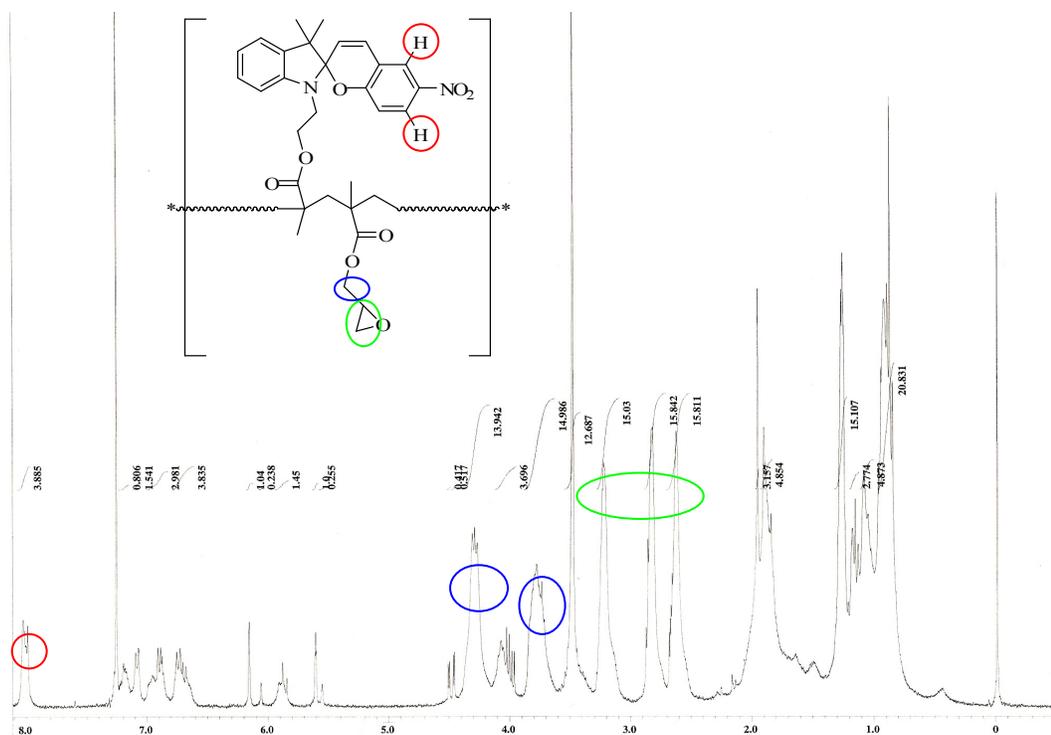


Figura 46. Espectro ^1H RMN del copolímero Poli(GMA-r-FC)

En este espectro se puede observar claramente la señal localizada en 8.00 ppm correspondiente al par de hidrógenos 5 y 7 (*orto* al grupo nitro), el conjunto de señales aromáticas correspondientes a los 6 hidrógenos aromáticos de la molécula fotocromática en el intervalo de 6.6 a 7.25 ppm, el hidrógeno vinílico 3, tiene un desplazamiento químico de 5.9 ppm. La señal que aparece en 4.22 ppm corresponde a los hidrógenos vecinos a oxígeno de la fracción del etoxilo. Estas señales en conjunto demuestran que el copolímero incluye las señales correspondientes al 1'-[2-(metacriloxi)etil]-6-nitro-3',3'-dimetil-espirobenzopirranindolina. Con respecto a la fracción que comprende las señales en 4.35 y 3.85 ppm, corresponden a los hidrógenos metilénicos vecinos a oxígeno, mientras que los hidrógenos que pertenecen al anillo oxiránico aparecen en 3.25, 2.82 y 2.63 ppm. Las señales pertenecientes a los metilenos enlazados de la cadena polimérica, aparecen en 2.0 y 1.2 ppm, corroborando que se cuenta con un copolímero Poli(GMA-r-FC).

Con base a los resultados anteriores puede aún haber la posibilidad de que a pesar de que se cuenta con espectros que validan la presencia de estas dos moléculas en un solo

material, pudiera pensarse que se trate de una mezcla de dos homopolímeros. Para evidenciar la presencia del copolímero, se realizó un análisis por medio de cromatografía de permeación en gel, empleando dos detectores en secuencia: el índice de refracción y el ultravioleta, empleando la señal de 254 nm. Cabe señalar que el detector de índice de refracción es un detector “universal” en donde es posible detectar el Poli(GMA). El compuesto fotocromático también genera una señal en este tipo de detector, sin embargo en el detector ultravioleta es posible obtener la respuesta solo de los materiales que sean activos frente a la radiación ultravioleta. El Poli(GMA) es inactivo frente a este tipo de radiación, por lo que no generaría respuesta al ser detectado. En este caso el uso de este arreglo de detectores en cromatografía de permeación en gel nos ofrece la posibilidad de poder caracterizar un copolímero.

En la *Figura 47* se muestran las curvas de elusión de una muestra del copolímero Poli(GMA-*r*-FC) tomada a los treinta minutos de reacción. Aquí se puede observar que en la curva de elusión ambas señales tienen la misma distribución, de lo que se puede intuir que los polímeros que eluyen de la columna contienen en la misma molécula ambos comonomeros, corroborando así la presencia del copolímero.

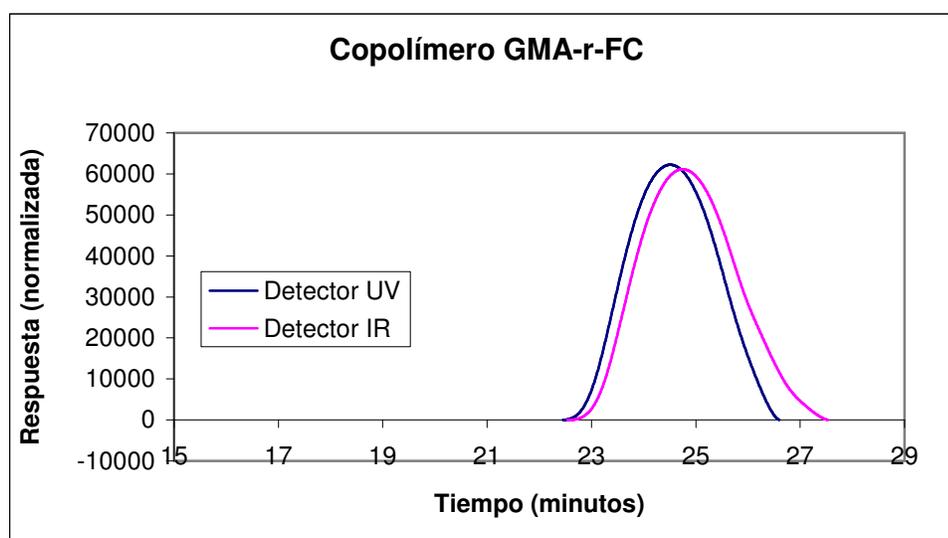


Figura 47. Curva de elusión de una muestra tomada a los treinta minutos de reacción.

Con el fin de poder observar el comportamiento del copolímero, se presentan en las Figuras 48 y 49 las curvas de elusión para la reacción de copolimerización del GMA con el monómero fotocromático (Fc), empleando los dos detectores de índice de refracción y ultravioleta (254nm).

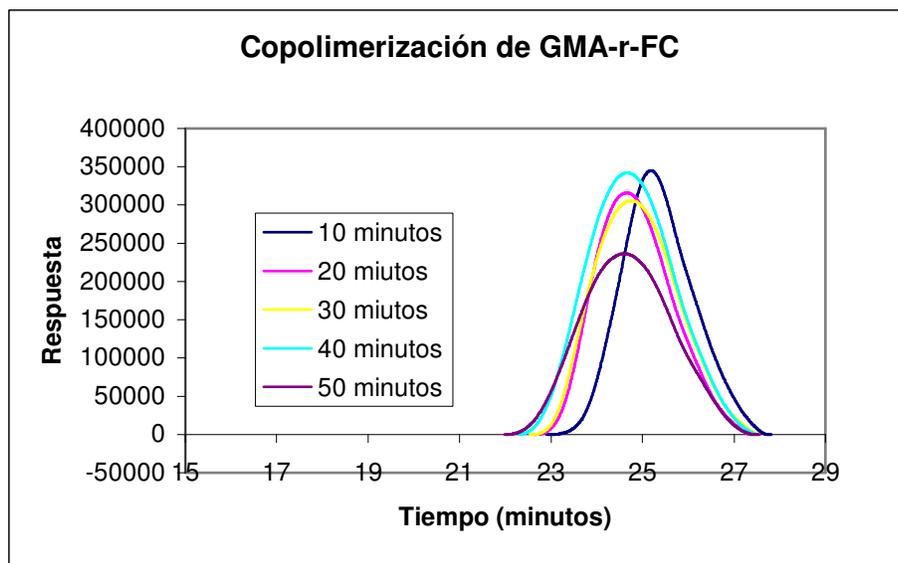


Figura 48. Evaluación por GPC de los copolímeros preparados usando el detector de índice de refracción.

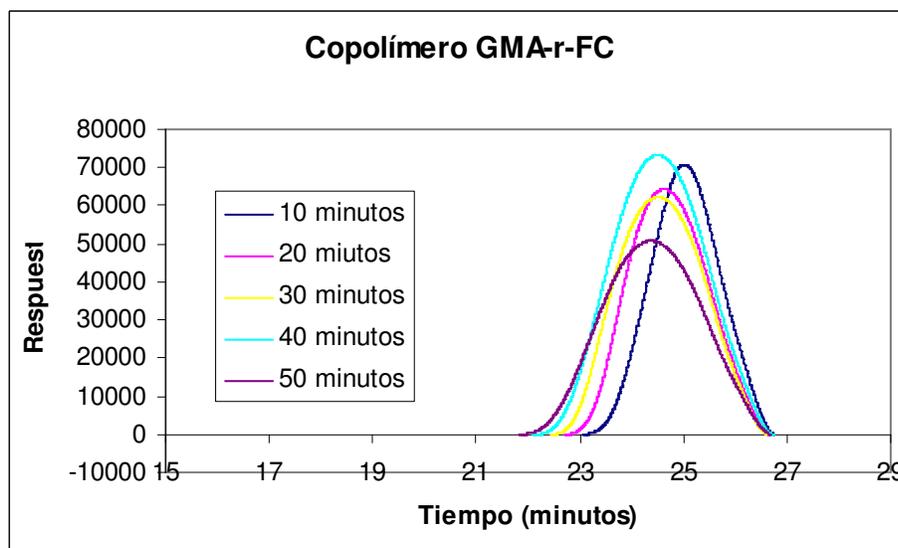


Figura 49. Evaluación por GPC de los copolímeros preparados usando el detector de ultravioleta.

De estas curvas, se puede observar que el resultado obtenido en ambos detectores es similar, por lo que la distribución del compuesto fotocromático en principio es homogénea en ambos casos. Además se observa en las dos curvas un comportamiento monodisperso, en donde el índice de polidispersidad, aparentemente se incrementa con el aumento del tiempo de reacción.

Para tener una mejor visión acerca del comportamiento de la reacción de copolimerización, se obtuvieron los datos de peso molecular promedio en número y en peso, así como de su polidispersidad, empleando los datos de los dos detectores, de índice de refracción y de ultravioleta, estos datos se muestran en las *Tablas XXXV y XXXVI*.

Tabla XXXV. Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP, para la copolimerización del GMA y del monómero fotocromático a 50°C, empleando detector de índice de refracción.

Tiempo^a	Conversión^b	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
10	28.65	3593.70	4333	6854	1.582
20	45.10	5657.21	6678	10479	1.569
30	59.37	7447.16	6132	10322	1.683
40	64.78	8125.85	6665	11583	1.738
50	72.17	9052.66	7070	12615	1.784

^a minutos, ^b (%) ^c teórico, ^d experimental (GPC).

Tabla XXXVI. Resultados de conversión, Mn, Mw e IDP, para la copolimerización del GMA y del monómero fotocromático a 50°C, empleando el detector de ultravioleta

Tiempo^a	Conversión^b	Mn^c	Mn^d	Mw^d	IDP^d
10	28.65	3593.70	5688	7567	1.330
20	45.10	5657.21	7195	9978	1.387
30	59.37	7447.16	7911	11463	1.449
40	64.78	8125.85	7927	12120	1.529
50	72.17	9052.66	8598	13662	1.589

^a minutos, ^b (%) ^c teórico, ^d experimental (GPC).

En cuanto a los resultados de peso molecular experimental, se puede observar que los valores de peso molecular teórico calculados son cercanos a los valores de Peso molecular experimental obtenidos mediante el análisis por GPC. Esto se debe a que la concentración de radicales en crecimiento es menor que la concentración de especies durmientes, ya que a 10 minutos de reacción ya se tiene un peso molecular de aproximadamente 4000 gm/mol, mientras que el peso molecular calculado para este tiempo de reacción es de aproximadamente 3500 g/mol. Esta diferencia entre el PMT y el PME disminuye a medida que transcurre el tiempo.

Con los datos mostrados anteriormente, se puede decir que se corroboraron los resultados mostrados en la homopolimerización de GMA, donde se concluía que el peso molecular incrementaba con el tiempo de manera controlada. Este mismo efecto se observa en la copolimerización del GMA y del compuesto fotocromático. En la *Figura 50* se muestra el comportamiento lineal del incremento del peso molecular promedio en número con el incremento en conversión, de lo que se desprende que el proceso de copolimerización se realizó por medio de un proceso controlado. Es importante hacer mención, que en esta misma gráfica se muestran los datos obtenidos en ambos detectores, aquí, se observa que ambos comportamientos son lineales, lo que demuestra su carácter controlado. Sin embargo, existe una ligera diferencia en el peso molecular calculado a partir del tiempo de elusión de las señales provenientes de ambos detectores. Esta

diferencia puede ser analizada desde dos perspectivas; la primera es, que la composición del copolímero Poli(GMA-*r*-FC) no es homogénea, ya que la señal derivada del índice de refracción proviene de la respuesta del total del copolímero y se genera tanto de la fracción del Metacrilato de Glicidilo como de la fracción del monómero fotocromático, mientras que la señal del detector UV proviene exclusivamente de la absorción de los grupos aromáticos del monómero fotocromático. La segunda puede ser derivada de un error en la determinación del peso molecular, provocada por la diferencia en los tiempos de elusión entre los dos detectores (esto se puede observar en la *Figura 51*, donde se muestra la diferencia en tiempos de elusión al emplear los dos detectores), así como de la forma del pico cromatográfico, ya que el peso molecular se calcula a partir del peso molecular en el pico (M_p), que es el máximo del pico cromatográfico. Aunque éste no tiene una equivalencia en términos fisicoquímicos, es necesario para los cálculos que realiza el software^[76].

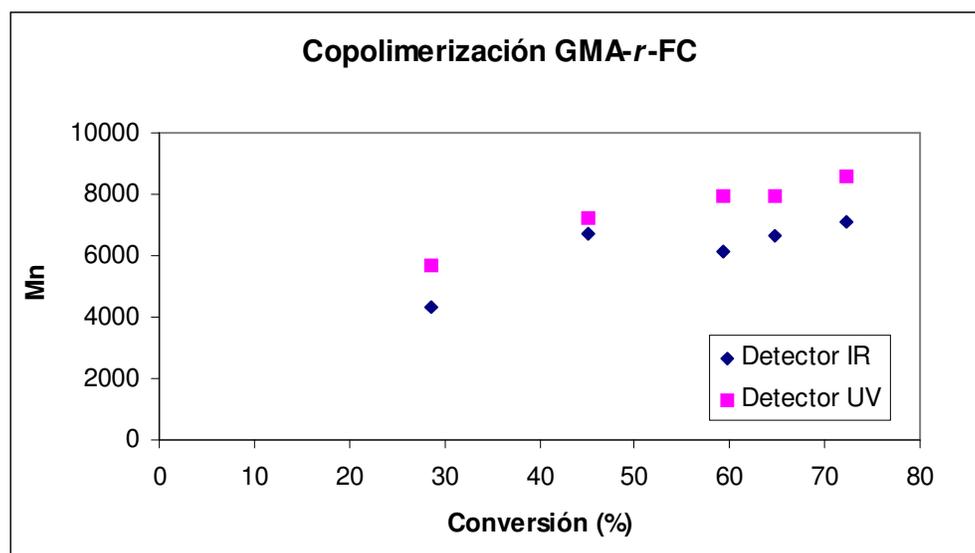


Figura 50. Peso molecular promedio en número (M_n , GPC) vs, conversión (%).

Sin embargo, al observar el gráfico que nos muestra el comportamiento del índice de polidispersidad con respecto al tiempo, podemos observar que hay una diferencia entre el índice de polidispersidad obtenido por el detector de índice de refracción y el obtenido por el detector de ultravioleta. En la siguiente gráfica se muestra este comportamiento. Esta

observación nos lleva a suponer que el monómero fotocromático y el GMA, a pesar que tiene el mismo grupo reactivo (metacriloxi) reaccionan con velocidades diferentes. Además los copolímeros que contienen el grupo fotocromático, presentan una distribución en peso molecular más homogénea que los obtenidos con el grupo Metacrilato de Glicidilo.

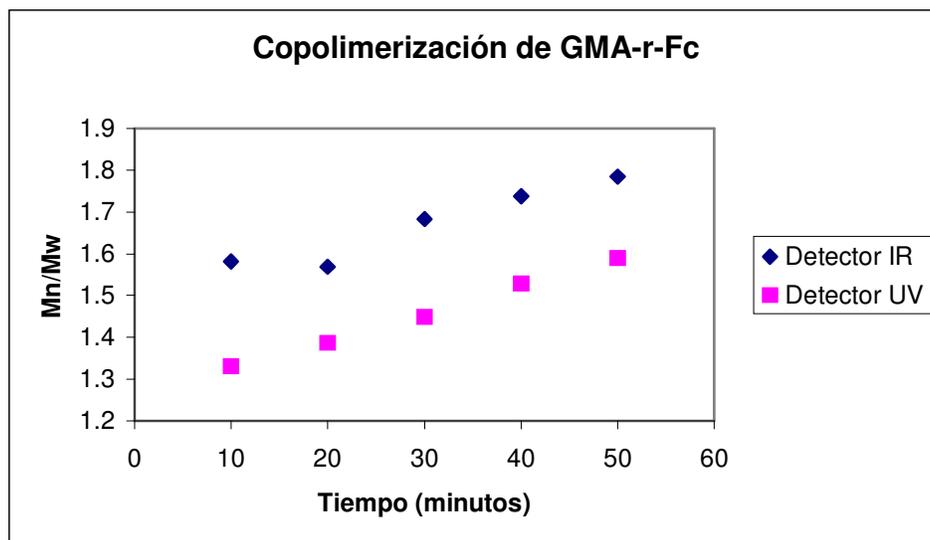


Figura 51. Índice de polidispersidad obtenido de los detectores de Índice de Refracción y Ultravioleta, para la copolimerización del GMA y el compuesto fotocromático.

Para poder establecer las diferencias en el índice de polidispersidad, se estableció un estudio para conocer las velocidades relativas de polimerización de los dos comonómeros, que se discute a continuación.

7.4. Determinación de Relaciones de Reactividad

En el presente trabajo se reporta la determinación de las relaciones de reactividad mediante la copolimerización radicalica por transferencia de átomo del GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]-benzopiran-2,2'-indolenina, iniciada por el 2-metil-2-bromo-propionato de etilo, empleando el sistema catalítico Cu(I)/HMTETA, a una temperatura de 50°C, y MEC como disolvente.

La determinación de las relaciones de reactividad es necesaria para conocer la composición del copolímero, así como para entender cuestiones relacionadas con la velocidad de copolimerización, peso molecular, y distribución de pesos moleculares [79].

En la literatura se encuentran reportados diferentes métodos para la determinación de las relaciones de reactividad tales como el método de Mayo-Lewis, Finemann-Ross y Mayo-Huglin entre otros [80,81,82].

Para la determinación de dichas relaciones de reactividad, entre el monómero GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina, se seleccionó el método de Kelen-Tüdös extendido, debido a que el sistema catalítico que se seleccionó es muy reactivo frente a las reacciones de copolimerización y se obtuvieron conversiones que oscilan entre los 40 y 50% de rendimiento a tiempos muy cortos de reacción. .

Es conocido que el método Kelen-Tüdös introduce nuevos parámetros al modelo de Mayo-Lewis dentro de la ecuación de copolimerización linearizada, tal como η , ξ y α :

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha) \xi - r_2/\alpha \quad (11)$$

dónde:

$$\eta = G/(\alpha + H);$$

$$\xi = H/(\alpha + H); \text{ y}$$

$$\alpha = (H_{\max} + H_{\min})^{1/2}$$

Para la determinación de las relaciones de reactividad es necesario tener los datos de composición de los monómeros en la alimentación, la composición del copolímero obtenido y el valor de conversión.

El efecto de conversión se considera en el método de Kelen-Tüdös extendido. La conversión molar parcial del monómero 1 se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\zeta_1 = \frac{W(\mu + X)}{\mu + Y} \quad (12)$$

donde W es la conversión en peso obtenida del copolímero, y μ es la relación de pesos moleculares de los monómeros empleados.

La conversión molar parcial del monómero 2 se determina por medio de la siguiente ecuación:

$$\zeta_2 = \zeta_1 \frac{Y}{X} \dots\dots\dots(13)$$

El valor Z, es el valor que se introduce en el método de Kelen-Tüdös extendido. Este valor se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{\log(1 - \zeta_2)}{\log(1 - \zeta_1)} \dots\dots\dots(14)$$

donde

$$\eta = G/(\alpha + H)$$

$$\zeta = H/(\alpha + H)$$

$$G = (Y - 1)/Z \text{ y}$$

$$H = Y/Z^2$$

La intersección a $\zeta=0$ y $\zeta=1$ de la gráfica de η vs ζ , da r_2/α y r_1 , respectivamente. H_{\max} y H_{\min} son el valor más pequeño y el valor más grande de H.

En el presente trabajo se realizó la copolimerización de dos monómeros, el GMA y el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina, bajo

condiciones ATRP. El monómero 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina se consideró como el monómero 1 y el GMA se consideró como el monómero 2.

Los tiempos de reacción empleados para la copolimerización de dichos monómeros, oscilaron tiempos entre los 20 y los 120 minutos. Con respecto al tiempo de reacción, se observó durante la realización de los experimentos que la reacción de copolimerización requería de más tiempo conforme se iba aumentando la cantidad de monómero fotocromático en la reacción.

En la siguiente tabla se muestran las relaciones molares de los monómeros empleadas en la alimentación y las obtenidas en el copolímero, para la determinación de las relaciones de reactividad.

Tabla XXXVII. Relaciones empleadas de los comonómeros para la determinación de las relaciones de reactividad

Experimento	Fracción en peso teórica de GMA	Fracción en peso teórica de FC	Fracción en peso de GMA	Fracción en peso de FC
1	85	15	0.6580	0.3419
2	75	25	0.5046	0.4953
3	65	35	0.3867	0.6132
4	50	50	0.2534	0.7465
5	35	65	0.1545	0.8454
6	20	80	0.7824	0.9217

Una vez realizados todos los experimentos las diferentes muestras se purificaron mediante cromatografía en columna, empleando sílica como fase estacionaria y THF como fase móvil. Una vez purificadas las muestras se procedió a calcular con ayuda de la

espectroscopia de resonancia magnética nuclear, la concentración de monómero de GMA y fotocromático presentes en el copolímero.

Para el cálculo de la concentración de la molécula fotoactiva se tomaron en cuenta las señales en 8.0 ppm correspondientes a los hidrógenos 7 y 5 de la fracción fotocromática. La concentración del monómero de GMA residual se calculó con los hidrógenos con desplazamiento químico en 6.2 y 5.7 ppm correspondientes a los hidrógenos vinílicos de dicho monómero. La concentración de la fracción polimérica de GMA se calculó por medio de los hidrógenos con desplazamiento químico de 2.2, 2.5 y 2.7 ppm que corresponden a los hidrógenos pertenecientes al anillo oxirano. Este espectro se muestra en la *Figura 46*.

La integración de los protones en 8.0 ppm, se dividió entre dos debido a que son dos hidrógenos que corresponden a los hidrógenos 5 y 7 de la molécula fotocromática. Las señales en 6.2 y 5.7 ppm se sumaron y se dividieron entre 2 debido a que corresponden a dos hidrógenos vinílicos. La integración de las señales en 2.2, 2.5 y 2.7 ppm se dividieron entre 3 y el resultado se restó del resultado de las señales correspondientes al monómero de GMA residual.

Tabla XXXVIII. Fracciones molares de los monómeros empleados para la determinación de las relaciones de reactividad.

Experimento	Fracción mol en la alimentación de GMA	Fracción mol en la alimentación de FC	Fracción mol en el copolímero de GMA	Fracción mol en el copolímero de FC
1	0.8589	0.1410	0.8841	0.1158
2	0.7626	0.2373	0.7098	0.2901
3	0.6926	0.3073	0.6681	0.3318
4	0.5632	0.4367	0.5730	0.4269
5	0.2118	0.7881	0.2609	0.7390
6	0.1345	0.8654	0.2356	0.7643

Una vez obtenidos los valores de la composición de los monómeros en la alimentación y en el copolímero se procedió a la determinación de los valores de las relaciones de reactividad empleando los métodos de Kelen Tüdös normal y extendido. Los parámetros de las integrales de dichos métodos se calcularon de acuerdo a las ecuaciones descritas anteriormente.

Tabla XXXIX. Parámetros Kelen-Tüdös normal para la copolimerización del GMA y del 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina

Experimento	Y	X	G	H	η	ζ
1	0.1310	0.1641	-1.0884	0.2056	-0.5964	0.1126
2	0.4087	0.3111	-0.4500	0.2368	-0.2424	0.1276
3	0.4966	0.4437	-0.4497	0.3964	-0.2231	0.1966
4	0.7450	0.7753	-0.2653	0.8064	-0.1093	0.3325
5	2.8328	3.7197	2.4066	4.8843	0.3700	0.7510
6	3.2441	6.4312	4.4488	12.7492	0.3096	0.8873

Donde Y es la relación de las fracciones molares de los monómeros en el copolímero, X es la relación de las fracciones molares de los monómeros en la alimentación y $\alpha=(H_{\min} * H_{\max})^{1/2} = 1.6190$.

Obtenidos los datos empleando el método de Kelen-Tüdös normal, se procedió a graficar η vs ζ realizando el cálculo de regresión lineal correspondientes para obtener los valores del intercepto en η con el objetivo de calcular los valores de las relaciones de reactividad. La gráfica se muestra en la *Figura 52*, para así poder realizar una comparación de los métodos de Kelen-Tüdös normal y extendido.

Como se mencionó anteriormente el método de Kelen Tüdös extendido considera en su cálculo, la conversión obtenida de las reacciones de copolimerización, así como de igual manera calcula los valores de ξ y η . Los resultados obtenidos de los cálculos realizados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla XL. Parámetros Kelen-Tüdös extendido para la copolimerización del GMA y del 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina

Experimento	Y	X	Conversión (%)	ζ_{GMA}	ζ_{FC}
1	0.1310	0.1641	43.96	0.4705	0.3756
2	0.4087	0.3111	40.53	0.3524	0.4629
3	0.4966	0.4437	58.29	0.5460	0.6111
4	0.7450	0.7753	61.01	0.6271	0.6026
5	2.8328	3.7197	41.89	0.5360	0.4082
6	3.2441	6.4312	40.27	0.7608	0.3837

Experimento	Z	G	H	ζ	η
1	0.7407	-1.1729	0.2388	0.841	-0.4130
2	1.4307	-0.4132	0.1996	0.0713	-0.1475
3	1.1959	-0.4208	0.3471	0.1177	-0.1427
4	0.9354	-0.2725	0.8513	0.2466	-0.0789
5	0.6831	2.6828	6.0696	0.7000	0.3094
6	0.3384	6.6308	28.3220	0.9158	0.2144

Como se mencionó anteriormente Y es la relación de las fracciones molares en el copolímero y X es la relación de las fracciones molares en la alimentación. De estos datos y considerando la conversión se calcularon los parámetros de la ecuación de Kelen Tüdös extendido. De estos datos se cálculo $\alpha=(H_{\text{max}}H_{\text{min}})^{1/2} = 2.6006$.

En la siguiente figura se muestra la gráfica que compara los datos obtenidos para los métodos de Kelen-Tüdös normal y extendido.

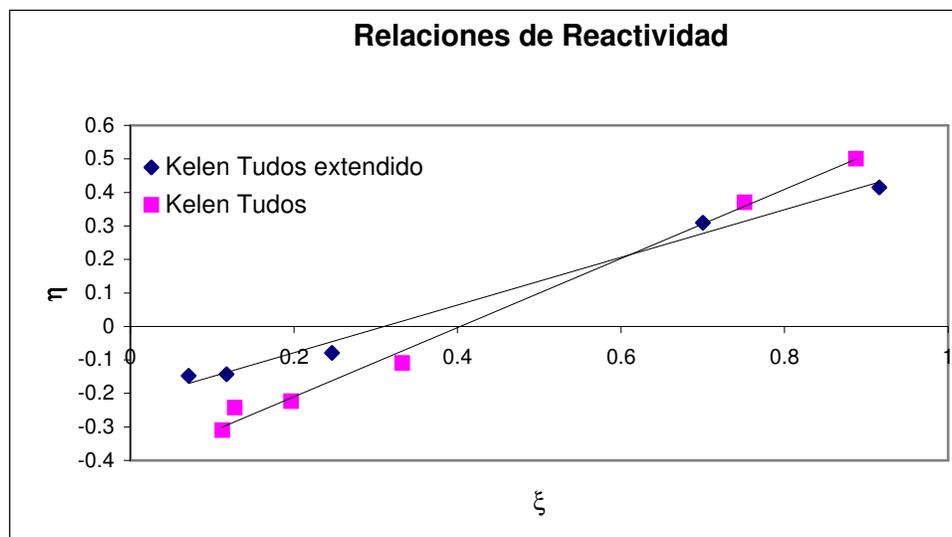


Figura 52. Gráfica de comparación del método de Kelen-Tüdös normal y extendido

Aplicando el método Kelen-Tüdös normal a los datos de copolimerización obtenidos por ^1H RMN, las relaciones de reactividad para el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopirán-2,2'-indolenina es de 1.43 (1) y para el GMA (2) el valor es de 0.664, mientras que haciendo uso del método Kelen-Tüdös extendido, se encontró que la relación de reactividad del monómero fotocromático es 0.985 y para el Metacrilato de Glicidilo de 0.596.

Una observación importante es que ambos modelos evaluados (Kelen Tüdös normal y Kelen-Tüdös extendido) presentan un comportamiento lineal, lo que indica la validez de los datos. Sin embargo los resultados muestran, en ambos casos, una mayor velocidad de polimerización del monómero fotocromático con respecto al Metacrilato de Glicidilo, por lo que podemos decir que a etapas tempranas de polimerización el copolímero tendrá un ligero exceso del comonómero fotocromático.

7.5. Evaluación de los copolímeros Poli(GMA-r-1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina) por espectroscopía ultravioleta.

Con el fin de establecer las propiedades fotoquímicas de los copolímeros, se determinaron las cinéticas de coloración y decoloración de los copolímeros obtenidos de los experimentos de las relaciones de reactividad mediante espectroscopía ultravioleta.

Los copolímeros evaluados, contienen una fracción fotocromática, la cual es sensible a la radiación ultravioleta, presentando un cambio de color en presencia de esta radiación. El estado excitado de estos compuestos se logra irradiando una solución del compuesto con luz ultravioleta, regresando a su color normal (estado basal) con el paso del tiempo.

Es importante conocer el efecto de la radiación ultravioleta sobre el copolímero, ya que si se desea diseñar cualquier dispositivo, se requiere conocer la velocidad con la cual se genera el color, que tan estable es la merocianina que se produce, así como que alteraciones son previsibles tanto en las reacciones de coloración como decoloración. Así podemos decir que la eficiencia de un compuesto fotocromático se puede evaluar mediante la estabilidad de la merocianina.

Para poder analizar el efecto de la radiación, es importante mencionar el mecanismo por el cual se llevan a cabo las transformaciones, ya que si observamos la reacción de formación del color, podemos mencionar que la transformación de apertura anular es una reacción electrocíclica concertada $4n + 2$ y podemos afirmar, de acuerdo a parámetros cinéticos, que es una reacción unimolecular. Sin embargo hay que recordar que esta reacción puede verse afectada por el entorno, ya que en un copolímero se tienen interacciones estéricas, en donde la reacción de apertura anular puede verse afectada, alterando así su eficiencia.

La reacción de reversión o decoloración, es una reacción de formación del anillo espiro que puede llevarse por medio de dos rutas, una ruta es la vía fotoquímica en donde se le hace incidir una radiación en el intervalo visible y otra es la vía térmica, en donde

espontáneamente la merocianina retorna al espiro compuesto. De igual manera esta reacción también se ve afectada por el entorno, es decir de la estructura y composición del polímero. Para su análisis ambas reacciones de coloración y decoloración serán consideradas de acuerdo a un modelo cinético de primer orden, es decir reacciones unimoleculares.

La espectroscopia UV es una técnica por medio de la cual se puede determinar la concentración de la forma incolora y de la forma coloreada, ya que las longitudes de onda de máxima absorción para dichos estados son diferentes. Por lo general, la forma coloreada absorbe en la región visible y la forma incolora absorbe en la región ultravioleta.

Por estas razones se empleó espectroscopia UV para la evaluación de los copolímeros MAG-r-1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolina, utilizando un espectrofotómetro UV-Visible HP-8452 provisto de un detector con arreglo de fotodiodos y equipado con un porta celdas termostatado.

Para la evaluación de dichos materiales, se empleó una solución de THF como disolvente al 1×10^{-4} molar del compuesto fotocromático en el copolímero Poli(GMA-r-FC) de diferentes composiciones de monómero fotocromático, éstas oscilaron entre el 15 al 85% en peso, considerando las temperaturas de 15, 25, 33 y 40°C respectivamente.

En primer lugar se adquirieron los espectros ultravioleta en su estado basal, evaluando su coeficiente de extinción molar para cada dilución de copolímero, Después cada celda de cuarzo se irradió empleando una lámpara de luz ultravioleta de cátodo de mercurio, equipada con una fibra óptica irradiándola por espacio de 5 minutos, para posteriormente adquirir el espectro ultravioleta. Con ayuda de los datos obtenidos fue posible obtener el coeficiente de extinción molar del compuesto coloreado.

A manera de ejemplo en la *Figura 53* se muestran los espectros ultravioleta de los copolímeros tanto en su estado basal como después de ser irradiados. Es importante notar

la diferencia que existe en los espectros de absorción, después de la irradiación ultravioleta, centrando la absorción en los 580 nm, que corresponde a la región visible.

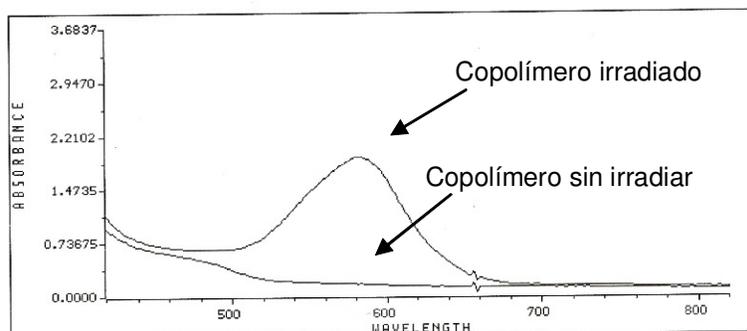


Figura 53. Espectros ultravioleta de los copolímeros en su estado basal y en su estado excitado.

Después de que se tenía el dato de la longitud de onda de máxima absorción para el compuesto fotocromático en su forma abierta (590nm), se empleó un equipo de ultravioleta para adquirir el dato de la absorción en 590 nm cada segundo por espacio de 300 segundos. La solución del copolímero Poli(GMA-r-FC) se colocó en una portaceldas termostataado por espacio de 5 minutos con el fin de que la solución adquiriera la temperatura predeterminada, después se posiciona la fibra de vidrio que conduce la radiación U.V. en posición perpendicular al detector UV del espectrofotómetro. Para obtener la cinética de coloración, al mismo momento que empieza la irradiación se empieza con la adquisición de datos con ayuda del espectrofotómetro UV. Para el caso de la cinética de decoloración se irradió primero la solución y después se adquirieron los datos de absorbancia de la misma manera que en el caso de la reacción de coloración.

Con los datos de absorbancia obtenidos, se calculó la concentración de la especie coloreada empleando la ecuación de Lambert-Beer y empleando el modelo cinético de primero orden, con lo que se calculó la constante cinética de fotodecoloración (k), la energía de activación y el tiempo de vida media de las especies en estado excitado.

Las constantes cinéticas de fotocoloración y fotodecoloración fueron calculadas a las cuatro diferentes temperaturas para los copolímeros de diferentes composiciones.

Tabla XLI. Constantes cinéticas de fotocoloración a diferentes temperaturas.

Identificación	Relación GMA:FC	Fracción mol de FC	K (seg⁻¹) 15°C	K (seg⁻¹) 25°C	K (seg⁻¹) 33°C	K (seg⁻¹) 40°C
1	85:15	0.1158	----	----	0.1815	----
2	75:25	0.2901	0.3227	----	0.3561	0.3289
3	65:35	0.3318	0.6793	0.1272	0.3610	0.3482
4	50:50	0.4269	0.4176	0.4354	0.2363	0.2326
5	35:65	0.7390	0.3126	0.2677	0.3594	0.0895
6	20:80	0.7643	----	0.2487	0.2803	0.3767

Al calcular las constantes cinéticas de velocidad, se observó que en la mayoría de las curvas de $\ln(C/C_0)$ vs tiempo, cumplen con un modelo cinético de primer orden. Este efecto muy probablemente se deba a que se tiene una solución diluida y a que los efectos que pueda tener el comonomero en la movilidad de la molécula pudieran verse disminuidos. De acuerdo a los datos mostrados en la tabla anterior, podemos observar que no hay un cambio apreciable en las velocidades cinéticas de coloración cuando se varía la relación del comonomero fotocromático, ya que efectos apreciables en las constantes cinéticas de velocidad pueden ser estimados cuando se presentan diferencias de 1 orden de magnitud.

Caso similar se observa cuando se tiene la constante cinética de decoloración, es decir no existe cambio apreciable entre las constantes cinéticas de velocidad con el cambio de concentración del comonomero fotocromático. Al observar las magnitudes de las constantes cinéticas de velocidad, se puede apreciar que las cinéticas de decoloración son menores que las de coloración, esto es debido a que se tienen diferentes mecanismos, ya que la cinética de decoloración se da por la vía térmica y su velocidad es mas lenta que cuando se compara a la de coloración.

Tabla XLII. Constantes cinéticas de fotodecoloración a diferentes temperaturas

Identificación	Relación GMA:FC	Fracción mol de FC	K (seg⁻¹) 15°C	K (seg⁻¹) 25°C	K (seg⁻¹) 33°C	K (seg⁻¹) 40°C
1	85:15	0.1158	0.02500	0.0713	0.0264	0.0815
2	75:25	0.2901	----	0.0292	0.0527	0.0908
3	65:35	0.3318	0.0211	0.0264	0.0609	0.0856
4	50:50	0.4269	0.0345	0.0303	0.0462	0.0773
5	35:65	0.7390	0.0100	0.0145	0.0385	0.0643
6	20:80	0.7643	0.0038	0.0014	0.0259	0.0440

Otro parámetro que puede ser calculado a partir de los valores de la constante cinética de coloración y decoloración y de la temperatura, es la energía de activación (E_a) en kilocalorías por mol. Es decir, la energía necesaria para romper el enlace espiro y generar la fotomerocianina, así como para la formación del ciclo espiro a partir de la fotomerocianina.

El valor de E_a puede conocerse empleando la teoría de Arrhenius en donde, se considera el efecto de la temperatura sobre las constantes de velocidad, graficando $\ln(K)$ vs el inverso de la temperatura absoluta ($1/T$). El valor de la pendiente de esta curva será la energía de activación y el intercepto el factor pre-exponencial. La gráfica se muestra en la siguiente figura. El valor obtenido de la pendiente de las gráficas se reporta en la Tabla XLIII.

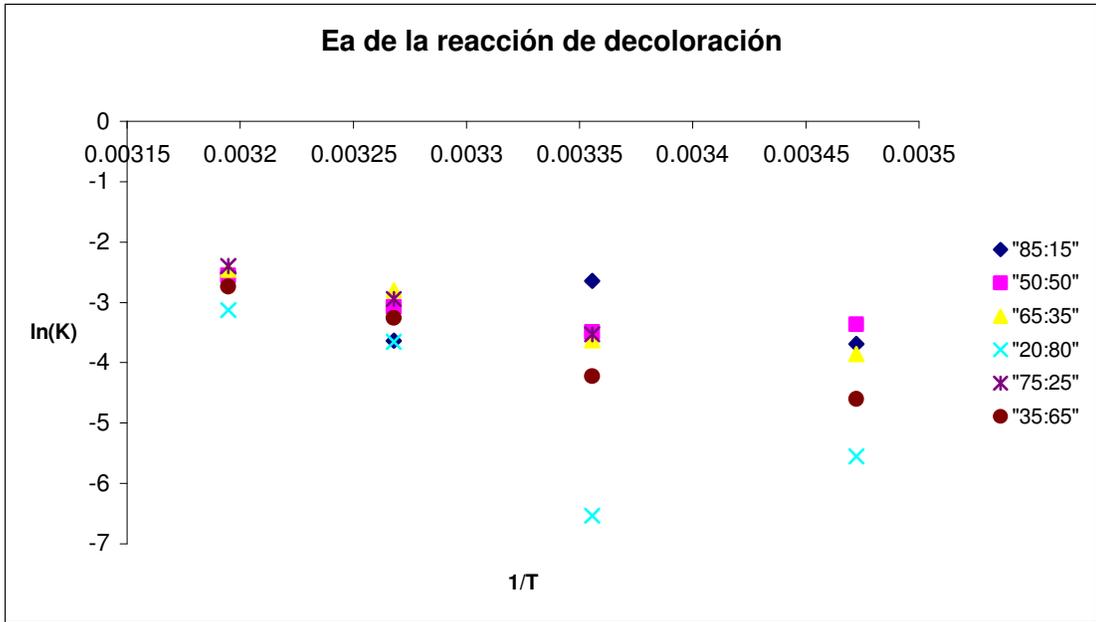


Figura 54. Cálculo de la energía de activación en Kcal/mol para los copolímeros PGMA-r-FC

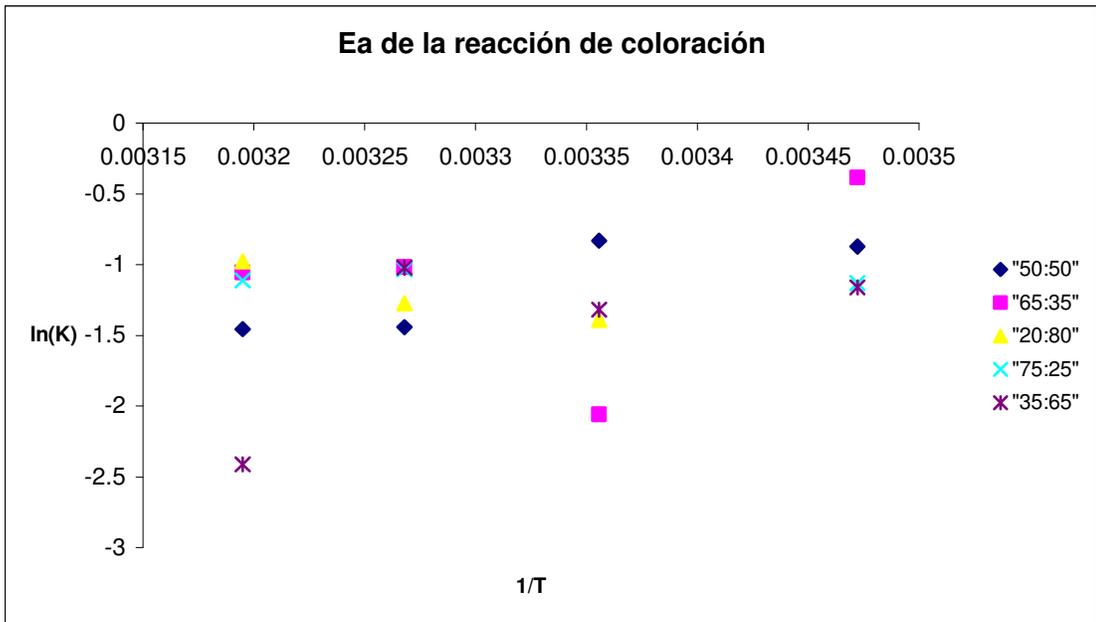


Figura 55. Cálculo de la energía de activación en Kcal/mol para los copolímeros PGMA-r-FC

Tabla XLIII. Energía de activación de las especies fotoactivas (decoloración)

Relación GMA:FC	Energía de activación (Kcal/mol)
85:15	-5,548
75:25	-13,966
65:35	-10,640
50:50	-5,731
35:65	-13,854
20:80	-20,729

Tabla XLIV. Energía de activación de las especies fotoactivas (coloración)

Relación GMA:FC	Energía de activación (Kcal/mol)
75:25	-3120.48
65:35	3,005
50:50	4,984
35:65	6,829
20:80	-5,050

Como se puede observar en la *Tablas XLIII y XLIV*, la diferencia entre los valores de la E_a para los diferentes valores de concentración de compuesto fotocromático no se observan cambios apreciables, recordemos que este proceso es netamente fotoquímico y la explicación que se pudiera ofrecer es que al encontrarse en solución no existen interacciones de la molécula fotocromática en su estado de transición con las cadenas poliméricas que las circundan. No alterando así su reacción de apertura anular.

Con respecto a los resultados de E_a mostrados en las tablas anteriores podemos observar que existe un menor valor en la energía de activación para la reacción de ciclación o definida de otra manera como reacción de decoloración térmica, ya que el proceso involucrado es netamente térmico, excluyendo el proceso fotoquímico. De igual manera no

se observan cambios apreciables o interacción entre el contenido de compuesto fotocromático con estos valores.

7.6. Polimerización fotoquímica monitoreada por espectroscopia infrarroja a tiempo real.

7.6.1. Síntesis del iniciador fotoquímico del tipo ariliodonio.

Como parte de los objetivos planteados, se continuó con la reacción de entrecruzamiento del grupo oxirano con ayuda de la reacción catiónica fotoinducida en la que se emplean iniciadores híbridos. Durante este proceso se “transforma” la energía de la radiación ultravioleta en energía química, esto se logra al tener un compuesto sensibilizador que capta la energía ultravioleta, el cual genera un tautómero que transfiere un hidrógeno a un iniciador híbrido que genera un superácido que es capaz de promover la reacción de apertura anular y por ende la reacción de polimerización catiónica.

Para ello se sintetizó una sal de ariliodonio misma que fue utilizada como fotoiniciador de la polimerización catiónica.

Este iniciador fue seleccionado debido a que su efectividad y estabilidad se encuentran plenamente comprobadas, principalmente cuando se emplea como contraión el hexafluoroantimonato.

Las sales de ariliodonio están reconocidas como iniciadores térmicos y fotoquímicos durante la polimerización catiónica de monómeros vinílicos y monómeros heterocíclicos. Dichas sales tienen la propiedad de poder reaccionar con monómeros epóxicos por medio de mecanismos conocidos como polimerización por apertura de anillo (de sus siglas en inglés *ring opening polymerization* ROP). En base a experimentos realizados anteriormente, se ha demostrado que estas sales son muy eficientes en presencia de radiación ultravioleta.

La sal de arilodionio empleada como iniciador fotoquímico, en este trabajo de investigación, tiene en su estructura un grupo alcóxido de más de 9 átomos de carbono. Esto le permite una buena solubilidad en disolventes orgánicos, en el compuesto fotoactivo y en el monómero seleccionado para las polimerizaciones.

La ruta de síntesis para la obtención del iniciador fotoquímico se muestra a continuación:

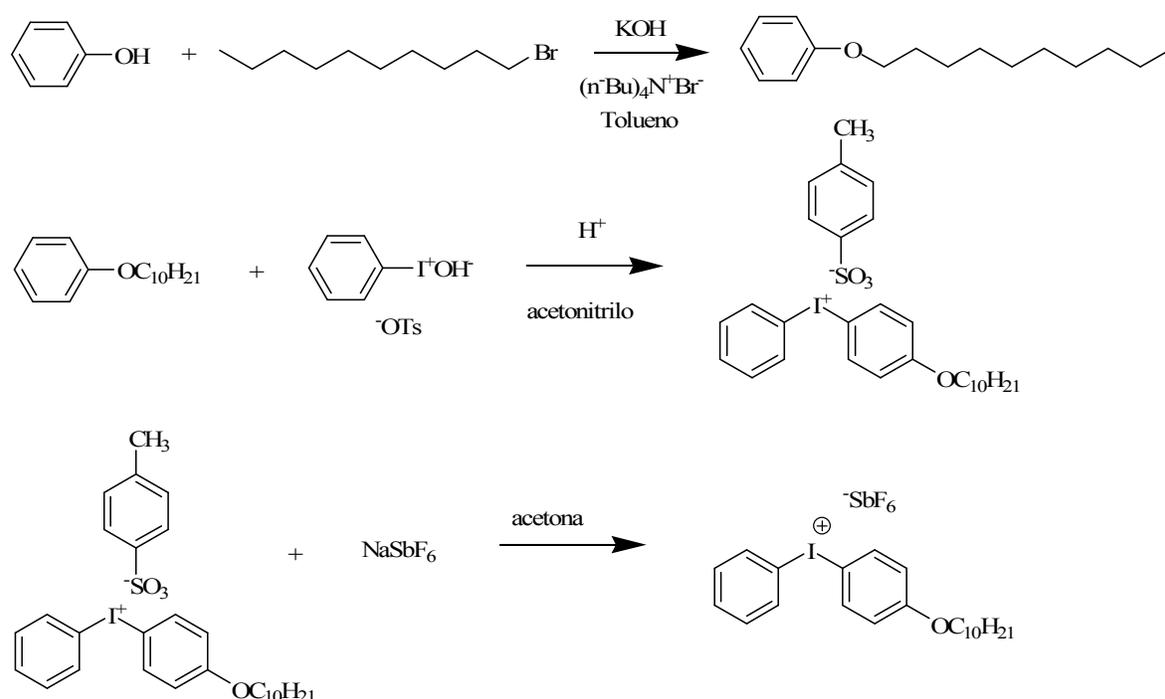


Figura 56. Síntesis del iniciador fotoquímico de arilodionio

Para la preparación de este iniciador fotoquímico se involucran varias reacciones. La primera de ellas es la reacción del fenol y el 1-bromodecano en presencia de bromuro de tetrabutilamonio e hidróxido de potasio acuoso, para obtener el n-decil-fenil-éter. Esta reacción sigue la ruta siguiente: en primer lugar el fenol reacciona con el hidróxido de potasio en fase acuosa y el fenolato de potasio obtenido se encuentra en la fase acuosa. Para lograr la reacción $\text{S}_\text{N}2$ con el bromo alcano es necesario emplear un catalizador de

transferencia de fase como los es el bromuro de tetrabutilamonio. El producto obtenido es soluble en Tolueno. El éter producto de esta etapa fue debidamente purificado y caracterizado antes de continuar con la siguiente etapa.

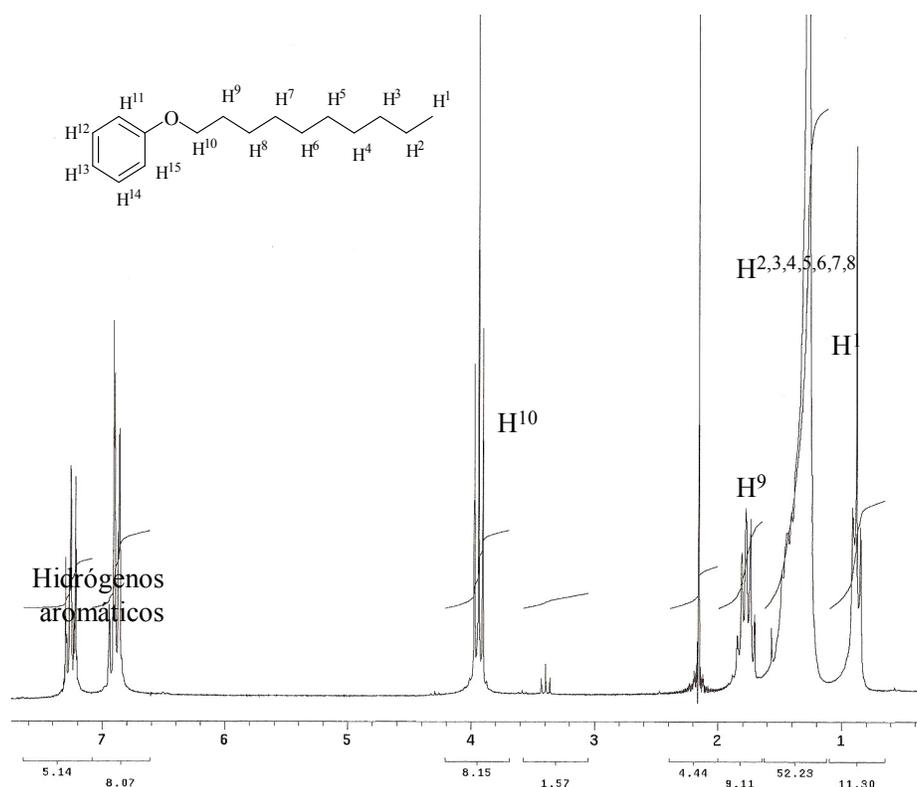


Figura 57. Espectro 1H RMN del n-decil-feniléter.

En el espectro de ¹H RMN se observa un triplete en 0.98 ppm correspondiente al metilo terminal, un multiplete en 1.20 ppm correspondiente a los 14 hidrógenos metilénicos, un multiplete en 1.80 ppm correspondiente a los 2 átomos de hidrógeno en posición β al oxígeno, un triplete en 3.98 ppm correspondiente a los 2 átomos de hidrógeno vecinos al oxígeno, un multiplete en 6.85 ppm correspondientes a los átomos de hidrógeno del anillo aromático en posición orto al oxígeno, por último se observa un multiplete en 7.13 ppm correspondiente a los 3 átomo de hidrógeno en las posiciones meta y para.

Una vez obtenido este producto se prosigue con la reacción de condensación entre el n-decilfenil éter y el hidroxí(tosiloxi)yodo-benceno obtenido comercialmente, en presencia de

ácido acético glacial y acetonitrilo. Como producto se obtuvo un sólido blanco perlescente, el cual fue también caracterizado, comprobándose por ^1H -RMN la presencia de las señales correspondientes a los grupos tosilato, es decir los protones aromáticos adicionales a los del éter utilizado como materia prima y los protones del metilo del tosilato. Luego, el producto se puso en contacto con el hexafluoroantimonato de sodio (NaSbF_6), en acetona, y se mantuvieron en agitación por espacio de una hora. De aquí se logró remover por filtración el tosilato de sodio y el producto permaneció disuelto en acetona. Para recuperar finalmente el fotoiniciador, fue necesario reducir el volumen del disolvente por destilación a aproximadamente un tercio del mismo y luego agregar hielo picado y agua destilada, para obtener un sólido blanco, identificado como hexafluoroantimonato de (4-deciloxifenil)fenilidonio. La caracterización de este producto obtenido se lleva a cabo por ^1H y ^{13}C RMN.

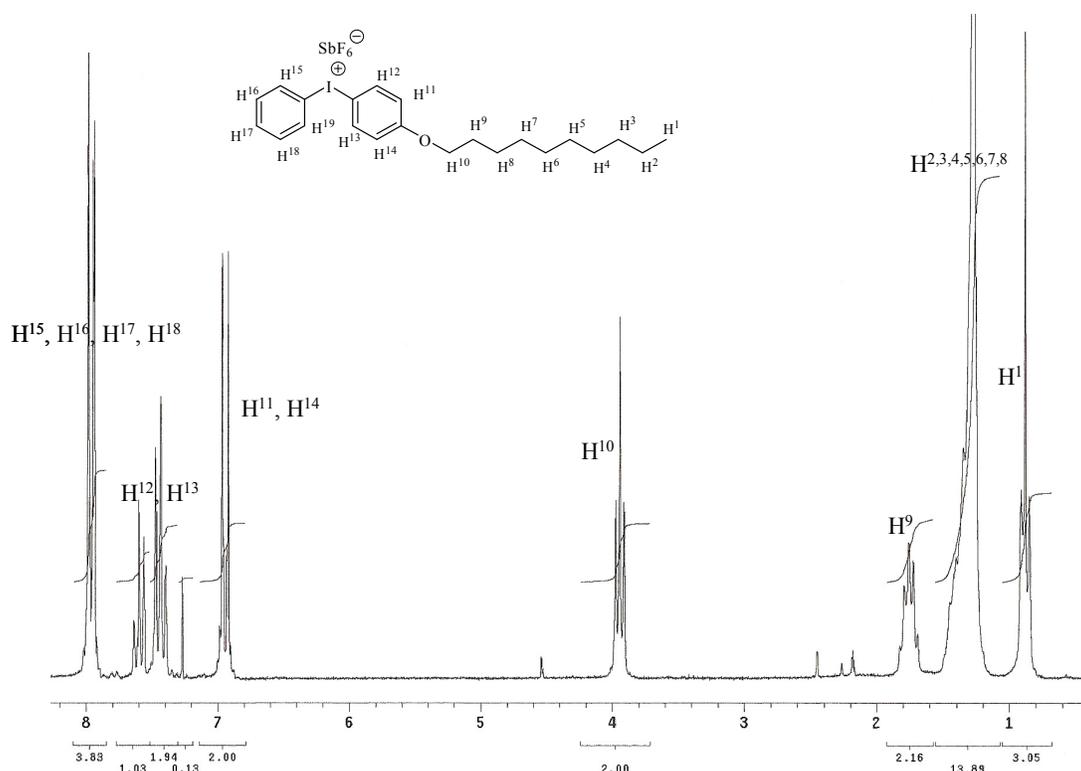


Figura 58. Espectro ^1H RMN del iniciador fotoquímico hexafluoroantimonato de (4-deciloxifenil)fenilidonio

En el espectro anterior se pueden observar las señales que confirman la presencia del iniciador fotoquímico hexafluoroantimonato de (4-deciloifenil)feniliodonio. Entre 0.9 y 1.9 ppm se observan los multipletes que corresponden a los protones pertenecientes a la cadena alifática del iniciador. En 3.95 ppm se observa un triplete que corresponde a los protones del metileno unido directamente al átomo de oxígeno del grupo deciloxi. Finalmente en la región de 6.95 a 8 ppm se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos del iniciador fotoquímico. Con estos datos se comprueba que la formación del iniciador fotoquímico fue exitosa.

7.6.2. Reacciones de apertura anular del copolímero Poli(GMA-r-FC)

Una vez sintetizado el iniciador se procedió a realizar las reacciones de entrecruzamiento de los copolímeros Poli(GMA-r-FC) empleando el iniciador híbrido sintetizado, empleando además, para monitorear el curso de la reacción de polimerización, la espectroscopia infrarroja a tiempo real. Mediante el empleo de esta técnica es posible irradiar la muestra con luz UV y al mismo tiempo tomar espectros infrarrojos en forma continúa.

Por FT-IR a tiempo real se evaluaron las muestras de los copolímeros obtenidos de las reacciones de reactividad, para conocer su comportamiento en relación al consumo del anillo oxiránico presente en el copolímero. Para el desarrollo de estos experimentos se empleó una fibra óptica con intensidad de 2.5 mW/cm^2 y se diseñó un experimento en el cual se adquirió un espectro por segundo durante 200 segundos.

Los experimentos se realizaron empleando el iniciador fotoquímico hexafluoroantimonato de (4-deciloifenil)feniliodonio. Como sensibilizador se empleó la benzofenona y como monómero el copolímero Poli(GMA-r-Fc).

En la siguiente tabla se muestran las relaciones empleadas para la realización de la reacción de apertura anular del copolímero Poli(GMA-r-Fc).

Tabla XLV. Relaciones empleadas para la reacción de apertura anular del copolímero Poli(GMA-r-Fc).

Experimento	Co-polímero	Benzofenona	Iniciador fotoquímico
1	100	1	1
2	100	2	1
3	100	3	1

Las polimerizaciones se efectuaron en solución, empleando cloroformo como disolvente. Una vez preparada la solución se procedió a colocar una pequeña muestra sobre una película de polipropileno (PP), la cual se adaptó al portamuestras del equipo Infrarrojo, tomándose como blanco el espectro de la película de PP.

La lámpara UV se orientó directamente al sitio en donde se encontraba la película de PP y la gota de la formulación preparada, para posteriormente hacer incidir el rayo IR y tomar espectros consecutivos. El tener presente una molécula la cual contenga muchos grupos funcionales provoca que algunas bandas se traslapen y no sea posible observarlas en su evolución claramente, por tal motivo se selecciono la banda en 745 cm^{-1} .

No se observo ningún cambio en la intensidad de las bandas del epóxido entre $840\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, lo que significa que no se llevo a cabo la reacción de apertura anular. Esto puede ser debido a:

- a) que el compuesto fotocromático capta un porcentaje de radiación, lo que impide que el sensibilizador actúe correctamente, por lo que la reacción de transferencia de energía se ve disminuida imposibilitando la reacción.
- b) que existe una cantidad residual de complejo de cobre presente en la muestra, lo que puede actuar como estabilizador de la luz ultravioleta al actuar como un dispersor rápido de la radiación (“quencher”).

Para comprobar la primer hipótesis se adiciono un cantidad importante (relación molar de 5:1) de benzofenona con respecto al iniciador, desafortunadamente se obtuvieron los mismos resultados, es decir una baja o nula reactividad del copolímero frente a la reacción de apertura anular.

Con respecto a la segunda hipótesis, podemos decir que los copolímeros obtenidos después de la primera purificación permanecían con una ligera tonalidad verde por lo que se decidió purificar nuevamente las muestras empleando el mismo procedimiento, sin embargo se observo que persiste la coloración verde y al volver a intentar la reacción de apertura anular, esta resultado ser nuevamente negativa.

VIII. CONCLUSIONES

Una vez concluida la parte experimental y habiendo discutido los resultados obtenidos durante este trabajo de investigación, y con el fin de cumplir con los objetivos planteados, se puede concluir lo siguiente:

Con respecto al proceso de síntesis:

- Se logró realizar con éxito la síntesis de la sal de bromo del 1-(2-hidroxi-etil)-2,3,3-trimetilindolenina, obteniéndose dicha sal con un alto rendimiento. Esta sal pudo ser esterificada exitosamente empleando cloruro de metacrililo como agente alquilante.
- Se logró obtener con éxito el monómero fotoactivo 1'-[2-(metacriloxi)etil]-6-nitro-3',3'-dimetil-espiro-[2H-1]-benzopiran-2-2'-indolina con un 45.86 % de rendimiento, logrando identificar este producto por RMN de ^1H y ^{13}C . Una vez obtenido este producto se prosiguió con la reacción de co-polimerización con el Metacrilato de Glicidilo.

Con respecto al proceso de polimerización

- Se logró encontrar las mejores condiciones para la homopolimerización del GMA empleando Metil-etil-cetona como disolvente, HMTETA como ligando, 2-metil-2-bromo-propionato de etilo como iniciador a temperatura de 50°C.
- Se logró determinar la mejor relación LIGANDO:INICIADOR para la homopolimerización del GMA, obteniendo como resultado que con la relación 1.5:1 se obtiene un mejor control en el peso molecular.
- Se logró realizar con éxito la copolimerización del GMA y el 1'-[2-(metacriloxi)etil]-6-nitro-3',3'-dimetil-espiro-[2H-1]-benzopiran-2-2'-indolina, bajo condiciones ATRP. Esta reacción resultó exitosa, lográndose comprobar la presencia de los dos comonómeros mediante el análisis por GPC empleando el detector Ultravioleta.

Con respecto a la determinación de las relaciones de reactividad

- Se lograron determinar las relaciones de reactividad para el 1'-(2-metacriloxietil)-6-nitro-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopiran-2,2'-indolenina y el Metacrilato de Glicidilo, empleando los métodos de Kelen-Tüdös normal y Kelen-Tüdös extendido. El valor de las relaciones de reactividad, empleando el método Kelen-Tüdös normal para el monómero fotocromático es de 1.43 (1) y para el GMA (2) el valor es de 0.664, mientras que haciendo uso del método Kelen-Tüdös extendido, se encontró que la relación de reactividad del monómero fotocromático es 0.985 y para el metacrilato de glicidilo de 0.596.
- Ambos modelos evaluados (KTN y KTE) presentan un comportamiento lineal, lo que indica la validez de los datos.
- Los resultados obtenidos de las relaciones de reactividad muestran, en ambos casos, una mayor velocidad de polimerización del monómero fotocromático con respecto al Metacrilato de Glicidilo, por lo que podemos decir que a etapas tempranas de polimerización el copolímero tendrá un ligero exceso del comonómero fotocromático.

Con respecto a la evaluación de los copolímeros por espectroscopia ultravioleta

- Se lograron determinar las cinéticas de coloración y decoloración de los copolímeros obtenidos de las relaciones de reactividad.
- En cuanto a las Energías de activación obtenidas, se puede concluir que se obtienen valores de E_a menores para las reacciones de decoloración térmica.

Con respecto a la reacción de apertura anular.

- Se logro sintetizar con éxito el compuesto n-decil-fenil-eter, el cual serviría para la formación del iniciador fotoquímico.

-
- Se logró obtener con éxito el iniciador fotoquímico hexafluoroantimonato de (4-deciloxifenil)fenilidonio. Este producto logró obtenerse con un rendimiento del 60.95 %.
 - No se logró realizar las reacciones de entrecruzamiento del copolímero Poli(GMA-r-Fc), mediante luz UV. Se cree que esto es debido a la presencia de cobre en el copolímero o a que el compuesto fotocromático capta cierta radiación UV por lo que la energía se ve disminuida imposibilitando la reacción.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. A. Davies, *Young Lighters of the Year 2002*, The application and Control of Chromogenic Switchable Glazing, March, **2002**.
- [2]. V. Truong, P. Arhrit, G. Bader, F. E. Girouard, *Fabrication and Testing of a Monolithic Solid-State Electrochromic Device from Smart Window Application*, Department of Natural Resources Canada, Ottawa, Ontario, Septiembre **1994**.
- [3]. C. B. Mc Ardie, *Applied Photochromic Polymer Systems*, Ed. Chapman and Hall, New York, **1992**.
- [4]. Such, K; Stevens, J. R. *The Synthesis and Development of a Polymer Electrolyte Film for use in Electrochromic (smart) window Technology*; Department of Natural resources Canada, Ottawa Ontario **1995**.
- [5]. Judeinstein, P; Livag, J. *SPIE Sol-gel optics*, **1990**, vol 1328, p 344.
- [6]. J. C. Crano, R. J. Giglielmetti, *Organic Photocromic and Thermochromic Compounds*, **1999**, Vol 2, Plenum Press, New York and London.
- [7]. F. Stellacci, C. Bertarelli, F. Toscano, M. Gallazzi, G. Zotti, G. Zerbi, *Advanced Materials*, **1999**, 11, 292.
- [8]. R. Exelby, R. Grinter, *Chem Rev*, **1964**, 247.
- [9]. D. Gaude, M. Le Baccon, R. Guglielmetti, R. Gutron, *Bull. de la Soc. Chim. De France*, **1979**, 480.
- [10]. H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromic Molecules and Systems*, Elsevier, 1^a Ed, **1990**, 314.
- [11]. Krongauz, V; Zeilchonok; Buchholz, F; Ratner, J. U .S. *Patent 5*, 905, 148, Mayo **1999**.
- [12]. R. Ledezma, L. E. Elizalde, Raúl G. López, “Síntesis de Monómeros Espirobenzopiránicos y su copolimerización con monómeros acrílicos”. *Simposium Latinoamericano de Polímeros*, **2004**, 11-16 de Julio, Valencia España.
- [13]. L. E. Elizalde, M. Flores, R. Ledesma, “Photocromic Polymers”, *XII Internacional Materials Research Congress*. México **2003**.
- [14]. L. E. Elizalde; R. Ledesma; R. López, *Synthetic Communications* **2005**.

-
- [15]. L. E. Elizalde, G. De los Santos, B. Castro, A. E. García, D. I. Banda, *Revista de la Sociedad Química de México*, **2004**, 48, 332.
- [16]. G. De los Santos; L. E. Elizalde; R. Acosta; A. E. García; D. I. Medellín. *XXIX Congreso Mexicano de Química*, Mérida, Yucatán, 3-7 Octubre.
- [17]. *Photochromism Molecules and Systems*, Heinz Dürr y Henry Bouas Lurent, Elsevier.
- [18]. C. B. McArdle; *Applied Photochromic Polymer Systems*; Edit. Chapman & Hall, **1992**, 31-80.
- [19]. P. Allegrini; V. Malatesta; *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **1994**, 246, 25.
- [20]. Organic Photocromic and Thermochromic Compunds, Volume 1, John C. Crano and Robert J. Guglielmetti, Plenum Press New York and London, **1998**.
- [21]. K. Namba and S. Susuki, Normal and reverse photochromism of 1-(β -carboxyethyl)-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro[indoline-2,2'-2H-benzopyran] in water-dioxane, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 4, 1323-1324, **1975**.
- [22]. J. C. Crano, C. N. Welch, B. VanGemert, D. Knowles, and B. Anderson, Photocromic organic compounds un polymer matrices, in: Photochemistry and Polymeric Systems (J. M. Kelly, C. B. McArdle, and M. J. de F. Maunder, eds), pp 179-193, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1993**.
- [23]. Sawamoto, M; Kato, M; Kamigaito, M; Higashimura, T. *Macromolecules*, **1995**, 28, 1721.
- [24]. Matyjaszewski, K; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc*, **1995**, 117, 5614.
- [25]. Baily, W. J.; Ni, Z.; W, S.-R. *Macromolecules*, **1982**, 15, 711.
- [26]. Davis, K.; Matyjaszewski, K. *J. Am Chem Soc*, **1995**, 117, 5614.
- [27]. B. Boutevin, *J. Polym. Sci;Part A: Polym Chem*. 38, 3235, **2000**.
- [28]. C. H. Bamford, in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen, S. L. Aggarwal, and S. Russo, eds., Pergamon, Oxford, **1989**, p. 123.
- [29]. J. Qiu y K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc*. 117, 5614, **1995**.
- [30]. K. Matyjaszewski y J. S. Wang, WO 9630421; U.S. Patente, 5, 763, 548, **1998**.
- [31]. T. E. Patten y K. Matyjaszewski, *Acc. Chem. Res*, 32, 895, **1999**.
- [32]. Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszski, K. *Macromolecules*, **1994**, 27, 638-644.
- [33]. Matyjaszewski, K. *J Phys Org Chem*, **1995**, 8, 197-207.
- [34]. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1995**, 28, 7901-7910.

-
- [35]. K. Davis, H.-J. Paik, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 32, 1767, **1999**.
- [36]. K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp*, 111, 47, **1996**.
- [37]. M. Buback, ACS Symp. Ser, 768, 39, **2000**.
- [38]. K. Davis, J. O'Malley, H.-J. Paik, and K. Matyjaszewski, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem)*. 38 (1), 687, **1997**.
- [39]. K. Matyjaszewski y J. Xia, *Chem. Rev*, 101, 2921, **2001**.
- [40]. J. S. Wang y K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 28, 7572, **1995**.
- [41]. C. Y. Pan y X.-D. Lou, *Macromol. Chem. Phys*, 201, 1115, **2000**.
- [42]. K. Matyjaszewski, T. E. Patten, y J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 674, **1997**.
- [43]. V. Percec, B. Barboiu, *Macromolecules*, 28, 7970, **1995**.
- [44]. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules*, 30, 8161, **1997**.
- [45]. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 33, 6746, **2000**.
- [46]. J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 30, 7697, **1997**.
- [47]. K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H.-J. Paik, S. G. Gaynor, *Macromolecules*, 30, 6398, **1997**.
- [48]. K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H.-J. Paik, D. A. Shipp, *Macromolecules*, 32, 6431, **1999**.
- [49]. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, 28, 1721, **1995**.
- [50]. D. M. Haddleton, C. B. Jasieczek, M. J. Hannon, A. J. Shooter, *Macromolecules*, 30, 2190, **1997**.
- [51]. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 31, 6756, **1998**.
- [52]. J. Louie, R. H. Grubbs, *Chem. Común.*, 1479, **2000**.
- [53]. G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules*, 31, 542, **1998**.
- [54]. T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 30, 2216, **1997**.
- [55]. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Tetrahedron*, 3, 15445, **1997**.
- [55a]. E.J. Ashford, V. Naldi, R.O'Dell, N.C.Billingham, S.P Armes, *Chem. Común.* 1285, **1999**.

-
- [56]. P. F. Camareño, J. L. De la Fuente, E. Madruga, M. Fernández-García, *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 2221, **2004**.
- [57]. <http://www.dow.com/acrylic/function/gmafunc.html>
- [58]. R. Krishnan, K. S. V. Srinivasan, *Macromolecules*, 36, 1769, **2003**.
- [59]. F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594-1601, **1944**.
- [60]. P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C* 4(2), 281, **1970**.
- [61]. F. M. Lewis, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1533, **1948**.
- [62]. V. Jaccks, *Makromol Chem*, 161, 161, **1972**.
- [63]. F. Tüdös, T. Kelen, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 16(7), 1283, 1981.
- [64]. O'Discoll, K. F., Dionisio, J. M., *Journal of Polymer Science: Polymer Letter Edition*, **1979**, 17, 701.
- [65]. K. Demireli, M. Coskun, E. Kaya, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, 5964, **2004**.
- [66]. F. Ziaee, M. Nekoomanesh, *Polymer*, 39, 1, 203, **1998**.
- [67]. S. G. Ross, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, 32, 8331, **1999**.
- [68]. J. V. Crivello, Sangermano, *J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed.*; 39, 343, **2001**.
- [69]. J. V. Crivello, K. D. Jo.; *J. Polym. Sci.: Part A: Pol. Chem.*, 31, 8, 2143, **1993**.
- [70]. J. C. Dalton, D. S. Weiss: *Org. Photochem*, 2, 1, **1969**.
- [71]. D. B. Yang.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.*, 31, 199, **1996**.
- [72]. R. M Silverstein, G. C. Bassler, R. C. Morrill; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5^a Edición, Edit. John Wiley and Sons, **1991**.
- [73]. M. Flores; Preparación de materiales fotosensibles por medio de polimerización radicalica por transferencia de átomo; Tesis de Licenciatura, FCQ, UA de C, **2004**.
- [74]. K. Matyjaszewski, J. Xia. *Polymer Handbook. Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization*.
- [75]. G. de los Santos, L. E. Elizalde, B. Castro, A. E. García y D. I. Medellín, *Rev. Soc. Quím. Méx*, 48, 332-337, **2004**.
- [76]. PL Caliber GPC/SEC Software Copyright. Polymer Laboratories Ltd, **1992-1997**.
- [77]. K. Matyjaszewski, K. Davis, T. Patten, M. Wei. *Tetrahedron* 53, 15321, **1997**.

-
- [78]. K Matyjaszewski; S, Cocca; C. H. Jasieczek. *Macromolecular Chemistry and Phisicas*, 198, 4001, **2003**.
- [79]. Cornel Hagiopol, *Copolymerization Toward a Systematic Approach*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, **1999**.
- [80]. Mayo, F.R, Lewis, F.M. *Journal of the American Chemical Society*, 66, 1595, **1944**.
- [81]. Finemann, M. Ross, S. *Journal of Polymer Science (A)*, 2, 1687, **1964**.
- [82]. Mao, r. Huglin, M.B. *Polymer*, 34, 1709, **1993**.