

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL PERÚ**

Escuela de Posgrado



**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS TELEQUÉLICOS
A PARTIR DE 2-ETIL-2- OXAZOLINA Y 2-METOXICARBONILETIL-2-
OXAZOLINA**

Tesis para obtener el grado académico de Maestra en Química
que presenta:

Hellyn Gudiel Honores

Asesor:

Dr. Juan Carlos Rueda Sánchez

Lima, 2025

Informe de Similitud

Yo, JUAN CARLOS RUEDA SANCHEZ, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor(a) de la tesis/el trabajo de investigación titulado

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIMEROS TELEQUELICOS A PARTIR DE 2-ETIL-2-OXAZOLINA Y 2-METOXICARBONILETILQ-OXAZOLINA, del/de la autor(a) / de los(as) autores(as)

HELLYN GUDIEL HONORES, de constancia de lo siguiente:


El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 22%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software Turnitin el 15-JULIO2025.

He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.

Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha:

LIMA, 17 DE JULIO DEL 2025.

Apellidos y nombres del asesor: RUEDA SANCHEZ, JUAN CARLOS	
DNI: 08948955	 Firma
ORCO. https://orcid.org/0000-0001-8567-321x	

*Dedico esta tesis a la memoria de Pablo Gudiel
mi padre, a quien hace 20 años le debía este logro.*



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios, por brindarme fortaleza y guiarme en cada etapa de este proceso académico y personal. A mi familia, por su compañía y por estar siempre presentes con su apoyo incondicional.

A mi asesor, el Profesor Dr. Juan Carlos Rueda Sánchez, por su orientación y apoyo durante la ejecución y redacción de esta tesis.

Agradezco al Dr. Hartmut Komber del Instituto Leibniz de Investigación de Polímeros de Dresden, Alemania (IPF), por su colaboración en la caracterización de polímeros mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear, a la Química Petra Treppe por la caracterización de los telequéricos mediante cromatografía de permeación en gel. Hago extensivo mi agradecimiento a la profesora Dra. Brigitte Voit, directora del IPF, por participar de la investigación conjunta.

Finalmente, agradezco a mis compañeros y profesores de la maestría cuyos comentarios y muestras de apoyo me ayudaron a mantener la perseverancia durante el proceso académico.

RESUMEN

La presente tesis trata de la síntesis y caracterización de nuevos polímeros telequéricos bifuncionales, preparados a partir de los monómeros 2-etil-2-oxazolina y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina mediante polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP), utilizando como iniciador 1,4-*trans*-dibromobuteno (DBB). Esta investigación responde al interés por el diseño de nuevos materiales poliméricos funcionalizados, para diferentes aplicaciones tecnológicas y biomédicas.

La propuesta se basa en el tipo de polimerización de las 2-oxazolinas. La polimerización catiónica “viva” por apertura de anillo (CROP), la cual permite controlar la longitud de la cadena del polímero telequérico formado, y su funcionalización. La metodología para la realización de esta investigación consistió en la síntesis de dos tipos de telequéricos con grupos funcionales terminales. El primer tipo incluyó grupos xantato, y el segundo grupos vinilo. Ambos tipos de polímeros se usaron como precursores en la síntesis de polímeros cíclicos e hidrogeles, respectivamente.

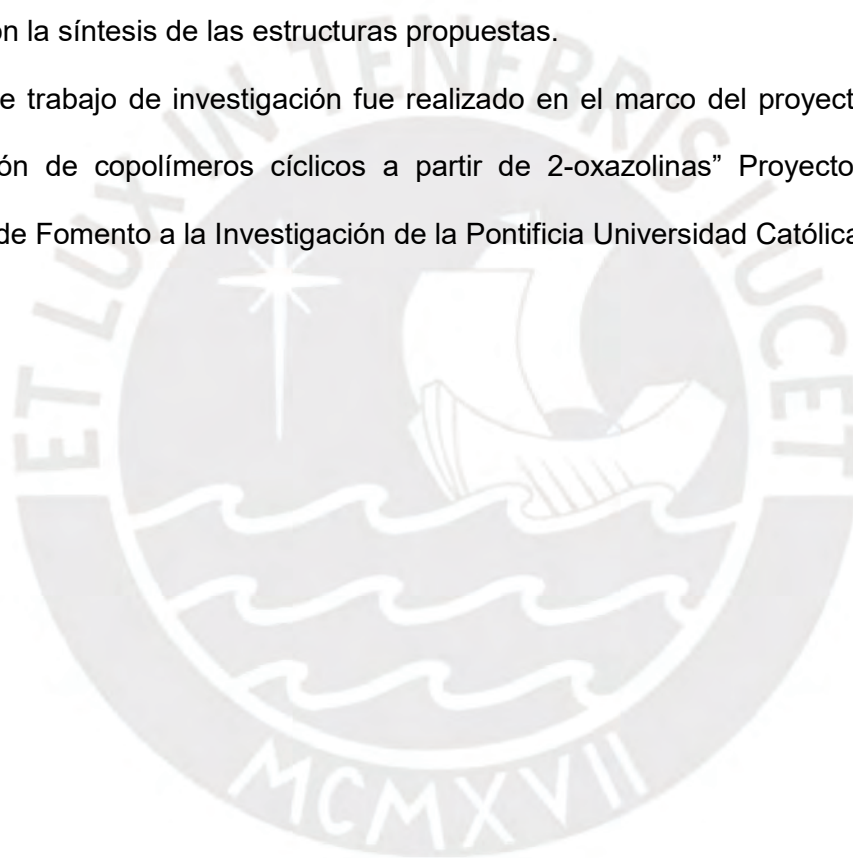
Los telequéricos obtenidos fueron caracterizados estructuralmente mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN) y espectroscopia infrarroja (FTIR). Asimismo, se estudió la ciclación de los telequéricos funcionalizados con etil xantato, obteniéndose polímeros cíclicos y probablemente dímeros poliméricos, que presentaron enlaces disulfuro, después de un proceso de aminólisis y oxidación del grupo etil xantato.

En el caso del segundo grupo de telequéricos con grupos terminales vinilo, se obtuvieron estos mediante la polimerización de las 2-oxazolinas utilizando un agente terminador, el cual contendría grupo vinilo. Para esto se elaboró previamente el agente terminador 4-vinilbencilpiperazina. Los telequéricos obtenidos fueron copolimerizados vía polimerización por radicales libres con N-Isopropilacrilamida (NIPAAm) para la

elaboración de hidrogeles no iónicos. Este grupo de telequéricos fue analizado a nivel estructural mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN), y los hidrogeles producidos se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR). Posteriormente se llevó a cabo la hidrólisis de los grupos éster presentes en estos hidrogeles obteniéndose hidrogeles funcionalizados con grupos ácido carboxílico. A continuación, se evaluaron las propiedades de hinchamiento en medio acuoso, tanto en hidrogeles hidrolizados como en su forma sin hidrolizar.

Los resultados de la caracterización para ambos grupos de telequéricos obtenidos, confirmaron la síntesis de las estructuras propuestas.

El presente trabajo de investigación fue realizado en el marco del proyecto CAP-2021 “Elaboración de copolímeros cíclicos a partir de 2-oxazolininas” Proyecto -795 de la Dirección de Fomento a la Investigación de la Pontificia Universidad Católica del Perú.



INDICE

Resumen	I
Índice	III
Índice de Esquemas	VIII
Índice de Tablas	X
Índice de Figuras	XI
Lista de abreviaturas	XIV
Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Objetivos	2
2.1. Objetivo general	2
2.2. Objetivos específicos	2
Capítulo 3: Marco teórico	3
3.1. Las 2-Oxazolinas	3
3.2. Polimerización de 2-Oxazolinas.....	4
3.3. Etapas de la polimerización de 2-Oxazolinas	5
3.3.1. Iniciación.....	5
3.3.1.1. Mecanismo de reacción iónico.....	7
3.3.1.2. Mecanismo de reacción covalente.....	8
3.3.2. Propagación.....	9
3.3.2.1 Reacciones de transferencia de cadena.....	13
3.3.3. Terminación	15
3.4. Propiedades y aplicaciones de las 2-polioxazolinas.....	16
3.5. Polímeros telequéricos.....	18

3.6.	Polímeros telequéricos lineales formados a partir de 2-oxazolinas.....	19
3.6.1.	Polímeros telequéricos formados a partir de 2-polioxazolinas terminados en etil xantato de potasio.....	20
3.6.1.1	Xantatos.....	20
3.6.1.2	Estabilidad de los xantatos.....	20
3.6.1.3	Polimerización de telequéricos de 2- polioxazolinas terminados en etil xantato	22
3.6.2.	Polímero telequéricos formados a partir de 2-polioxazolinas terminados en grupo vinilo.....	26
3.6.2.1	Grupo terminador 4-vinilbencilpiperazina (4-VBP)	26
3.6.2.2	Polimerización de telequéricos de 2-polioxazolinas terminados en grupo vinilo	27
3.7.	Hidrogeles.....	28
3.7.1	Clasificación de hidrogeles según su carga.....	29
3.7.2	Propiedades de hidrogeles	29
3.7.3	Síntesis de hidrogeles mediante polimerización por radicales libres	30
3.7.4	Hidrólisis de hidrogeles	32
 Capítulo 4: Parte experimental		
4.1	Equipos	33
4.2	Reactivos	34
4.3	Procedimiento Experimental	36
4.3.1	Purificación del iniciador <i>trans</i> -1,4-dibromo-2-buteno (DBB)	36
4.3.2	Purificación del monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa).....	37
4.3.3	Síntesis del monómero 2-metoxycarboniletíl-2- oxazolina (Esterosa).....	38
4.3.3.1	Síntesis del intermediario	38

4.3.3.2 Síntesis del 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)....	39
4.3.4 Purificación del etil xantato de potasio y determinación de la solubilidad del xantato en acetonitrilo.....	40
4.3.4.1 Medición del coeficiente de extinción del etil xantato de potasio purificado.....	41
4.3.5 Determinación del tiempo de reacción para obtener el 100% de conversión en la polimerización de 2-etil 2-oxazolina (Etoxa) y 2- metoxicarboniletil-2oxazolina (Esteroxa).....	41
4.3.6 Síntesis de polímeros telequéricos con grupos terminales etil xantato	42
4.3.6.1 Síntesis del polímero telequérico P11.....	42
4.3.6.2 Ciclación de polímeros telequéricos con grupos terminales etil xantato.....	44
4.3.6.3 Hidrólisis del polímero cíclico P11 S-S.....	45
4.3.7 Síntesis de polímeros telequéricos con grupos terminales vinilo... ..	46
4.3.7.1 Síntesis del terminador 4-vinilbencilpiperazina	46
4.3.7.2 Síntesis de polímeros telequéricos con grupos terminales vinilo.....	47
4.3.8 Síntesis de hidrogeles a partir de telequéricos con grupos terminales vinilo	48
4.3.9 Hidrólisis de hidrogeles	49
4.3.10 Pruebas comparativas de absorción de agua para hidrogeles.....	49

Capítulo 5: Resultados y discusión

5.1. Iniciador <i>trans</i> -1,4-dibromo-2-buteno (DBB).....	50
5.2. Síntesis y purificación del monómero 2-metoxicarboniletil – 2 - oxazolina (Esteroxa)	52

5.3. Purificación del etil xantato de potasio.....	53
5.4. Determinación del tiempo de reacción para obtener el 100% de conversión en la polimerización de 2-etil 2-oxazolina (Etoxa) y 2- metoxycarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa).....	58
5.5. Síntesis y caracterización de telequéricos terminados en etil xantato....	61
5.6. Ciclación de telequéricos terminados etil xantato	73
5.7. Hidrólisis de polímeros cíclicos.....	80
5.8. Síntesis de polímeros telequéricos con grupos terminales vinilo	83
5.8.1. Síntesis y caracterización del terminador 4–vinilbencilpiperazina...	83
5.8.2. Síntesis y caracterización de telequéricos con grupos terminales vinilo.....	85
5.9. Síntesis de hidrogeles a partir de telequéricos con grupo terminal vinilo.	91
5.10. Hidrólisis de hidrogeles HG P30 y HG P31.....	96
Capítulo 6: Conclusiones.....	99
Capítulo 7: Recomendaciones.....	101
Bibliografía	102
Anexos	
Anexo I Propiedades de las sustancias utilizadas en esta tesis	106
Anexo II Determinación del coeficiente de extinción del etil xantato de potasio en solución acuosa.....	107
Anexo III Cálculo de los rendimientos experimentales en la síntesis de los polímeros 10A, 10B, 10C	108

Anexo IV	Grado de polimerización teórico para los telequéricos con grupo terminal xantato.....	110
Anexo V	Telequéricos con grupos terminales etil xantato. Cálculo del grado de polimerización y el porcentaje molar de cada monómero a partir de sus espectros ¹ H-RMN.....	113
Anexo VI	Cálculo del grado de polimerización teórico para los telequéricos con grupo terminal vinilo	118
Anexo VII	Telequéricos con grupo terminal vinilo. Cálculo del grado de polimerización y porcentaje molar de monómeros a partir de sus espectros ¹ H-RMN.....	121
Anexo VIII	Espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	125
Anexo IX	Medición del grado de absorción de agua en hidrogeles sintetizados a partir de telequéricos con grupos terminales vinilo.....	129
Anexo X	Fotografías de experimentos obtenidas en el desarrollo de la presente tesis	130

INDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Polimerización catiónica por apertura de anillo de 2-oxazolinas	4
Esquema 2.	Etapas de iniciación de la polimerización catiónica por apertura del anillo (CROP)	6
Esquema 3.	Equilibrio entre las especies catiónica y covalente.	7
Esquema 4.	Mecanismo iónico de polimerización de las 2-oxazolinas	8
Esquema 5.	Mecanismo covalente de polimerización de las 2-oxazolinas	9
Esquema 6.	Mecanismo de propagación para las 2-oxazolinas con presencia de las especies iónica y covalente	10
Esquema 7.	Mecanismo de transferencia de cadena para 2-alkil-2-oxazolinas	14
Esquema 8.	Mecanismo de generación de cadenas acopladas que podrían ocurrir durante la polimerización de 2-oxazolinas	15
Esquema 9.	Mecanismo de terminación de polimerización catiónica por apertura de anillo de 2-oxazolinas	16
Esquema 10.	Reacciones del xantato de potasio en medio ácido	21
Esquema 11.	Formación de polímero ramificado a partir de 2-etil-2-oxazolinas	23
Esquema 12.	Formación de polímero cíclico de partir de 2-oxazolinas	25
Esquema 13.	Síntesis del terminador 4-vinilbencilpiperazina	27
Esquema 14.	Síntesis del bis-macromonómero de poli (2-metil-2 oxazolina)	28
Esquema 15.	Mecanismo de la formación de hidrogeles a partir de N-isopropilacrilamida	31
Esquema 16.	Síntesis de la 2-metoxycarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)	53

Esquema 17. Reacción de polimerización de los telequéricos P10 A, P10 B y P10 C	59
Esquema 18. Mecanismo de polimerización de telequéricos terminados en etil xantato	63
Esquema 19. Mecanismo de ciclación para telequéricos terminados en etil xantato	74
Esquema 20. Hidrólisis del polímero cíclico P11 S-S	81
Esquema 21. Síntesis del terminador 4-vinilbencilpiperazina	83
Esquema 22. Mecanismo de polimerización de la síntesis de telequéricos con grupo terminal vinilo.	86
Esquema 23. Síntesis de hidrogeles a partir de telequéricos con grupo terminal vinilo y de N-isopropilacrilamida	93

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Clasificación de iniciadores usados en la polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP) de las 2- oxazolinas.	6
Tabla 2.	Tipos de mecanismo de polimerización de acuerdo a la nucleofilicidad del monómero y del contraión del iniciador.	11
Tabla 3.	Comparación de coeficientes de extinción entre el etil xantato de potasio comercial y el purificado.	56
Tabla 4.	Resultados experimentales de la síntesis de telequéricos con grupo terminal etil xantato	68
Tabla 5.	Resultados de los pesos moleculares obtenidos del análisis mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) para los telequéricos P11 y P12	70
Tabla 6.	Síntesis de telequéricos con grupo terminal vinilo	90
Tabla 7.	Síntesis de hidrogeles a partir de telequéricos con grupo terminal vinilo.	92
Tabla 8.	Resultados comparativos de la capacidad de absorción de agua para los hidrogeles hidrolizados y sin hidrolizar.	97
Tabla 9.	Propiedades de las sustancias utilizadas en esta tesis.	106
Tabla 10.	Rendimientos obtenidos para polímeros 10A,10B, 10C.	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Clasificación de oxazolinas (R: sustituyente)	3
Figura 2.	Formas resonantes del catión oxazolínico	6
Figura 3.	Comparación de la nucleofilicidad de algunos monómeros y contraiones	12
Figura 4.	Monómeros de 2-oxazolinas con diferentes sustituyentes en la posición 2 reactivos a la transferencia de cadena	15
Figura 5.	Polímeros obtenidos a partir de las reacciones de telequéricos	19
Figura 6.	Etil xantato de potasio	20
Figura 7.	Espectro ^1H -RMN (en CDCl_3) del <i>trans</i> -1,4-dibromo-2-buteno (DBB)	51
Figura 8.	Espectro FTIR del <i>trans</i> -1,4-dibromo-2-buteno (DBB)	51
Figura 9.	Espectro UV/vis del etil xantato de potasio comercial marca Sigma- Aldrich.	54
Figura 10.	Espectro UV/vis del etil xantato de potasio purificado.	55
Figura 11.	Espectro ^1H -RMN del etil xantato de potasio purificado en CDCl_3 a 25°C	57
Figura 12.	Espectro FTIR del etil xantato de potasio purificado	57
Figura 13.	Progreso de la polimerización de las 2-oxazolinas (Etoxa y Esteroxa) en el tiempo de reacción	60
Figura 14.	Espectro ^1H -RMN del telequérico P10 A en CDCl_3 a 25°C	61
Figura 15.	Espectro ^1H -RMN del telequérico P11 en CDCl_3 a 25°C	64
Figura 16.	Espectro ^{13}C -RMN del telequérico P11 en CDCl_3 a 25°C	64
Figura 17.	Espectro FTIR del telequérico P11	65
Figura 18.	Espectro ^1H -RMN del telequérico P13 en CDCl_3 a 25°C	66

Figura 19.	Espectro FTIR del telequérico P13	67
Figura 20.	Cromatograma de permeación en gel para los telequericos P11 y P12	72
Figura 21.	Formación de dímeros	75
Figura 22.	Espectro ^1H -RMN del telequérico P12 en CDCl_3 a 25°C	76
Figura 23.	Espectro ^1H -RMN del polímero P12 S-S en CDCl_3 a 25°C	76
Figura 24.	Secuencia de espectros ^1H -RMN en función del tiempo de la reacción entre el telequérico P12 con n- butilamina, desde las 0 horas hasta las 14 horas con un 98 % de reacción completada.	78
Figura 25.	Secuencia de espectros ^1H -RMN que muestra el incremento de la formación de enlaces disulfuro durante la reacción de ciclación del telequérico P12 que fue realizada en el tubo de RMN. Los colores corresponden a la Figura 24 donde, por ejemplo, la línea azul representa a la reacción en un tiempo de 2 horas, y la línea de color negro a la reacción después de 14 horas.	79
Figura 26.	Espectro ^{13}C -RMN de la formación del polímero de P12 S-H	80
Figura 27.	Espectro ^1H -RMN del polímero P11 S-S en CDCl_3 a 25°C	82
Figura 28.	Espectro ^1H -RMN del polímero P11 S-H en CDCl_3 a 25°C	82
Figura 29.	Espectro ^1H -RMN del terminador 4-vinilbencilpiperazina en CDCl_3 a 25°C	84
Figura 30.	Espectro FTIR del terminador 4-vinilbencilpiperazina	85
Figura 31.	Espectro ^1H -RMN del telequérico P30 en CDCl_3 a 25°C	87
Figura 32.	Espectro ^1H -RMN del telequérico P31 en CDCl_3 a 25°C	88
Figura 33.	Espectro FTIR del telequérico P30	89
Figura 34.	Espectro FTIR del telequérico P31	89

Figura 35.	Hidrogel con telequéricos terminados en 4-vinilbencilpiperazina como entrecruzadores de cadenas poliméricas.	94
Figura 36.	Espectro FTIR del hidrogel HG P30	95
Figura 37.	Espectro FTIR del hidrogel HG P31	95
Figura 38.	Espectro FTIR del hidrogel HG P30H	98
Figura 39.	Espectro FTIR del hidrogel HG P31H	98
Figura 40.	Espectro ^1H -RMN del monómero 2-etil-2-oxazolina en CDCl_3 a 25°C	125
Figura 41.	Espectro ^1H -RMN del monómero 2-metoxycarboniletil-2-oxazolina en CDCl_3 a 25°C	125
Figura 42.	Espectro ^1H -RMN del telequérico P10B en CDCl_3 a 25°C	126
Figura 43.	Espectro ^1H -RMN del telequérico P10C en CDCl_3 a 25°C	126
Figura 44.	Espectro FTIR del monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa)	127
Figura 45.	Espectro FTIR del monómero 2- metoxycarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)	127
Figura 46.	Espectro FTIR del telequérico P12	128

LISTA DE ABREVIATURAS

CROP:	Polimerización catiónica por apertura de anillo
DBB:	<i>Trans</i> -1,4-dibromo-2-buteno
Esteroxa:	2-Metoxicarboniletil-2-oxazolina
Etoxa:	2-Etil-2-oxazolina
FTIR:	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
GPC:	Cromatografía de permeación en gel
GP:	Grado de polimerización
KPS:	Persulfato de potasio
MBIS:	N', N'- metilenbisacrilamida
NIPAAm:	N- Isopropilacrilamida
TEMED:	N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina
THF:	Tetrahidrofurano
UV-vis:	Ultravioleta-visible
¹ H-RMN:	Resonancia Magnética Nuclear de protón
¹³ C-RMN:	Resonancia Magnética Nuclear de carbono

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los polímeros telequéricos en la actualidad han sido objeto de estudio debido a su versatilidad para producir una variedad de polímeros con diversas aplicaciones, sobre todo en el área de biomateriales. Los polímeros telequéricos presentan funciones químicas en los extremos de la cadena polimérica, tales como ácidos carboxílicos, aminas, grupos vinilo, entre otros, que les permiten formar diversas estructuras como polímeros cíclicos, hidrogeles, polímeros ramificados, entre otros similares.

De especial atención son los polímeros telequéricos sintetizados a partir de las 2-oxazolininas las cuales presentan una polimerización catiónica “viva” por apertura de anillo. Este proceso polimérico se caracteriza por la ausencia de reacciones secundarias como la transferencia de cadena o terminación anticipada; por tanto, permite controlar el número de meros presentes en la polimerización y el rango de pesos moleculares presentes en las cadenas poliméricas resultantes.

Asimismo, las 2-polioxazolininas muestran similitudes con estructuras como lípidos, péptidos y lipopolisacáridos que, en conjunto con su tipo de polimerización, los hace compuestos viables para aplicaciones en biomateriales y en el campo de la biomedicina.

En este contexto la obtención de polímeros telequéricos sintetizados a partir de las 2-oxazolininas constituye la posibilidad de diseñar una estructura polimérica con el tamaño y funcionalización definidos para utilizar en aplicaciones específicas; Por lo tanto, esta investigación tiene como finalidad la obtención y caracterización de dos tipos de polímeros telequéricos a partir de 2- etil-2-oxazolina y 2-metoxicarboniletíl-2-oxazolina, el primer tipo de telequérico se funcionalizó con grupos terminales xantato, mientras el segundo con grupos terminales vinilo. Ambos grupos de telequéricos se prepararon mediante polimerización catiónica “viva” por apertura de anillo, y posteriormente fueron utilizados como punto de partida en la síntesis de polímeros cíclicos e hidrogeles no iónicos, respectivamente.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

- Desarrollar y analizar estructuralmente 2 tipos de polímeros telequéricos a partir de 2-etil-2-oxazolina y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina, empleando la técnica de polimerización catiónica por apertura de anillo, con dos grupos funcionales diferentes como terminadores: el etil xantato y grupo vinilo.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar polímeros telequéricos utilizando etil xantato de potasio como terminador, a partir de 2-etil-2-oxazolina y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina.
- Sintetizar y caracterizar polímeros cíclicos a partir de los telequéricos funcionalizados con etil xantato.
- Sintetizar y caracterizar el terminador 4-vinilbencilpiperazina.
- Sintetizar y caracterizar polímeros telequéricos a partir de 2-etil-2-oxazolina y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina, funcionalizados con grupos vinilo, utilizando como terminador 4-vinilbencilpiperzina.
- Sintetizar y caracterizar hidrogeles a partir de telequéricos terminados en grupos vinilo.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 Las 2-oxazolininas.

Las oxazolininas constituyen compuestos heterocíclicos no aromáticos, que presentan un anillo de cinco miembros y contienen un doble enlace. La clasificación de las oxazolininas esta en función de la ubicación de este doble enlace en el anillo, como se muestra en la Figura 1.

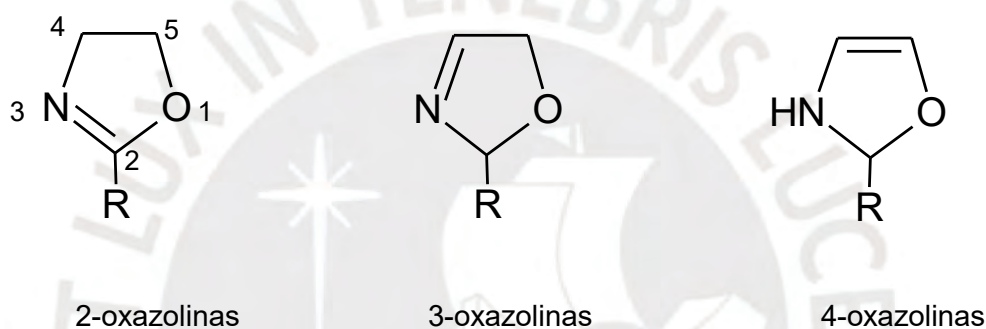


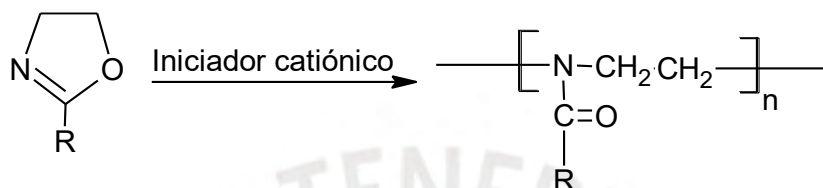
Figura 1. Clasificación de oxazolininas (R: sustituyente)

Debido a su estructura, el anillo oxazolinínico puede ser utilizado en la síntesis de diversos compuestos aplicables en distintas áreas¹. La estructura más común es de la 2-oxazolinina, donde el par libre presente en el nitrógeno le otorga un carácter nucleofílico, permitiendo su interacción con electrófilos, como los haluros de alquilo, para formar compuestos cuaternarios¹. Además, los carbonos en las posiciones 4 y 5 del anillo oxazolinínico pueden participar en reacciones con grupos nucleofílicos permitiendo la formación de compuestos de interés para esta investigación.

Por otro lado, las oxazolininas pueden presentar diferente reactividad y un carácter hidrofílico o hidrofóbico, dependiendo de la naturaleza del sustituyente R presente en el anillo².

3.2 Polimerización de 2-Oxazolinas

Se realiza a través de la polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP), que está impulsada por la isomerización del endo imino éter dando lugar a una amida terciaria estable². Otro factor que influye en la polimerización es la inestabilidad estructural presente en el anillo oxazolinico. Sin embargo, algunos autores opinan que su contribución es mínima o inexistente². La polimerización se indica en el Esquema 1.



Esquema 1. Polimerización catiónica por apertura de anillo de 2-oxazolinas

La polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP) se considera una polimerización de carácter "vivo" ya que las cadenas poliméricas resultantes van creciendo en forma controlada³ sin presentar reacciones de terminación espontánea.

La primera etapa de la polimerización requiere la presencia de un iniciador catiónico que empiece la reacción. La siguiente fase es la propagación en la cual los monómeros se añaden a los extremos en crecimiento de la cadena, en este tipo de polimerización el extremo de la cadena polimérica puede mantenerse activo indefinidamente², si no existe la presencia de un nucleófilo o agente de terminación que finalice la polimerización. Esto permite controlar tanto el tamaño del polímero como la dispersión del peso molecular².

Una de las principales cualidades de la polimerización "viva" es la uniformidad en el tamaño de las cadenas poliméricas producidas, lo que implica un peso molecular semejante entre ellas⁵ y, en consecuencia, la obtención de una curva de distribución de pesos moleculares con un rango estrecho de valores lo que se considera como una distribución homogénea⁵.

Esta característica de la polimerización catiónica “viva” se debe a una iniciación rápida y paralela para todas las cadenas poliméricas², y a una velocidad de propagación constante que continúa hasta que el monómero se consume por completo ^{2,4}.

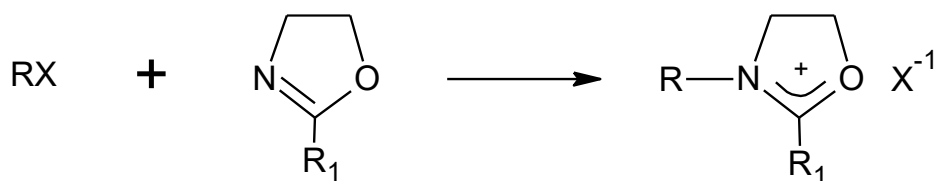
Asimismo, la ocurrencia mínima de reacciones no deseadas, como transferencia de cadena, interferencias o terminación anticipada, limita la formación de nuevos tipos de cadenas poliméricas conteniendo diferente número de monómeros². Esta característica permite mantener una distribución de pesos moleculares uniforme, evitando el ensanchamiento del gráfico de dispersión de pesos moleculares⁵, contribuyendo a que la polimerización catiónica por apertura de anillo para las 2-oxazolininas sea altamente controlada, y adecuada para la síntesis de materiales con propiedades específicas y predecibles.

Sumado a ello, Verbraeken et al.² afirmaron que las condiciones para mantener el carácter “vivo” de este tipo de polimerización están en relación directa con la pureza de los reactantes y el solvente². La presencia de humedad en el sistema puede favorecer a reacciones de transferencia de cadena o inducir a la terminación, como en el caso del agua que puede actuar como nucleófilo³ y reaccionar con las especies catiónicas formadas durante la iniciación, produciendo la terminación anticipada de la polimerización⁵.

3.3.-Etapas de la polimerización de 2-Oxazolininas

3.3.1 Iniciación.

Se produce a través del ataque nucleofílico del par electrónico libre del nitrógeno de la oxazolinina sobre el iniciador, produciendo el catión oxazolínico, empezando así la polimerización⁵. El catión producido es contrarrestado por la carga del contraión del iniciador; como se indica en el Esquema 2.



Esquema 2. Etapa de iniciación de la polimerización catiónica por apertura del anillo (CROP)

Este catión oxazolinico presenta varias formas resonantes de acuerdo a la Figura 2

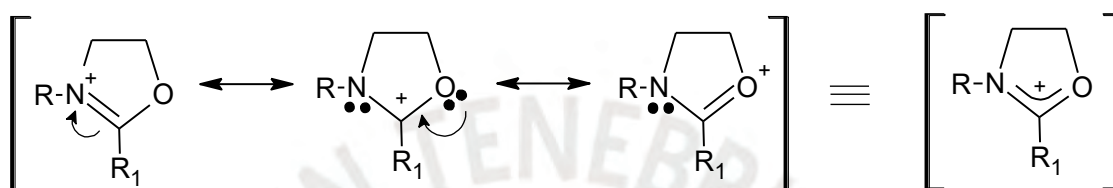


Figura 2. Formas resonantes del catión oxazolinico²

Los iniciadores más comúnmente usados para la polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP) de las 2-oxazolininas, pueden agruparse por tipos como se observa en la Tabla 1.

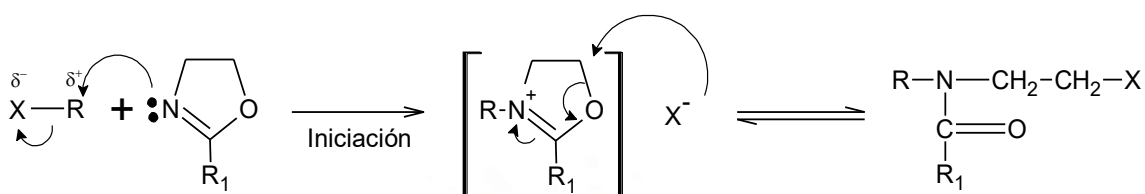
Tabla 1.

Clasificación de iniciadores usados en la polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP) de las 2-oxazolininas⁷.

INICIADORES CATIONICOS DE LAS 2- OXAZOLINAS
Ácidos de Lewis: AlCl_3 , SbF_5 , BF_3 , TiCl_4 .
Arilos halogenados: PhCH_2Br , MeI , PhCH_2Cl .
Ésteres sulfato: $(\text{MeO})_2\text{SO}_2$
Ésteres sulfonatos: MeOTs MeOTf
Bifuncionales: $\text{XCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{X}$

Donde: Me: Metilo, Ph: Fenilo, X= Cl, Br, I, ^-OTs : anión tosilato, ^-OTf : anión triflato

Independientemente del tipo, todos los iniciadores mencionados producen un catión oxazolínico activo capaz de propagar la polimerización. No obstante, se forma paralelamente una especie covalente, que se enlazaría al contraíón del iniciador. Ambas especies coexisten en equilibrio como se presenta en el Esquema 3, dando lugar a dos posibles mecanismos de polimerización: uno iónico y otro covalente.



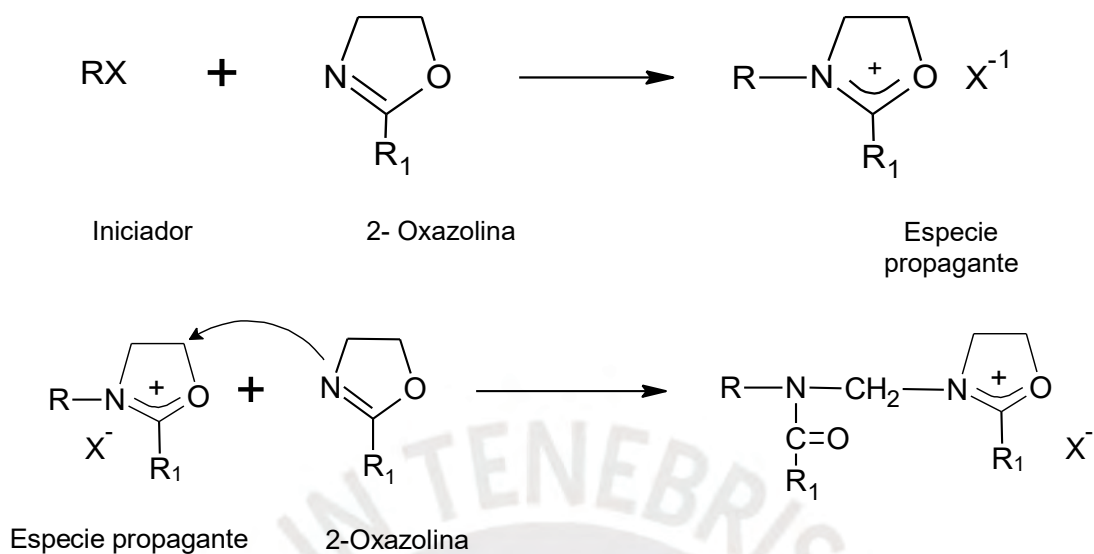
Esquema 3. Equilibrio entre las especies catiónica y covalente.

Por lo tanto, la prevalencia de uno u otro mecanismo depende del balance de la reactividad nucleofílica del monómero y la del contraíón del iniciador, la polaridad del solvente empleado y la temperatura de reacción. Estos factores determinan si el mecanismo de polimerización será iónico o covalente. Según lo expuesto por Verbraeken, el mecanismo iónico favorece una velocidad de polimerización significativamente mayor².

El mecanismo iónico prevalecerá cuando la reactividad nucleofílica del monómero sea mayor a la del contraíón, mientras que el mecanismo covalente predominará cuando la reactividad nucleofílica del contraíón sea mayor a la del monómero.

3.3.1.1 Mecanismo de reacción iónico

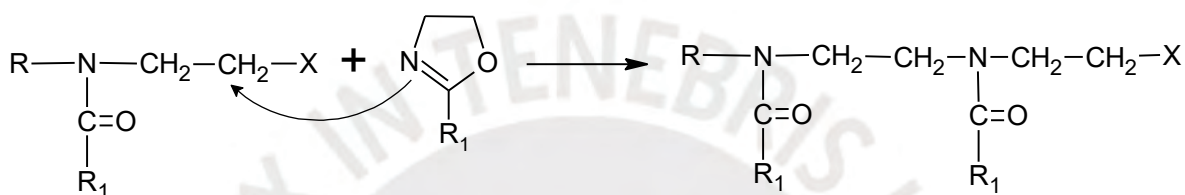
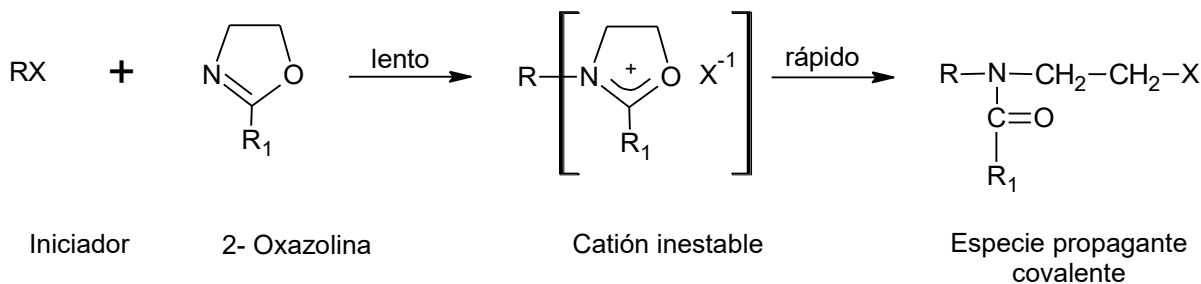
En este tipo de mecanismo se ve favorecido cuando el monómero 2-oxazolina presenta mayor reactividad nucleofílica que el contraíón X^{-1} del iniciador RX , y conlleva a la formación del catión oxazolínico². Este catión cargado positivamente es contrarrestado por la carga del contraíón X^{-1} como se observa en el Esquema 4. Los iniciadores más comúnmente empleados para producir este mecanismo son aquellos que contienen aniones triflato (TfO^{-}), tosilato (TsO^{-}), yoduro (I^{-}), o bromuro (Br^{-}).



Esquema 4. Mecanismo iónico de polimerización de las 2-oxazolinias

3.3.1.2 Mecanismo de reacción covalente.

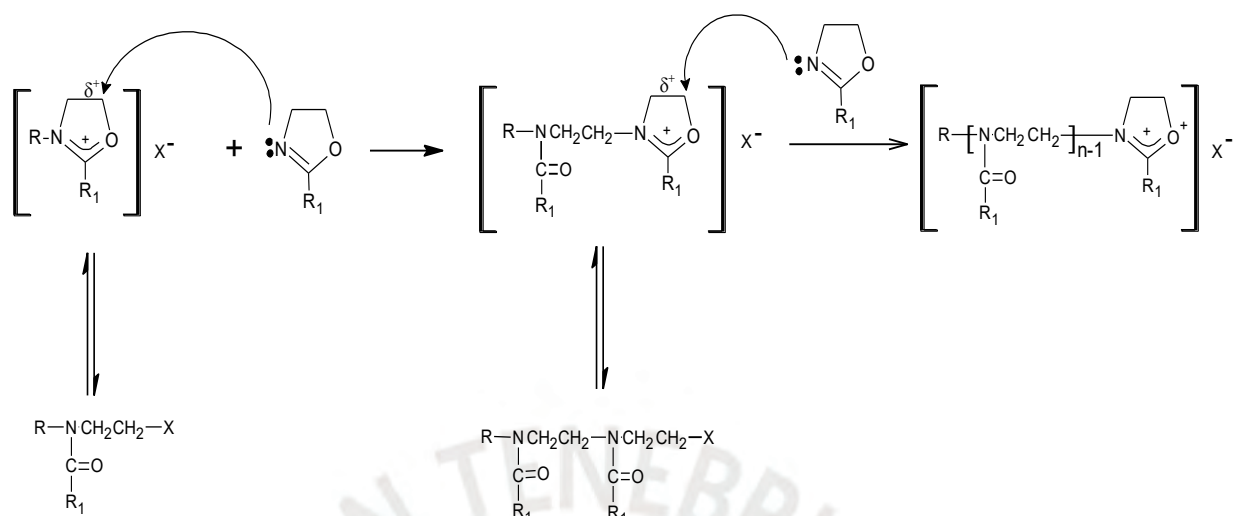
Este mecanismo conduce a la formación de una especie covalente debido a la mayor nucleofilicidad del contraión X^{-1} del iniciador RX en comparación con la nucleofilicidad del monómero 2-oxazolina. En este caso, el contraión ataca el anillo del catión oxazolínico inestable, produciendo su apertura y posteriormente la formación de una especie covalente² (Esquema 5). Entre los iniciadores más usados que favorecen este tipo de mecanismo están el clorometilostireno y aquellos que presentan aniones cloruro (Cl^-).



Esquema 5. Mecanismo covalente de polimerización de las 2-oxazolinias

3.3.2 Propagación

La propagación es el paso siguiente a la iniciación y es el que define la velocidad de la polimerización. Este paso involucra 2 etapas. La primera es la adición del segundo monómero a la especie propagante recién iniciada. Este paso es lento y determinante en la velocidad del proceso². La segunda etapa es el crecimiento continuo de la cadena polimérica tras la incorporación del segundo monómero, donde la velocidad de polimerización se incrementa significativamente. Esto se debe a la presencia de mayor concentración de especies catiónicas propagantes que presentan interacciones intramoleculares ion-dipolo entre el oxígeno del grupo amida y el nitrógeno del catión oxazolínico². Estas interacciones contribuyen al desplazamiento del equilibrio hacia la especie catiónica activa, reduciendo la presencia de la especie covalente. De esta forma se mantiene mayor tiempo presente al catión oxazolínico, facilitando así la incorporación continua de nuevos monómeros², tal como se presenta en el Esquema 6.



Esquema 6. Mecanismo de propagación para las 2-oxazolininas con presencia de las especies iónica y covalente.

El desplazamiento del equilibrio entre las formas propagante catiónica y covalente está influenciado por varios aspectos, como el tipo de contraión del iniciador, la naturaleza del monómero y la polaridad del solvente que participa en la polimerización.

En este contexto, Fijten et al.⁶ estudiaron la influencia del iniciador utilizando compuestos bencílicos con diferentes grupos salientes Cl^- , Br^- , I^- y TsO^- , determinando que a medida que disminuye la basicidad del contraión ($\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{TsO}^-$), se favorece la estabilidad del catión oxazolínico activo, que influencia el aumento de la velocidad de polimerización⁶. Esto fue confirmado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN), donde se detectó mayor proporción de cationes oxazolínicos en sistemas con grupos salientes más débiles⁶ como el TsO^- .





El tipo de monómero también influye en la velocidad de polimerización, dependiendo del sustituyente R unido al anillo oxazolínico. Cuando R es un grupo donador de electrones como un grupo alquilo, ocurre un incremento de densidad

electrónica del anillo aumentando la estabilidad del catión oxazolínico. Esto conlleva al aumento de la velocidad de polimerización. En cambio, cuando el sustituyente R en las 2-oxazolininas es un grupo electrofílico como el grupo fenilo, el cual reduce la densidad electrónica del anillo y hace menos estable el catión oxazolínico, da lugar a la disminución de la velocidad de polimerización².

En la Tabla 2 se presenta la tendencia nucleofílica de algunas 2-oxazolininas, que se incrementa de abajo hacia arriba, contrastada con la nucleofilicidad del contraion del iniciador que aumenta de derecha a izquierda. Así mismo se sugiere el tipo de mecanismo que tendría lugar durante la polimerización en función de estos factores².

Tabla 2.

Tipos de mecanismos de polimerización de acuerdo a la nucleofilicidad del monómero y del contraion del iniciador^{2,7}.

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	TsO ⁻	NsO ⁻	TfO ⁻
	Covalente	Iónico	Iónico	Iónico	Iónico	Iónico
	Covalente	Iónico y Covalente	Iónico y Covalente	Iónico	Iónico	Iónico
	Covalente	Covalente	Iónico y Covalente	Iónico	Iónico	Iónico
	-	Covalente	Iónico y Covalente	Iónico	Iónico	Iónico

Donde:

Ph: Fenilo, TsO⁻ : anión tosilato, NsO⁻ : anión nosilato, TfO⁻ : anión triflato

Considerando la naturaleza de la especie propagante en la polimerización de las 2-oxazolinas, Aoi⁷ clasificó algunos monómeros y contraiones en orden de nucleofilicidad⁷, como se ve en la Figura 3.

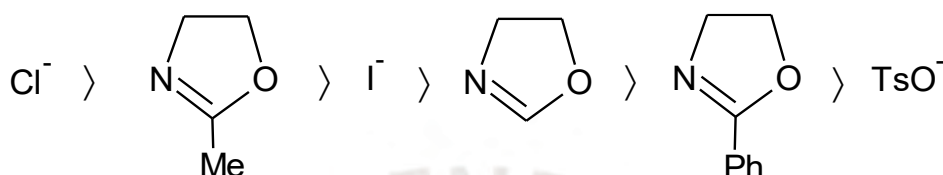


Figura 3. Comparación de la nucleofilicidad de algunos monómeros y contraiones⁷

Donde Ph: grupo fenil, Me: grupo metil, TsO⁻: anión tosilato

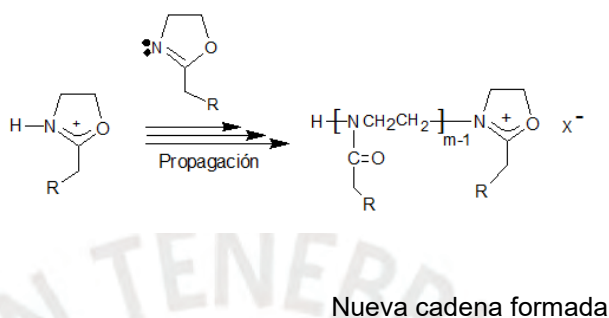
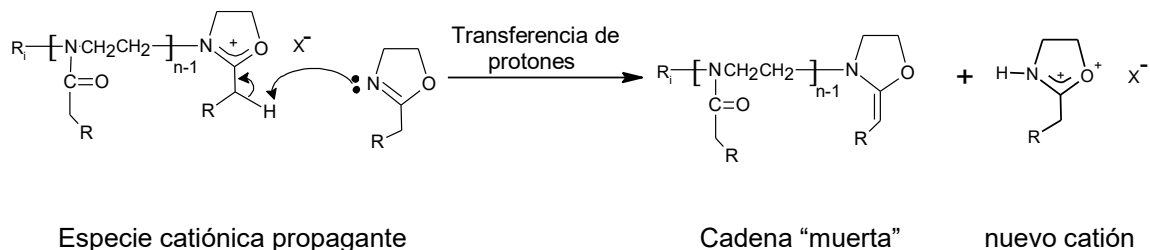
Otro aspecto que también influye en la velocidad de polimerización es la polaridad de los solventes. Glassner et al.⁵ estudiaron la polimerización de tres tipos de 2-oxazolinas (2- metil oxazolina, 2- etil-oxazolina y 2- fenil-oxazolina), determinando la influencia de la polaridad del solvente a través del uso de sulfolano, dimetilacetamida (DMA) y acetonitrilo, utilizando tosilato de metilo como iniciador. El análisis de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (¹H RMN) reveló una mayor presencia de especies catiónicas propagantes en las terminaciones de las cadenas poliméricas cuando se utilizó un solvente polar como el sulfolano, en comparación con dimetilacetamida (DMA) y acetonitrilo⁵. Esto se atribuyó a la formación de pares iónicos entre el catión oxazolínico y el contraión del iniciador, que generan mayor tensión en el anillo oxazolínico, propiciando el mecanismo iónico y aumentando la velocidad de reacción. En cambio, en el caso del acetonitrilo, los cationes oxazolínicos existirían como iones libres, permitiéndoles mantener el equilibrio con la especie covalente, lo que reducía la velocidad de la propagación².

3.3.2.1 Reacciones de transferencia de cadena

En una polimerización catiónica ideal por apertura de anillo de las polioxazolininas (CROP), no se espera que ocurran reacciones de transferencia de cadena. Sin embargo, existe una pequeña proporción de este tipo de reacciones presentes durante la polimerización de las 2-polioxazolininas.

Litt et al.⁹ observaron una disminución en la viscosidad relativa de las polioxazolininas después de la polimerización completa, lo cual fue atribuido a las reacciones de transferencia de cadena que tuvieron lugar cuando se polimerizaron ciertos tipos de 2-alkil oxazolininas. Estas reacciones lograron disminuir el tamaño promedio de las cadenas poliméricas. Sin embargo, este tipo de reacciones ocurren con menor velocidad que la propagación polimérica, permitiendo cierto control en la estructura del polímero. Además, en este estudio los autores determinaron que relaciones monómero/iniciador (M/I) mayores o iguales a 300 incrementan la probabilidad de que ocurran las reacciones de transferencia de cadena o terminación⁹.

La reacción de transferencia de cadena en la polimerización catiónica por apertura de anillo de las 2-oxazolininas se produce cuando un protón del catión oxazolínico propagante es retirado por el nitrógeno del monómero entrante. Este proceso conlleva a la formación de una cadena polimérica no reactiva ("muerta"). De esta forma cambia la parte final de la cadena de una imina ($N=C-R$) a una enamina ($N-C=C-R$). Al mismo tiempo, se forma un nuevo catión oxazolínico que podría empezar una nueva cadena polimérica². Como se muestra en el Esquema 7.



Esquema 7. Mecanismo de transferencia de cadena para 2-alkil-2-oxazolinias

La facilidad para retirar el protón ácido en el catión oxazolinico propagante depende del sustituyente R presente en la ubicación 2 del anillo oxazolinico. En algunos casos, un impedimento estérico asociado a grupos de gran volumen podría evitar la salida de este protón e influir en la eficiencia de las reacciones de transferencia de cadena^{5,7}. En la Figura 4, se muestra una secuencia relativa de reactividad de algunos monómeros de 2-oxazolinias frente a la transferencia de cadena. El protón ácido es aquel que está unido al carbono en posición alfa del metileno adyacente al anillo oxazolinico.

A mayor tamaño del grupo R el protón ácido tendrá menor facilidad para ser retirado del monómero debido al mayor impedimento estérico, como en el caso de los grupos 2-etilo, 2-propilo y 2-isobutilo. Sin embargo, grupos pequeños como el 2-metilo ceden fácilmente su protón, mientras que los grupos fenilo y acetoximetilo activan al grupo metileno haciendo el protón más ácido, aumentando la probabilidad de reacciones de transferencia de cadena².

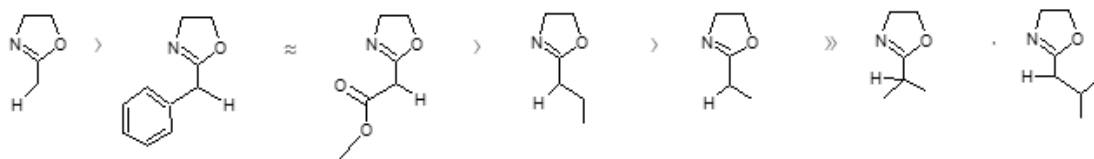
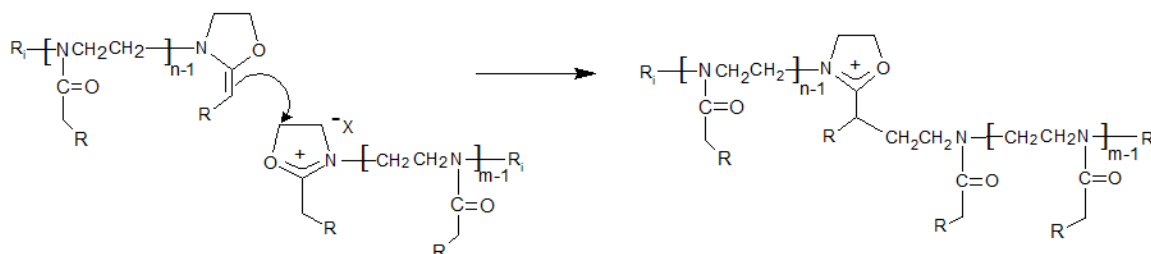


Figura 4. Monómeros de 2-oxazolinas con diferentes sustituyentes en la posición 2 reactivos a la transferencia de cadena

La cadena polimérica “muerta” presenta una enamina al final de la cadena, que podría actuar como nucleófilo y unirse a otras cadenas poliméricas con cationes propagantes, generando acoplamiento de cadenas o también puntos de ramificación. Este proceso es conocido como repolimerización. Aunque la reactividad de este tipo de cadenas es baja, estas reacciones podrían ocurrir a alta temperatura^{2,7}, como se muestra en el Esquema 8



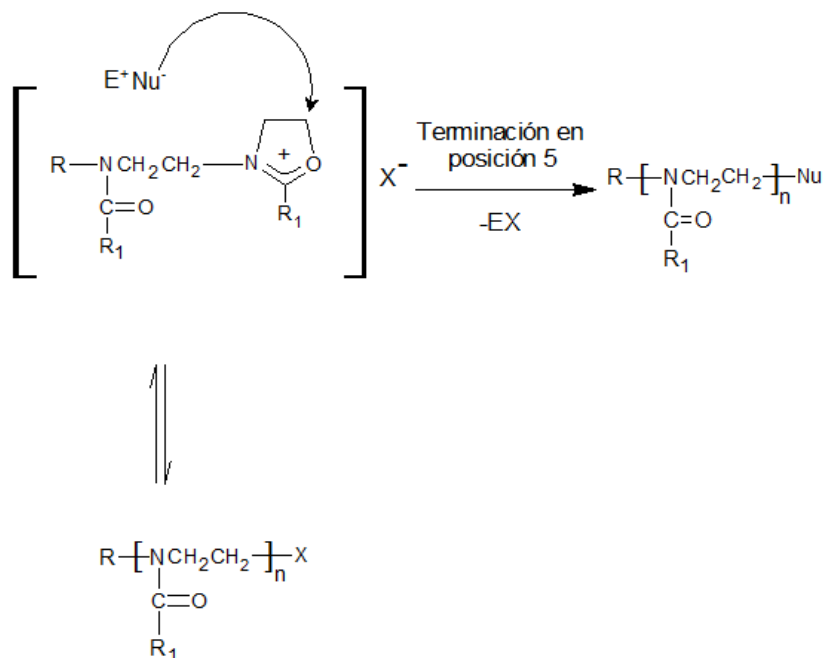
Esquema 8. Mecanismo de generación de cadenas acopladas que podrían ocurrir durante la polimerización de 2-oxazolinas

3.3.3 Terminación.

La terminación de la polimerización catiónica, por apertura de anillo de las 2-oxazolinas ocurre mediante el ataque nucleofílico del terminador al extremo catiónico “vivo” de la cadena.

La terminación con nucleófilos como hidróxido de potasio en metanol, carboxilatos y aminas, induce al ataque nucleofílico del terminador a la posición 5 del anillo de 2-

oxazolina (Esquema 9). En este proceso es posible incorporar grupos funcionales en los extremos de la cadena con alta precisión durante la terminación².



Esquema 9. Mecanismo de terminación de polimerización catiónica por apertura de anillo de 2-oxazolininas

3.4.-Propiedades y aplicaciones de las 2-polioxazolininas

Las 2-polioxazolininas pueden presentar un carácter hidrofílico o hidrofóbico de acuerdo al grupo sustituyente en la posición 2 del anillo oxazolínico, que afecta su solubilidad en agua. Cuando los sustituyentes son de bajo peso molecular, como los grupos 2-metil o 2-etil, producen polímeros hidrofílicos⁸, que pueden usarse para la preparación de hidrogeles no iónicos. Por el contrario, si los sustituyentes son de mayor tamaño, como 2-propil, arilos o perfluoroalquilos, los polímeros obtenidos presentan un carácter hidrofóbico, que podrían ser usados en la fabricación de polímeros lipofílicos⁸.

Esta característica confiere a las polioxazolininas una naturaleza anfifílica, y pueden usarse como surfactantes no iónicos al combinar homopolímeros hidrofílicos con homopolímeros hidrofóbicos⁸. En otros casos, los grupos terminales de estos homopolímeros pueden aportar la parte hidrofóbica y mejorar sus propiedades para aplicaciones específicas.

Otra propiedad de las 2-polioxazolininas es su estabilidad térmica en un amplio rango de temperaturas⁵. En lo que respecta a la temperatura de transición vítrea y de fusión, están relacionadas con la longitud y estructura de la cadena lateral. En cuanto a sus propiedades mecánicas, son frágiles cuando presentan bajo peso molecular, y mejoran su resistencia a medida que el peso molecular aumenta⁵.

En la actualidad, se ha extendido el conocimiento sobre las aplicaciones biomédicas de las 2-polioxazolininas, como sustituto del polietilenglicol. En el área de la liberación y transporte de fármacos, las 2-polioxazolininas son usadas como recubrimiento de liposomas que encapsulan medicamentos, logrando prolongar su tiempo de circulación en la sangre y evitando ser reconocidos por el sistema inmunológico¹¹. Por lo tanto, se obtiene mayor posibilidad de que el fármaco alcance la diana terapéutica que viene a ser el órgano objetivo sobre el cual va a ejercer acción^{10,11}.

Asimismo, las polioxazolininas se han utilizado en producción de andamios tridimensionales que son estructuras porosas en forma de redes que imitan las matrices celulares, facilitando la regeneración de tejidos biológicos, esto debido a sus propiedades como biocompatibilidad, solubilidad en agua, baja toxicidad, mayor estabilidad en condiciones oxidativas y menor interacción con proteínas en comparación con el polietilenglicol^{10,12,13}.

En este sentido, Schlaad et al.¹⁴ presentaron biopolímeros basados en 2-polioxazolininas, incluyendo estructuras de lípidos, péptidos y azúcares. Entre ellos, se destacan los lipopolisacáridos, polímeros funcionalizados con colesterol y polímeros con

grupos glicanos¹⁴. Además, Hoogenboom et al.¹³ mencionaron que las 2-polioxazolininas pueden formar estructuras auto ensambladas como micelas, vesículas mediante interacciones hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno y apilamiento π - π que son interacciones que características de las proteínas. Esto se debe a las propiedades anfífilicas de algunos copolímeros de las polioxazolininas lo que amplía aún más sus aplicaciones en biomedicina¹⁰.

Por otro lado, gracias a su capacidad para formar películas uniformemente delgadas, las 2-polioxazolininas se están empleando como interfaces entre distintos materiales en dispositivos electrónicos orgánicos, así como también en geles poliméricos conductores. Esta característica de las polioxazolininas les permite mejorar propiedades como la protección contra la degradación, así como potenciar propiedades eléctricas y ópticas¹⁰ en diferentes aplicaciones en las que participen.

3.5.- Polímeros telequímicos

Los polímeros telequímicos presentan grupos funcionales en los extremos de su cadena que propician enlaces intramoleculares e intermoleculares, permitiendo formar diversos tipos de estructuras, como polímeros telequímicos cíclicos, en forma de estrella, hiper-ramificados, entre otros (Figura 5).

El término telequímico proviene de las palabras griegas "tele" ("a distancia") y "chele" ("garra") refiriéndose a la presencia de dos grupos funcionales terminales ubicados en los extremos de la cadena polimérica, los cuales pueden ser iguales o diferentes entre sí^{15,16}. Por lo general, los polímeros telequímicos se encuentran en estado líquido debido a que sus cadenas poliméricas son relativamente cortas y no presentan pesos moleculares muy altos, aunque pueden presentar alta viscosidad. Una de sus aplicaciones más notables es que pueden ser utilizados con aditivos como plastificantes, catalizadores, entre otros, sin necesidad de utilizar solventes orgánicos por encontrarse en estado líquido, lo que los hace más compatibles con el medio ambiente.

Por presentar una arquitectura molecular bien definida, los polímeros telequéricos también son adecuados para controlar la morfología, tamaño y propiedades físicas de las mezclas poliméricas¹⁷. A causa de la presencia de grupos funcionales en los extremos, los polímeros telequéricos pueden enlazarse entre sí para extender el tamaño de la cadena polimérica, formar redes cuando contienen grupos multifuncionales y generar polímeros injertados a partir de macromonómeros¹⁵, lo que les proporciona una gran versatilidad para múltiples aplicaciones.

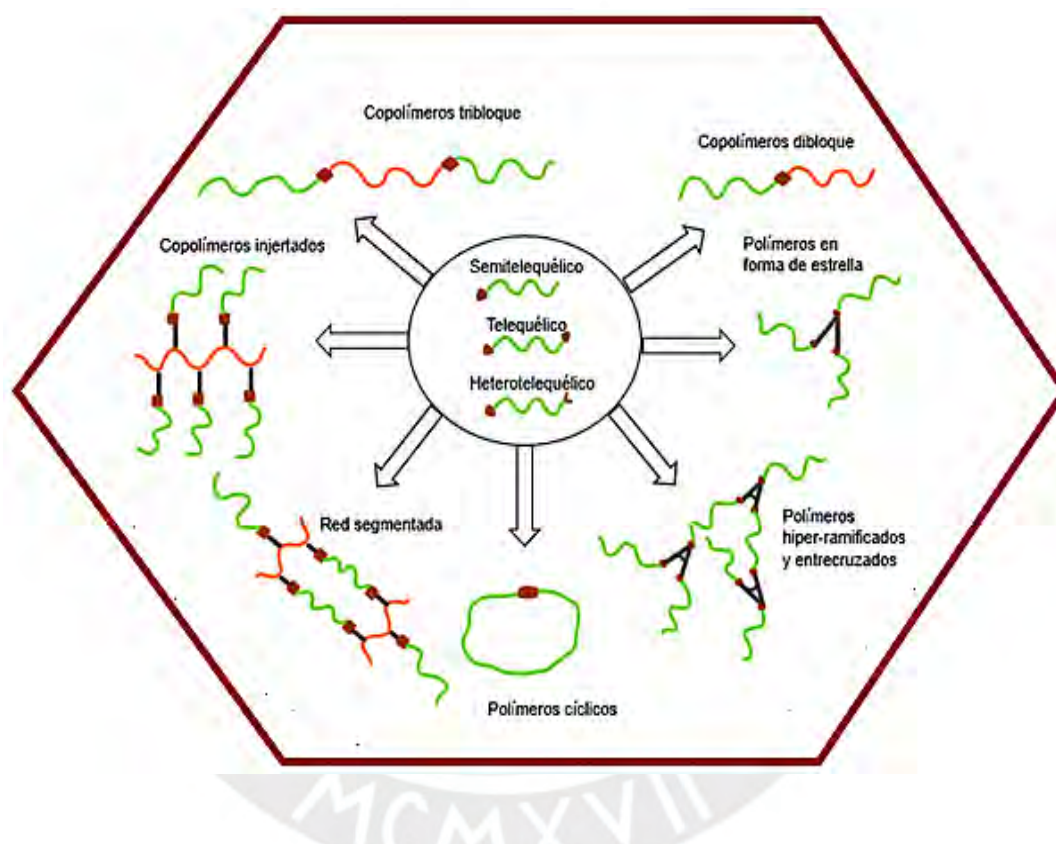


Figura 5. Polímeros obtenidos a partir de reacciones de telequéricos¹⁸

3.6 Polímeros telequéricos lineales formados a partir de 2-oxazolininas

Los polímeros telequéricos lineales formados a partir de las 2-oxazolininas presentan características estructurales similares a las de los polipéptidos debido a la presencia de grupos amida en cada monómero¹⁶. Asimismo, Delaittre¹⁶ señala que los polipéptidos presentan los enlaces carbonilo (C=O) en la cadena principal, a diferencia de las polioxazolininas que presentan estos enlaces en las cadenas laterales lo que les

otorga mayor reactividad frente a la hidrólisis y acilación, favoreciendo la obtención de polímeros más complejos¹⁶. Por otro lado, la polimerización de las 2-polioxazolininas presenta características de polimerización catiónica “viva”, la cual permite la regulación del peso molecular de las cadenas poliméricas, además de la integración de grupos funcionales al extremo de la cadena para lograr su unión a moléculas biológicas o mejorar las propiedades de estas.

3. 6.1 Polímeros telequéricos formados a partir de 2-oxazolininas terminados en etil xantato de potasio

3.6.1.1 Xantatos

Son sales del ácido ditiocarbónico conocido como ácido xántico, su nombre proviene del griego “Xanthos” que significa amarillo. La mayoría de sus compuestos presenta varias tonalidades de este color¹⁹. Se obtienen a partir de la reacción del sulfuro de carbono, un alcohol y un álcali.

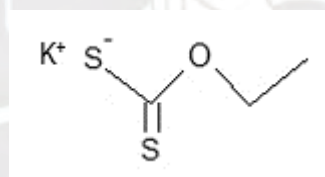


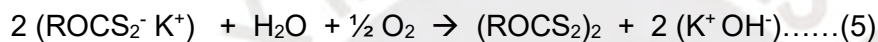
Figura 6. Etil xantato de potasio

Los xantatos son usados ampliamente en minería para la flotación de minerales sulfurados, debido a que presenta dos grupos, uno iónico para adherir el mineral ya sea por quimisorción o por interacción electrostática y un segundo grupo hidrofóbico que consta de una cadena de hidrocarburos que lo separa del agua y lo mantiene en la burbuja de aire en la flotación²⁰.

3.6.1.2 Estabilidad de los xantatos.

Los xantatos utilizados como colectores presentan amenazas a la salud humana y medio ambiente debido a su inestabilidad. Su hidrólisis y oxidación generan compuestos tóxicos e inflamables que además interactúan en forma aún no conocida

en el mineral²⁰. Como se indica en el Esquema 10, para el caso del etil xantato de potasio, las posibles reacciones involucran la hidrólisis y formación del ácido xántico en medio ácido (2), la descomposición del ácido xántico para formar alcohol y disulfuro de carbono (4), además de la oxidación del xantato a dixantógeno (5). La generación del disulfuro de carbono (CS₂) se ve favorecida en condiciones de pH bajo^{20,21,22}.



Esquema 10. Reacciones del xantato de potasio en medio ácido

Mustafá et al.²³ analizaron la variación de la concentración del etil xantato de potasio al reducir el pH, partiendo con una concentración 1X10⁻⁴ M, mediante espectrofotometría ultravioleta, a una longitud de onda de 301 nm y a una temperatura de 300 K²³.

El estudio se realizó para un periodo de 13 días para tres valores de pH (3, 7 y 9), obteniéndose disminuciones en la absorbancia de 1.084 a 0.787 para el pH 9, de 1.079 a 0.574 para pH 7 y de 1.025 a 0.124 para pH 3. Esto nos muestra que la descomposición del etil xantato de potasio aumenta a medida que disminuye el pH del medio²³.

Otros investigadores evaluaron también el espectro de absorción UV en soluciones envejecidas de etil xantato de potasio, y detectaron un pico a los 270 nm atribuido al ácido xántico. Además, el disulfuro de carbono CS₂ formado generó otro pico a 206 nm con absortividad molar variable entre 60000 -70000 L.mol⁻¹.cm⁻¹, debido a la

volatilidad de este gas²¹. Finalmente, observaron señales del dixantogeno disolviéndolo en diferentes solventes en el rango entre 240-280 nm.

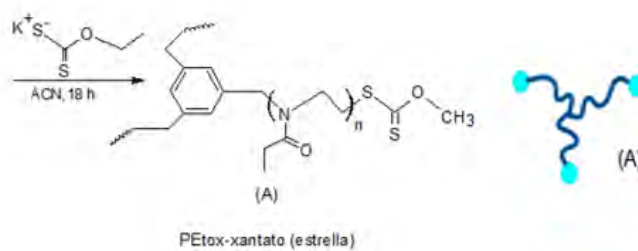
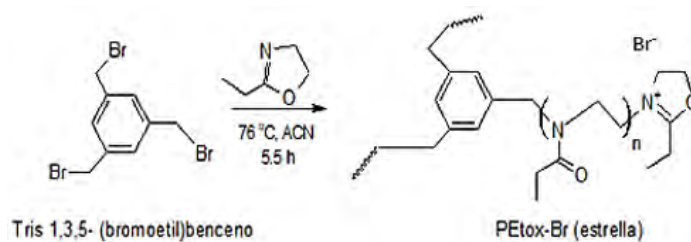
El espectro de absorción ultravioleta del etil xantato de potasio recién cristalizado fue evaluado por Pomianwosky en el rango entre 200 nm a 370 nm, identificándose dos picos principales a 301 nm y a 226 nm. Las mediciones se realizaron para un rango de concentraciones entre 3×10^{-3} - 1.5×10^{-3} M, donde la Ley de Beer es aplicable. Los coeficientes de extinción molar reportados fueron de $\epsilon_{226} = 8,920 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ y $\epsilon_{301} = 17,750 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La relación de densidades ópticas fue $d_{226}/d_{301} = 0.504$. A medida que aumentó el tiempo de almacenamiento se incrementó la absorptividad molar a 226 nm y las densidades ópticas d_{226}/d_{301} variaron entre 0.49-0.53, lo que sugirió cambios en la composición²¹.

3.6.1.3 Polimerización de telequéricos de 2-polioxazolininas terminados en etil xantato

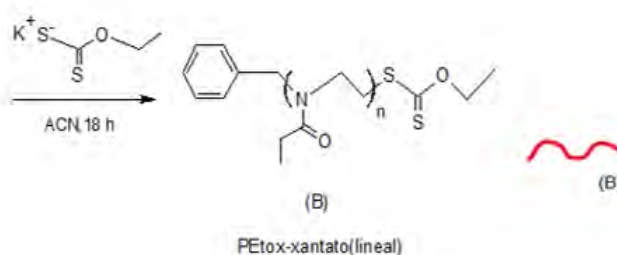
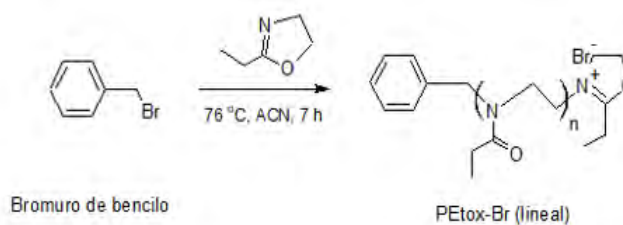
Los telequéricos de 2-polioxazolininas han sido utilizados como precursores para la síntesis de polímeros ramificados y polímeros cíclicos^{24,25}.

De forma específica, la polimerización de 2-polietiloxazolininas para formar telequéricos tipo estrella con grupos terminales de etil xantato fue realizada por Ali et al.²⁴ y se realizó a través de la polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP), empleando un iniciador polifuncional como 1,3,5-tris(bromometil)benceno y etil xantato de potasio como agente de terminación. A este telequérico formado se le unió un telequérico lineal de 2-polietiloxazolina, que se inició con bromuro de bencilo y se le incorporó etil xantato como grupo terminal. Para lograr las uniones poliméricas, los investigadores utilizaron n-butilamina como agente de escisión, lo que permitió la eliminación del grupo xantato y la generación de grupos tiol (-SH), los cuales se oxidaron para formar enlaces disulfuro (-S-S-), permitiendo la adición de cadenas poliméricas lineales a la estructura tipo estrella²⁴, formando un polímero ramificado, tal como se muestra en el Esquema 11

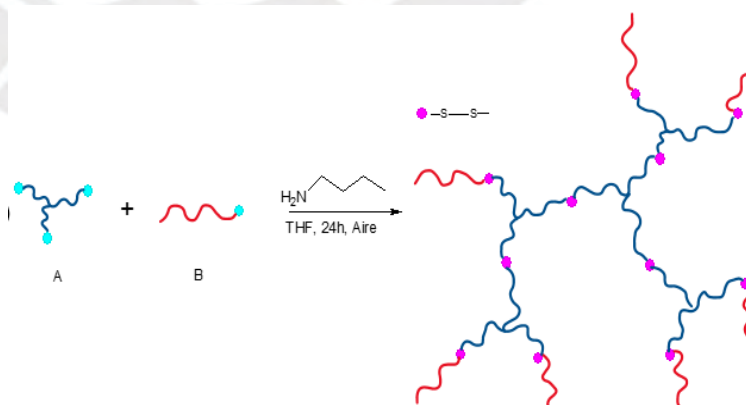
Reacción 1



Reacción 2



Reacción 3



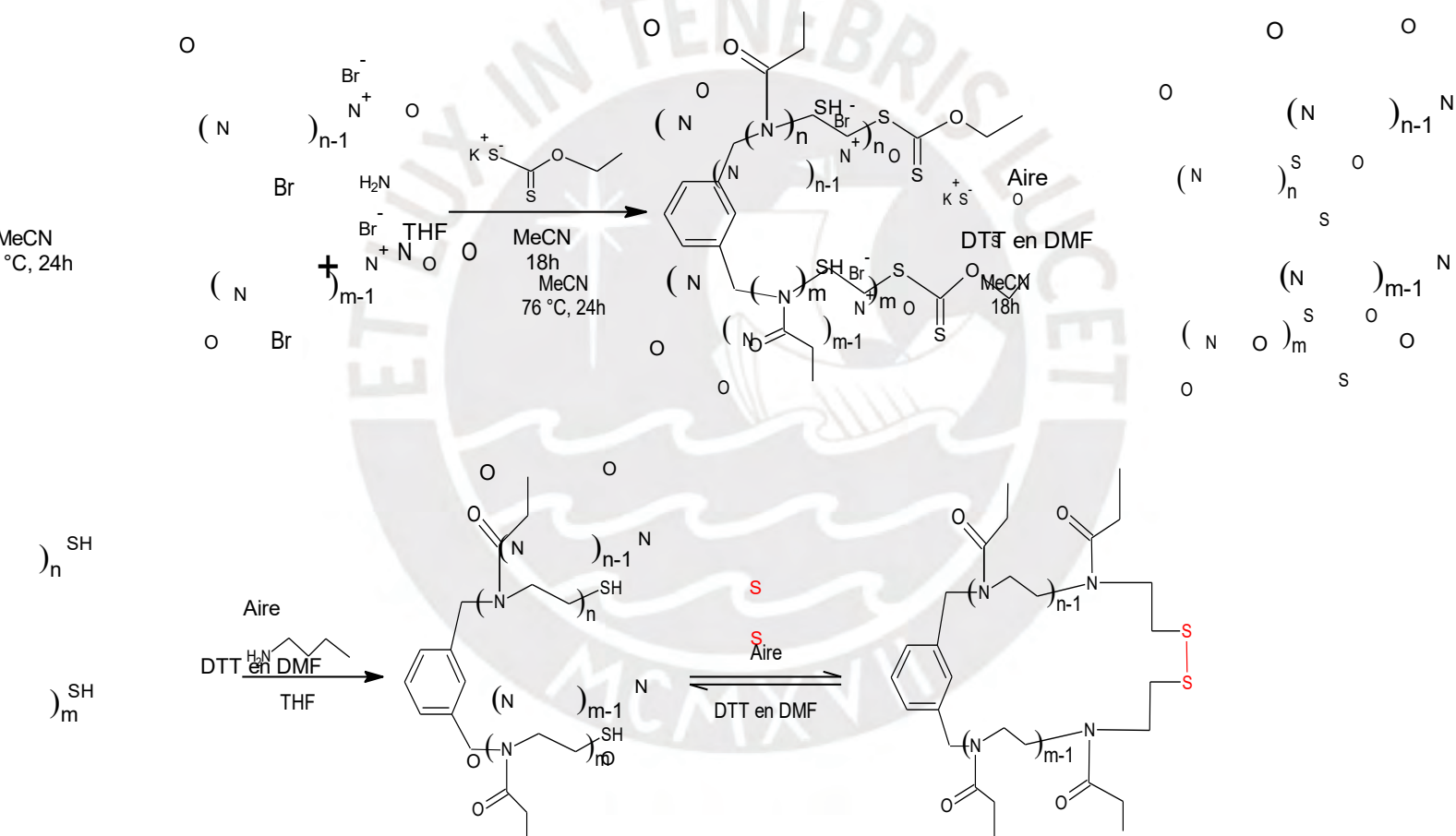
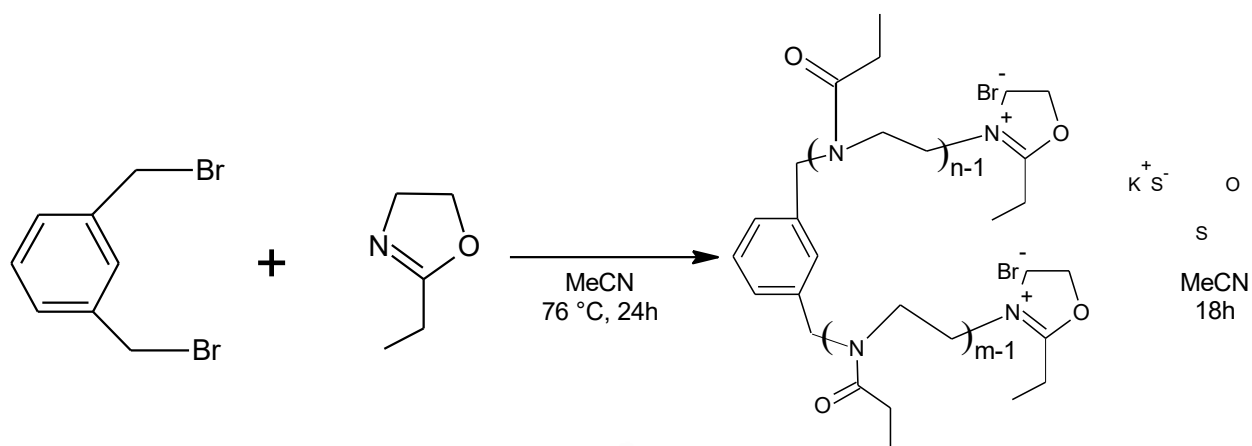
Esquema 11 Formación de polímero ramificado a partir de 2-etil-2-oxazolina²⁴

Donde: A: Polímero en forma de estrella formado a partir de la reacción (1) B: Polímero lineal formado a partir de la reacción (2)

Con respecto al polímero cíclico, Ali et al.²⁵ emplearon 2-etil-2-oxazolona como monómero y 1,3 bis(bromometil)benceno como iniciador, con una relación molar inicial monómero / iniciador de 20:1. Llevaron a cabo la polimerización a 76°C, durante 24 horas, utilizando como grupo terminal etil xantato de potasio. Obtuvieron un telequérico con grupos xantatos terminales, el cual reaccionó con n-butilamina en presencia de tetrahidrofurano para retirar los grupos xantato, formando grupos tiol a los extremos del telequérico. Se logró obtener un polímero ciclado mediante la oxidación con oxígeno puro de los grupos tiol, los cuales formaron un enlace disulfuro ubicado a ambos extremos del telequérico, como se muestra en el Esquema 12. Los investigadores compararon esta estrategia para la formación del polímero cíclico con la ciclación tradicional, mediante el método de química click, utilizando propargil tosilato como iniciador y azida de sodio como agente de terminación. En esta polimerización, la reacción de ciclación intramolecular se consiguió catalizándola con Cu(I). Se obtuvo como resultado que la primera estrategia constituye un método más sencillo para la ciclación que el método tradicional y sin el uso de catalizadores metálicos.

En ambos métodos, para la ciclación se requirió concentraciones bajas del precursor. Sin embargo, la segunda metodología requirió condiciones extremadamente diluidas.

Estas condiciones fueron necesarias en ambas estrategias para la formación del polímero cíclico, evitando la unión de cadenas poliméricas diferentes que formarían dímeros²⁵.



Esquema 12. Formación de polímero cíclico a partir de 2-oxazolin²⁵

Donde THF: tetrahidrofurano, DTT: Ditiotreitolo, DMF: Dimetilformamida, MeCN: acetonitrilo.

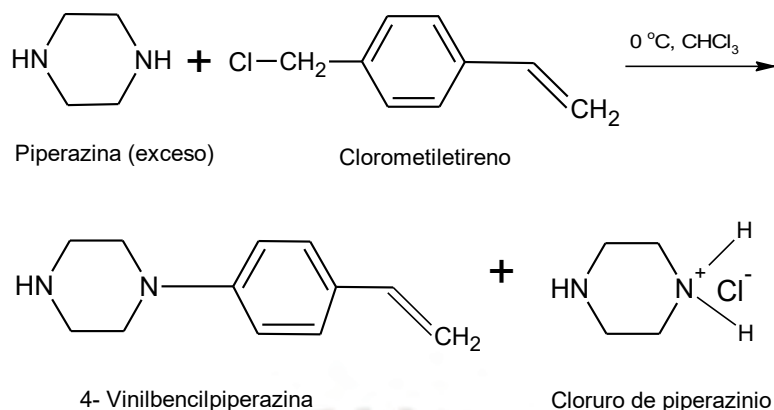
3.6.2 Polímeros telequéricos formados a partir de 2-oxazolinas terminados en grupo vinilo

De acuerdo con lo estudiado por Shimano²⁷ la terminación de la polimerización catiónica “viva” por apertura de anillo de las 2-oxazolinas es una forma eficaz para la introducción de grupos funcionales en la parte final de la cadena polimérica, formando así macromonómeros que puedan ser precursores de nuevos materiales poliméricos²⁷.

Gross y colaboradores compararon diferentes técnicas de funcionalización para formar macromonómeros. En la primera, utilizaron como terminadores grupos insaturados vinilo en la polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP) de diferentes tipos de 2-polioxazolinas. En la segunda técnica, funcionalizaron el polímero mediante el uso de iniciadores con grupos insaturados y terminándolos en grupos hidroxilos²⁸. Obteniendo mejores resultados con la primera estrategia de funcionalización.

3.6.2.1 Grupo terminador 4–vinilbencilpiperazina (4-VBP)

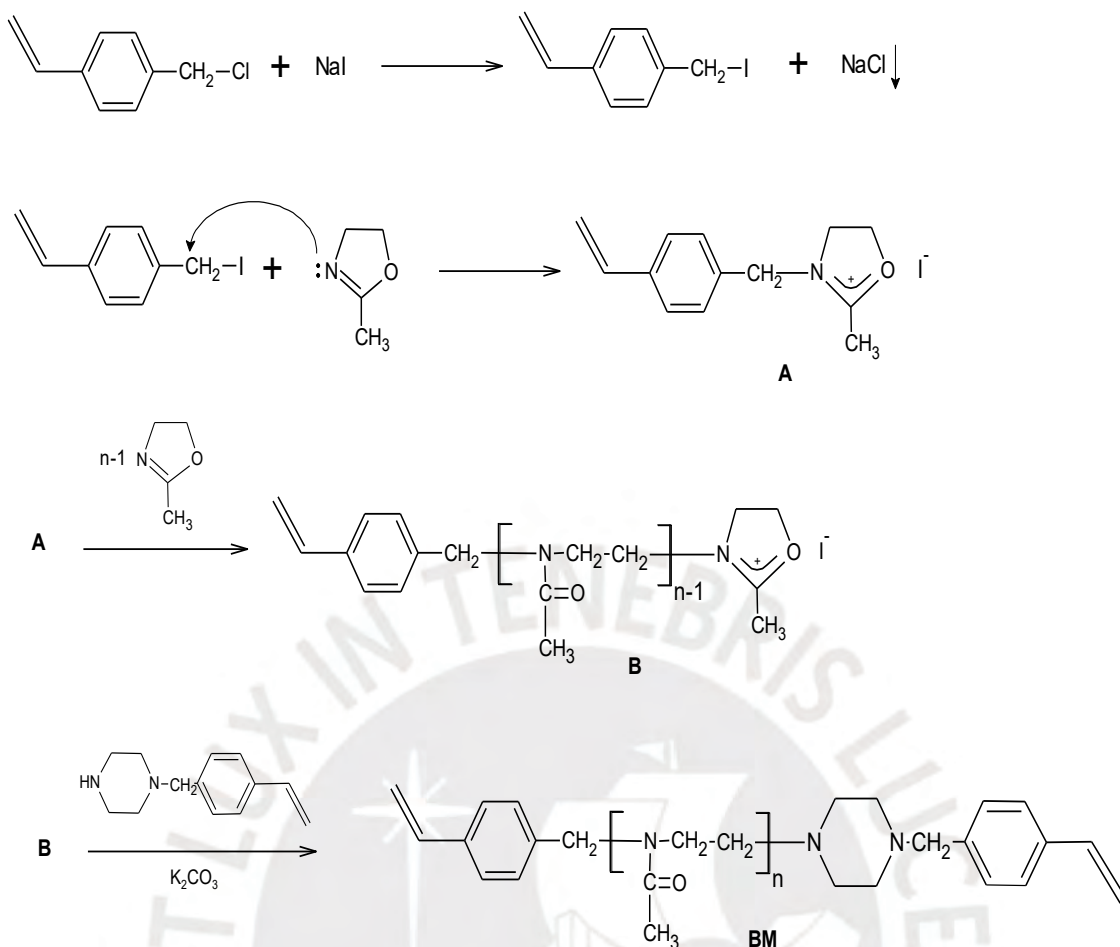
La síntesis de este grupo se realizó a partir de la reacción de una amina secundaria y clorometilbenceno. La piperazina reacciona con el cloruro de 4-vinilbencilo, obteniéndose 4–vinilbencilpiperazina²⁸ como se muestra en el Esquema 13. La clave para esta síntesis es el exceso de piperazina que debe usarse en la reacción en una proporción de 15 a 1 con respecto al cloruro de 4-vinilbencilo. Este exceso es necesario para que el cloruro de 4-vinilbencilo reaccione solo con uno de los grupos amino de la piperazina, dejando el otro libre para participar como terminador en la polimerización de las 2-oxazolinas. De este modo se forma el terminador 4–vinilbencilpiperazina.



Esquema 13. Síntesis del terminador 4–vinilbencilpiperazina

3.6.2.2 Polimerización de telequéricos de 2-polioxazolinas terminados en grupos vinilo

Este tipo de polimerización ha sido reportada por Rueda et al., quienes utilizaron 2-metil-2-oxazolina como monómero, yoduro de 4-vinilbencilo como iniciador y acetonitrilo como solvente²⁹. La polimerización fue terminada por 4–vinilbencilpiperazina (4-VBP), como se muestra en el Esquema 14. El telequérico obtenido se usó para la preparación de un hidrogel debido a su capacidad para actuar como macroentrecruzador, por presentar funcionalidad en cada extremo de la cadena polimérica; es decir, puede formar dos enlaces cruzados y unir dos cadenas poliméricas, formando así redes tridimensionales.



Esquema 14. Síntesis del bis-macromonómero de poli(2-metil-2-oxazolina)²⁹

3.7 Hidrogeles

Los hidrogeles son polímeros tridimensionales obtenidos a partir de polímeros lineales ya sea sintéticos o naturales. Los hidrogeles están formados por cadenas poliméricas entrecruzadas que presentan uniones covalentes, iónicas o físicas, lo que les da estabilidad frente a la disolución. La alta capacidad de los hidrogeles para absorber y retener agua se debe a la presencia de grupos funcionales hidrofílicos en su estructura, como grupos hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), amino (-NH₂), y sulfato (-SO₄⁻), que facilitan la interacción con el agua mediante enlaces de puente de hidrógeno³⁰.

3.7.1 Clasificación de Hidrogeles según su carga

Hidrogeles no iónicos: Son aquellos que no poseen carga en su estructura, como los hidrogeles de la poliacrilamida y polialcohol³⁰, que absorben el agua mediante interacciones dipolo- dipolo y enlaces puente de hidrógeno.

Hidrogeles aniónicos: Son hidrogeles que contienen grupos con carga negativa como los hidrogeles del ácido acrílico ($-\text{COO}^-$) o ácido sulfónico ($-\text{SO}_3^-$) que absorben el agua debido a la repulsión electrostática entre estas cargas²⁹. Muestran mayor eficiencia para la absorción de agua a pH altos.

Hidrogeles catiónicos: Son aquellos que contienen especies cargadas positivamente, con presencia de grupos como amonio cuaternario ($-\text{NR}_4^+$) o grupos amino protonados (NH_3^+), como los de poli (N,N-dimetilaminoetil metacrilato). Presentan un mayor grado de absorción de agua a medida que baja el pH³¹.

Hidrogeles anfóteros: Son aquellos que contienen grupos ácidos y básicos al mismo tiempo, su carga neta cambia de acuerdo al pH del medio³².

Hidrogeles Zwitteriónicos: Son hidrogeles que poseen cargas positivas y negativas como las polibetaines³² y que pueden interactuar con diferentes tipos de carga dependiendo del pH del medio en que se encuentren.

3.7.2 Propiedades de los hidrogeles

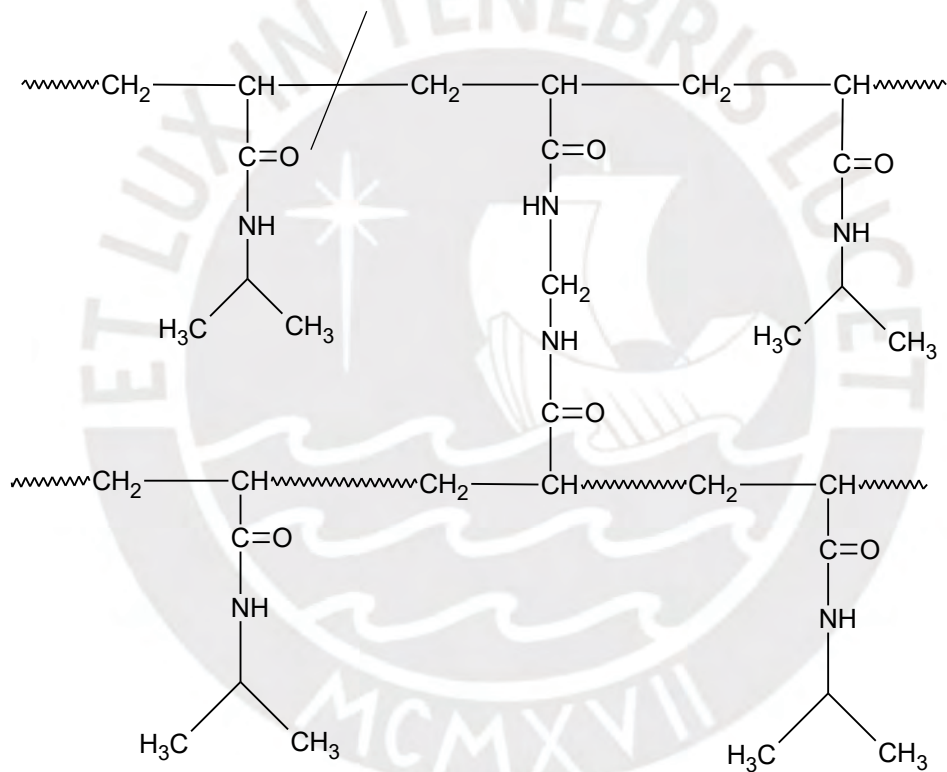
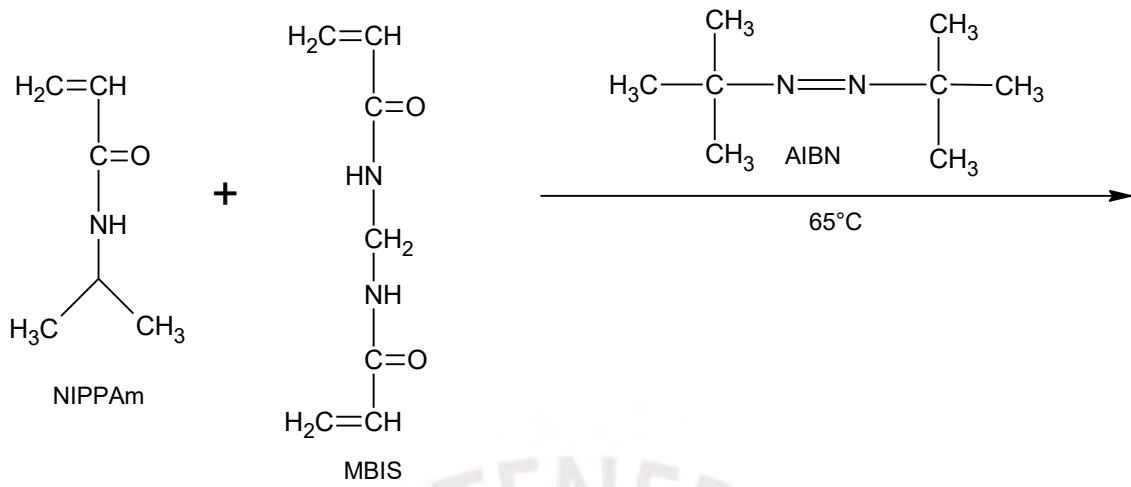
Los hidrogeles presentan una alta capacidad de absorción de agua, pudiendo almacenar hasta miles de veces su peso seco. Su capacidad de hinchamiento depende del tipo de entrecruzamiento polimérico y la carga del hidrogel. Además, son en gran medida sensibles a estímulos externos, como cambios de pH, temperatura, luz y campo magnético, haciéndolos apropiados para diversas aplicaciones inteligentes³¹. Son también biocompatibles y biodegradables. Esto los convierte en opciones seguras para aplicaciones biomédicas³⁰. Asimismo, su elasticidad y permeabilidad controlada

permiten su aplicación en liberación controlada de fármacos, ingeniería de tejidos y sensores inteligentes, entre otras aplicaciones^{30,31}.

3.7.3 Síntesis de hidrogeles mediante polimerización por radicales libres.

Por lo general, los sistemas para síntesis de un hidrogel mediante polimerización por radicales libres están formados por uno o más monómeros hidrofílicos. El monómero comúnmente utilizado es N-isopropilacrilamida (NIPAAm) por sus propiedades hidrofílicas y termosensibles, siendo compatible con varios métodos de síntesis de hidrogeles. El iniciador utilizado debe permitir la generación de radicales libres que ayuden al crecimiento de las cadenas poliméricas. Podrían utilizarse compuestos como persulfato de amonio (APS), persulfato de potasio (KPS), azoisobutironitrilo (AIBN) entre otros, utilizando N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina (TEMED) como catalizador, y un agente entrecruzante como la N, N'-metilenbisacrilamida (MBIS) para reticular la red³⁴.

Malásquez³³ presenta la reacción de polimerización por radicales libres para la N-isopropilacrilamida (NIPAAm) utilizando como iniciador AIBN, como agente entrecruzante N, N'-metilenbisacrilamida (MBIS) y dioxano como solvente a una temperatura de 65°C (Esquema 15). Se observa la formación de una cadena polimérica conteniendo los comonómeros NIPAAm y MBIS, donde el MBIS une dos cadenas por contener un grupo vinilo en cada extremo de su estructura, permitiendo que ambos extremos polimericen mediante radicales libres en cadenas poliméricas diferentes, formando la estructura tridimensional del hidrogel.



- NIPPAm: N-isopropilacrilamida

Esquema 15. Mecanismo de la formación de hidrogeles a partir de N-

- MBIS: N,N' metilenbisacrilamida

- AIBN: Azoisobutironitrilo

Donde NIPPAm: N-isopropilacrilamida; MBIS: N, N' metilenbisacrilamida; AIBN: Azoisobutironitrilo

3.7.4 Hidrólisis de Hidrogeles

La hidrólisis de hidrogeles es un proceso que consiste en la reacción de grupos amida o éster presentes en las cadenas poliméricas del hidrogel con agua en medio básico o ácido. Esta reacción da lugar a la ruptura de enlace químicos dentro de las cadenas poliméricas de la red para formar terminaciones de ácidos carboxílicos, obteniéndose una distribución homogénea de estos grupos, provocando como consecuencia cambios en las propiedades químicas y físicas del hidrogel como su capacidad de hinchamiento y sensibilidad al pH del medio^{29,33}.



CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipos:

En esta tesis se utilizaron los siguientes equipos:

Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN Y ^{13}C -RMN)

Marca: Bruker, Modelo: AC 300. Frecuencias: 300 MHz para ^1H y 75.5 MHz para ^{13}C .

Solvente deuterado: cloroformo. Equipo de la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)

Marca: Bruker Avance III 500 NMR. Frecuencias: 500.13 MHz para ^1H y 125.75 MHz para ^{13}C . Solvente deuterado: cloroformo. Equipo del Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden (IPF), Alemania.

Cromatografía de Permeación en Gel, Waters System (GPC)

Equipado con un detector IR 410, UV 486 y columnas ultrastryogels 7 μm con porosidad de 500, 10^3 , 10^4 , 10^5 Å 2 . Equipo del Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden (IPF), Alemania.

Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier.

Marca: Perkin Elmer, Modelo: Spectrum 100

Equipo de la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Marca: Bruker, Modelo: Tensor 27 Detector: MCT

Equipo del Laboratorio de Materiales de la Sección de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

Espectrómetro ultravioleta /visible

Marca: Thermo-Electron Corporation, Modelo: Helios Gamma. Equipo del Laboratorio de Polímeros de la Sección Física de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

Evaporador Rotatorio

Marca: Heidolph, Modelo: Laborota 4003. Equipo del Laboratorio de Polímeros de la Sección de Física de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

Balanza Digital

Marca: Sartorius, Modelo: BP-310S, Precisión: 0.001 g.

Bomba de vacío (Bomba de aceite)

Marca: Vacuum Brand. Modelo: RZ5. Vacío máximo: 0.001 mm Hg.

4.2 Reactivos

Durante la presente tesis se utilizaron los siguientes reactivos

Acetona CH_3COCH_3

Marca: J.T. Baker, con 99% de pureza. Se destiló antes de usarse (temperatura de ebullición 56°C).

Acetonitrilo $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$

Marca: Sigma-Aldrich, con 99.8% de pureza. Se purificó mediante destilación fraccionada en presencia de hidruro de calcio bajo atmósfera de nitrógeno. (Temperatura de ebullición 82°C).

2-Metoxycarboniletil-2-oxazolona (Esteroxa) – $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$.

El monómero fue encontrado ya sintetizado en el Laboratorio de Polímeros de la PUCP. La síntesis se realizó de acuerdo al método descrito por Zarka et al. (2003). La purificación se realizó después de 7 días de secado con hidruro de calcio, mediante destilación al vacío a 125°C y 0.5 mm Hg de presión en presencia de CaH_2 .

Cloroformo CHCl₃

Marca: J.T. Baker, pureza 99.8%. Se destiló antes de usarse (temperatura de ebullición 61.2°C).

Clorometilestireno -H₂C=CHC₆H₄CH₂Cl

Marca Sigma-Aldrich, con 97% de pureza. Se usó como recibido.

Eter dietílico (C₂H₅)₂O

Marca: J.T. Baker, con 99% de pureza. Se destiló antes de usarse (Temperatura de ebullición 34.6°C)

2-Etil-2- oxazolina (Etoxa) C₅H₉NO

Marca: Sigma-Aldrich, con 99% de pureza. Se destiló varias veces sobre hidruro de calcio en presencia de nitrógeno. (Temperatura de ebullición a presión atmosférica :128°C).

Etilxantato de potasio C₂H₅OCSSK

Marca: Sigma-Aldrich, con 96% pureza. Se purificó según el método de F. Garip (1998)²²

Hexano C₆H₁₂

Marca J.T. Baker, con 98.5% de pureza. Se destiló antes de usarse (Temperatura de ebullición 68.7°C).

Hidroquinona C₆H₆O₂

Marca: Sigma-Aldrich, con 99% de pureza. Se usó como recibido.

N-Butilamina CH₃(CH₂)₃NH₂

Marca: Sigma-Aldrich, pureza 99.5%. Se destiló antes de usarse (Temperatura de ebullición 78°C).

N- Isopropilacrilamida H₂C=CHCONHCH(CH₃)₂ (NIPAAm)

Marca: Sigma-Aldrich, pureza 95%. Se usó como recibido.

N, N, N', N'- tetrametiletilendiamina (TEMED) – (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂

Marca: Sigma-Aldrich, con 99% de pureza. Fue destilado antes de usar. (Temperatura de ebullición 120°C).

Persulfato de Potasio (KPS) K₂S₂O₈.

Marca: Sigma-Aldrich; con 99.0% de pureza. Se usó como recibido.

Piperazina anhidra C₄H₁₀N₂

Marca Merk, con 99.0% de pureza. Se usó como recibido.

Solución acuosa 0.1 N de hidróxido de sodio – Se preparó a partir de NaOH

Marca: Merck, con 99% de pureza. Se usó como recibido.

Sulfato de Sodio anhidro Na₂SO₄

Marca J.T. Baker, con 99.0% de pureza. Se usó como recibido.

Tetrahidrofurano (THF) C₄H₈O

Marca: Merk, con 99.8% de pureza. Se destiló antes de usarse y fue secado en presencia de sodio metálico (Temperatura de ebullición 66°C).

***Trans*-1,4-Dibromo-2-buteno (DBB) BrCH₂CH=CHCH₂Br**

Marca: Sigma-Aldrich, con 99% de pureza. Se purificó y recristalizó según el método reportado por Zhang W (2011)³⁵.

Tolueno C₆H₅CH₃

Marca: Merk, con 99.9% de pureza. Se destiló antes de usarse (temperatura de ebullición 111°C).

4.3 Procedimiento Experimental

4.3.1 Purificación del iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)

La purificación del iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB) se realizó según el método de Zhang³⁵.

En un vaso de precipitado se agregó 4.113 g de DBB y se disolvió en 10 mL de hexano destilado y seco. La mezcla se agitó y calentó a 70°C. Posteriormente la mezcla se retiró del calor. Se dejaron decantar las impurezas y se trasvasó el sobrenadante a otro recipiente, donde se dejó enfriar. Después del enfriamiento, se obtuvieron los cristales puros de color blanco de DBB³⁵. Este procedimiento se repitió dos veces más. Finalmente, se secaron los cristales purificados de DBB y se almacenaron en un recipiente herméticamente cerrado a 5°C de temperatura y bajo atmósfera de nitrógeno.

La caracterización estructural del DBB purificado se llevó a cabo mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H-RMN) (Figura 7 en Resultados y discusión). ¹H-RMN (CDCl₃) δ: 3.95 ppm (-CH₂-Br); 5.98 ppm (H-C=C)

También se caracterizó el iniciador DBB mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y se obtuvo las siguientes señales: λ⁻¹ (cm⁻¹): 3018 (C-H alifático), 1429 (CH₂Br); 970.5 (CH=CH) (Figura 8 en Resultados y discusión)

4.3.2 Purificación del monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa)

Para la purificación del 2-etil-2-oxazolina (Etoxa), el monómero fue previamente secado durante 7 días en presencia hidruro de calcio (CaH₂) en agitación continua.

Posteriormente se realizó la destilación del monómero en un balón de 250 mL en el que se colocaron 100 mL de Etoxa en presencia de hidruro de calcio. La mezcla se destiló a presión atmosférica a 128°C. Este proceso se realizó por triplicado.

La caracterización estructural del monómero se realizó a través de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN), obteniéndose las siguientes señales ¹H-RMN (en CDCl₃) δ(ppm): 1.05 (-CH₃); 2.10 (-CH₂-); 3.70(-N-CH₂-); 4.15(-CH₂-O-) (Figura 40 en el Anexo VIII)

Asimismo, se llevó a cabo la caracterización del monómero por espectroscopia infrarroja, obteniéndose las siguientes señales: λ^{-1} (cm^{-1}): 2980 (C-H alifático), 1670 (C=N imino), 1170 (C-O-C). (Figura 44 en el Anexo VIII)

4.3.3 Síntesis del monómero 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)

El monómero Esteroxa fue sintetizado en investigaciones anteriores de acuerdo al método de Zarka³⁷. La síntesis se realizó en dos etapas; en la primera etapa se sintetizó el compuesto metil 7-cloro-4-oxo-5-aza-heptano, al que se denominó "Intermediario", En una segunda etapa se sintetizó la 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa) a partir del metil 7-cloro-4-oxo-5-aza-heptano, y se realizó la purificación del Esteroxa mediante destilación fraccionada a presión reducida. A continuación, se describe el método que fue utilizado para la síntesis del intermediario y del Esteroxa.

4.3.3.1 Síntesis del intermediario

En un balón de 500 mL, previamente enfriado a 0°C y bajo atmósfera de nitrógeno, se agregaron 150 mL de diclorometano, 14.77 g (0.13 mol) de cloruro de 2-cloroetilamonio; y 19.17 g (0.13 mol) de cloruro de metilsuccinilo. La mezcla se disolvió mediante agitación constante. Posteriormente se agregaron gota a gota 30.0 g (0.30 mol) de trietilamina, manteniendo la agitación y la temperatura a 0°C durante 30 minutos adicionales. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente por 12 horas.

Al finalizar la reacción, se añadieron 40 mL de agua destilada al balón. Se agitó y separó la fase orgánica, la cual se llevó a una pera de decantación y se lavó con 15 mL de agua destilada repitiendo el proceso por 4 veces. Finalmente se lavó con 15 mL de solución acuosa saturada de cloruro de sodio.

La fase orgánica fue extraída y secada con sulfato de sodio anhidro, y luego se filtró. Se llevó a evaporador rotatorio para eliminar el solvente cloruro de metileno,

obteniéndose el intermediario el metil-7-cloro-4-oxo-5-aza-heptano como un aceite de color amarillo rojizo. El rendimiento que se obtuvo fue de 77% con un peso de 19 g del producto³⁷.

4.3.3.2 Síntesis del 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)

En un balón de 100 mL, se añadieron 19.0 g (0.098 mol) de metil-7-cloro-4-oxo-5-aza-heptano, conocido como intermediario y 7.6 g (0.072 mol) de carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3). La mezcla fue sometida a una presión reducida de 0.1 mm Hg y se observó inicialmente la formación de una espuma abundante. Posteriormente la mezcla fue calentada a 30 °C y agitada durante 30 minutos. Finalizada la reacción, el producto fue aislado por destilación fraccionada al vacío, eliminando la primera y la última fracción del destilado. El punto de ebullición del monómero fue de aproximadamente 125 °C a 0.5 mm Hg.

El compuesto obtenido fue denominado 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa). Fue secado y destilado al vacío con hidruro de calcio (CaH_2), en un sistema libre de humedad. Este proceso se repitió cinco veces para garantizar la pureza del monómero. Se obtuvieron 10.02 g de Esteroxa, correspondientes a un rendimiento del 65 %.

La caracterización del Esteroxa se llevó a cabo mediante espectroscopía ^1H -RMN, las mediciones se realizaron en cloroformo deuterado (CDCl_3) a 25 °C, obteniéndose las siguientes señales: ^1H -RMN (en CDCl_3) δ (ppm): 3.78-3.68 (-N- CH_2); 4.18-4.11 (- CH_2 -O-); 2.45-2.53 (- CH_2 -C=N-); 2.54-2.62 (- CH_2 -CO-O-); 3.62 (CH_3 -O-CO). (Figura 41 en el Anexo VIII)

Este monómero también se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Figura 45 en el Anexo VIII) donde se identificaron las señales siguientes: λ^{-1} (cm^{-1}): 2954(C-H alifático), 1734 (C=O), 1670 (C=N imino), 1159 (C-O-C), en concordancia con el espectro reportado por Zarka et al.³⁷

4.3.4 Purificación del etil xantato de potasio y determinación de la solubilidad del xantato en acetonitrilo.

Dado que el etil xantato de potasio comercial empleado de la marca Sigma-Aldrich presentaba solo el 96% de pureza, se incluyó un paso de purificación antes de utilizarlo en la polimerización.

En un vaso de precipitado conteniendo 200 mL de acetona destilada y seca a 40 °C se agregaron lentamente 9.265 g de etil xantato de potasio, manteniendo agitación constante. Durante el proceso se añadieron también pequeñas cantidades de acetona para favorecer su disolución. Posteriormente, se filtró la mezcla en caliente a un balón de 500 mL para separar las impurezas insolubles. Luego en campana extractora se evaporó el solvente hasta reducir su volumen a la mitad.

A continuación, se añadió tolueno destilado y seco, de forma gradual y en exceso hasta completar la precipitación del etil xantato de potasio^{19,22}. Seguidamente, la mezcla de solventes sobrenadantes se retiró por trasvase. El etil xantato de potasio quedó adherido a las paredes del balón, al cual se le aplicó vacío para retirar todo el solvente. Finalmente, se pasó una corriente de nitrógeno seco para retirar el oxígeno presente, y el etil xantato de potasio purificado se preservó a baja temperatura (entre -4 a -8°C) y en oscuridad.

Se realizó el análisis de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H-RMN) del etil xantato de potasio purificado a 25°C obteniéndose las siguientes señales ¹H-RMN (en CDCl₃) δ (ppm): 1.35 (CH₃); 4.45 (CH₂-O) (Figura 11 en Resultados y Discusión).

Asimismo, se realizó la determinación de la solubilidad del etil xantato de potasio en acetonitrilo. Para esto, en un vaso de 100 mL se agregaron 0.688 g de etil xantato de potasio purificado a temperatura ambiente, y se adicionó acetonitrilo destilado y seco gradualmente hasta observar la disolución completa del etil xantato de potasio, que

ocurrió después de adicionar 12 mL de acetonitrilo. Entonces se obtuvo una solubilidad de 5.73 g de etil xantato de potasio /100 mL de acetonitrilo.

4.3.4.1 Medición del coeficiente de extinción del etil xantato de potasio purificado

Se preparó una solución con 0.0688 g de etil xantato de potasio purificado en 100 mL de agua destilada. Se tomó una alícuota de 8.8 mL de esta solución, la cual se transfirió a una fiola aforada y se enrasó a 500 mL con agua destilada. La solución obtenida se utilizó para realizar el análisis espectrofotométrico UV/vis del etil xantato de potasio, del cual se obtuvo un gráfico de absorbancia vs longitud de onda (Figura 10 en Resultados y discusión), y se calculó el coeficiente de extinción que fue de 17 351 L.mol⁻¹.cm⁻¹ para una longitud de onda de 301 nm. El cálculo correspondiente se presenta en el Anexo II.

4.3.5 Determinación del tiempo de reacción para obtener el 100% de conversión en la polimerización de 2-etil-2-oxazolina (Etoxa) y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)

Para determinar el tiempo de polimerización de los monómeros Etoxa y Esteroxa, primero se sintetizaron 3 polímeros con diferentes tiempos de reacción. A continuación, se describe el procedimiento típico para la síntesis del polímero 10A.

En un reactor de vidrio se agregaron 0.4055 g (0.0019 moles) del iniciador DBB, 3.298 g (0.033) moles de Etoxa, 1.27 g (0.0081) moles de Esteroxa y se disolvieron en 10 mL de acetonitrilo. La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno a 78°C, se dejó que la polimerización avanzara durante 1.5 horas.

La mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y se le hizo reaccionar con 3.94 ml de solución conteniendo 0.22 g de KOH en metanol, manteniéndola en agitación por 24 horas. Después de esta reacción, el producto resultante fue purificado, filtrado y secado por evaporación. Finalmente, este producto se disolvió en cloroformo

y se precipitó en éter dietílico. El peso obtenido fue de 2.85 g con un rendimiento de 60.1 %.

Se realizó la caracterización del producto obtenido mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno ($^1\text{H-RMN}$) como se muestra el espectro de la Figura 14 para el polímero 10A en Resultados y discusión. Las mediciones se realizaron en cloroformo deuterado (CDCl_3) a 25°C , obteniéndose las siguientes señales: $^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) δ (ppm): 1.1 ($-\text{CH}_3$); 2.4 ($-\text{CH}_2-\text{CO}$); 2.65 ($-\text{CH}_2-\text{CO-O}$); 3.45 ($-\text{CH}_2-\text{N-}$), 3.65 (O-CH_3), 5.5 ($=\text{CH-}$).

Del mismo modo se llevaron a cabo las síntesis de los polímeros 10B y 10C con tiempos de polimerización de 3 y 4.5 horas respectivamente. Como resultado, se obtuvieron rendimientos de 83.4 % para el 10B y de 93 % para el 10C. Los detalles de las cantidades empleadas en las síntesis y el cálculo de los rendimientos obtenidos se muestran en el Anexo III.

4.3.6 Síntesis de polímeros telequéricos con grupos terminales etil xantato

Se realizó la síntesis y ciclación de tres polímeros telequéricos con etil xantato de potasio como terminador. A modo de ejemplo se describe a continuación la síntesis y ciclación del polímero P11.

4.3.6.1 Síntesis del polímero telequérico P11

La síntesis del telequérico P11 se llevó a cabo en un reactor previamente secado y en presencia de nitrógeno. Se agregaron 0.5 g (0.00233 mol) del iniciador DBB, 4.122 g (0.0416 mol) del monómero Etoxa y 1.62 g (0.01028 mol) de Esteroxa. Finalmente se agregó 12.5 mL de acetonitrilo. La mezcla reaccionó por un periodo de 5.5 horas, a una temperatura de 78°C y con agitación continua a 400 RPM.

Transcurrido este tiempo de polimerización, se detuvo el calentamiento y la mezcla se dejó enfriar por 15 minutos en presencia de nitrógeno. Seguidamente se

agregó 3.7 g (0.0233 mol) del terminador etil xantato de potasio disuelto en 50 mL de acetonitrilo manteniendo la agitación de la mezcla por 24 horas a temperatura ambiente.

Concluida esta etapa, se filtró el contenido del reactor para eliminar las sales insolubles. Se evaporó el solvente en campana extractora, y el polímero obtenido se disolvió en 40 ml de diclorometano. La solución se lavó en una pera de decantación con 25 ml de solución saturada de cloruro de sodio. La mezcla se agitó vigorosamente y, después de la separación, se descartó la fase acuosa, quedando el polímero disuelto en diclorometano. Este procedimiento se realizó tres veces.

A continuación, se adicionó sulfato de magnesio anhidro ($MgSO_4$) a la solución del polímero en diclorometano para retirar la humedad. La mezcla se agitó durante una hora, se filtró y el solvente se eliminó por evaporación. El polímero libre de solvente fue disuelto en 20 mL de cloroformo, y esta mezcla fue agregada lentamente a un balón conteniendo 200 mL de éter dietílico en agitación continua, para inducir a la precipitación del polímero. Una vez que el polímero precipitó y se adhirió al fondo del balón, se descartó la solución sobrenadante y se aplicó vacío para secar el polímero que quedó adherido al balón. Este procedimiento se realizó por triplicado. Finalmente se disolvió el polímero una vez más en cloroformo y se colocó en el evaporador rotatorio hasta sequedad. El polímero final se guardó herméticamente.

La caracterización de este polímero se realizó mediante sus espectros de resonancia magnética nuclear RMN en cloroformo deuterado ($CDCl_3$) a $25^\circ C$, (Figura 15 y Figura 16 en Resultados y discusión) obteniéndose las siguientes señales

1H -RMN (en $CDCl_3$) δ (ppm): 1.12 ($-CH_3$); 1.42 (CH_3-CH_2-O); 2.39 ($-CO-CH_2-CH_3$); 2.65 ($CO-CH_2-CH_2$); 3.45 ($N-CH_2$); 3.65 ($O-CH_3$); 3.95 ($=CH-CH_2$); 4.65 ($O-CH_2-CH_3$); 5.53 ($=CH-$)

^{13}C -RMN (en CDCl_3) δ (ppm): 9.3 ($\text{CO-CH}_2\text{-CH}_3$); 13.7 ($\text{C(=S)-O-CH}_2\text{-CH}_3$); 25.9 ($\text{CO-CH}_2\text{-CH}_3$); 33.6 ($-\text{CH}_2\text{-S-C(=S)}$); 45.3 (NCH_2CH_2); 51.7 (O-CH_3); 70.6 (C(=S)-O-CH_2); 127.5 ($=\text{CH}$); 174.5 ($\text{C(=O)-CH}_2\text{-CH}_3$); 214.1 (C=S)

Asimismo, se llevó a cabo la caracterización del polímero mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier donde se identificaron las señales siguientes: λ^{-1} (cm^{-1}): 2978 (C-H alifático); 1734 (C=O) éster; 1629 (N-C=O amida); 1440 ($\text{CH}_2\text{-C=C}$); 1193 (C=S)³⁹ (Figura 17 en Resultados y discusión)

4.3.6.2 Ciclación de polímeros telequéricos con grupos terminales etil xantato.

Se llevó a cabo la ciclación de dos polímeros telequéricos, P11 y P12. A continuación se describe el procedimiento de la ciclación de telequérico P11 como caso típico del proceso.

En un vaso de precipitado se disolvieron 2.007 g del polímero P11 y 0.7583 g (10.4 mmoles) de n-Butilamina en tetrahidrofurano (THF) el cual fue secado con sodio metálico y destilado antes de utilizarlo. La mezcla se trasvasó a un frasco de vidrio y se agregó THF hasta completar un volumen de 500 mL. Finalmente, con ayuda de una pipeta y una bombilla se burbujeó aire durante 24 horas.

Después de este período se vertió el contenido del frasco en placas Petri y se dejó evaporar el THF en campana extractora hasta que se observó el polímero libre de solvente. Posteriormente, se retiró el polímero de las placas disolviéndolo con cloroformo. Esta mezcla fue agregada lentamente con ayuda de una pipeta Pasteur a un balón conteniendo 250 mL de éter dietílico para iniciar la precipitación del polímero. Se observó la aparición de un precipitado blanco que se adhirió a la base del balón y se continuó la agitación hasta que el solvente sobrenadante quedó transparente. Finalmente se descartó la solución sobrenadante y se llevó el balón a evaporador rotatorio hasta obtener el polímero expandido y libre de solvente. El polímero formado se colocó en un recipiente herméticamente cerrado y se nombró P11S-S.

La caracterización de este polímero se realizó mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN) en cloroformo deuterado (CDCl_3) a 25°C , obteniéndose las siguientes señales : ^1H -RMN (CDCl_3) δ (ppm) : 1.13 ($-\text{CH}_3$); 2.39 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2.67 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$); 2.85 ($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$); 3.45 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 3.65 ($\text{O}-\text{CH}_3$); 3.95 ($=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}$); 5.53 ($=\text{CH}-$) (Figura 27 en Resultados y discusión)

4.3.6.3 Hidrólisis del polímero cíclico P11 S-S

En un balón conteniendo 46.1 mL de solución 0.1N de hidróxido de sodio (NaOH) en metanol, se agregaron 0.1405 g del polímero P11S-S bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se mantuvo en agitación durante 7 horas a una temperatura de 15°C .

Una vez completado el tiempo de reacción, se procedió a evaporar el metanol y el polímero se disolvió en cloroformo. Luego la solución se llevó al evaporador rotatorio para concentrar un poco el solvente. Se añadió lentamente a un balón que contenía éter dietílico para precipitar el polímero y se observó la formación de un precipitado de color blanco.

La mezcla se mantuvo en agitación hasta que todo el polímero se encontró adherido a la base del balón y la solución sobrenadante se tornó transparente. Luego, se descartó la fase sobrenadante y el éter residual se evaporó en campana extractora. Posteriormente, el polímero fue secado al vacío y fue disuelto en cloroformo nuevamente.

Finalmente, la solución se llevó al evaporador rotatorio hasta que se obtuvo el polímero expandido y libre de solvente. El producto final se guardó en condiciones herméticas y se le denominó P11S-H.

La caracterización del polímero P11S-H se realizó mediante resonancia magnética nuclear de protón ^1H -RMN en cloroformo deuterado (CDCl_3) a 25°C , según el espectro de la Figura 22 obteniéndose las siguientes señales δ (ppm) : 1.1 ($-\text{CH}_3$); 2.35 ($\text{CO}-\text{CH}_2-$

CH₃); 2.65 (CO-CH₂-CH₂-CO); 2.85 (-CH₂-S-S-CH₂-); 3.45 (CH₂-N); 3.65 (O-CH₃); 3.95 (=CH-CH₂); 5.53 (=CH-) (Figura 28 en Resultados y discusión)

4.3.7 Síntesis de polímeros telequéricos con grupos terminales vinilo

La síntesis de polímeros telequéricos con grupos terminales vinilo se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa se realizó la síntesis del grupo terminador 4-vinil-bencilpiperazina y en la segunda etapa se llevó a cabo la polimerización de los monómeros 2-etil -2-oxazolina y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina, utilizando como iniciador DBB y terminando la reacción con la 4-vinil-bencilpiperazina.

4.3.7.1 Síntesis del terminador 4-Vinilbencilpiperazina.

En un balón de tres bocas se disolvieron 39.6 gr (0.46 moles) de piperazina seca en 500 mL de cloroformo bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se agregaron gota a gota 4.6 gramos (0.030 mol) de clorometilestireno (CMS) previamente destilado y seco, junto con trazas de hidroquinona.

Se mantuvo el sistema a 0° C por 10 horas. Posteriormente se vació el contenido del balón a una pera de decantación, a la cual se agregó 250 mL de agua desionizada. La mezcla se agitó vigorosamente y se descartó la fase acuosa. Este procedimiento de lavado se realizó 5 veces hasta que la fase acuosa se tornó transparente.

A continuación, la fase orgánica fue separada y se le agregó 5 g de sulfato de sodio anhidro para eliminar la humedad manteniendo la agitación durante 4 horas. Después, de este tiempo se filtró la mezcla y se evaporó el cloroformo en el rotavapor. Finalmente se obtuvieron 5.69 g de terminador 4-vinil-bencilpiperazina con un rendimiento de 94%.

El terminador obtenido se caracterizó por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H-RMN). El espectro se muestra en la Figura 29 (en Resultados y discusión).

Las mediciones se realizaron en cloroformo deuterado (CDCl_3) a 25°C , se obtuvieron las siguientes señales: $^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) δ (ppm): 1.65 (N-H); 2.4 (-NCH₂); 2.83 (-CH₂-N-H); 3.46 (Ar-CH₂); 5.22 y 5.75 (CH₂=); 6.7 (=CH); 7.3-7.39 (H-Aromático).

4.3.7.2 Síntesis de polímeros telequéricos con grupos terminales vinilo

Se llevó a cabo la síntesis de dos polímeros telequéricos terminados en grupos vinilo, los cuales fueron utilizados como entrecruzadores en la síntesis de hidrogeles. A continuación, se detalla la síntesis del telequérico P30 como caso típico.

En un balón seco se agregaron 0.488 g de iniciador DBB (0.0023 mol), 3.88 g de monómero Etoxa, (0.0391 mol), 2.077 g de monómero Esteroxa, (0.0132 mol) y 12.5 mL de acetonitrilo como solvente. La mezcla se agitó a 400 RPM y a 78°C por 5.5 horas. Después de este tiempo se detuvo la reacción y se dejó enfriar la mezcla hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Posteriormente, se añadieron 2.82 g del terminador 4-vinilbencilpiperazina bajo atmósfera de nitrógeno y la mezcla continuó en agitación por 24 horas más. Transcurrido este tiempo, se filtró la mezcla y el solvente se eliminó por evaporación.

Luego, el polímero obtenido fue disuelto en cloroformo y se le agregó 3 g de carbonato de potasio K_2CO_3 . Esta mezcla se mantuvo en agitación por 24 horas, luego se realizó una nueva filtración, El filtrado conteniendo el polímero en cloroformo se recibió en un matraz y se eliminó el solvente por evaporación. A continuación, el polímero fue nuevamente disuelto en cloroformo y la mezcla fue agregada gota a gota a un balón conteniendo éter dietílico con agitación continua, para producir la precipitación del polímero. Una vez que el polímero quedó adherido totalmente a las paredes del balón, se descartó la fase sobrenadante y se aplicó vacío al polímero para retirar por completo el solvente. Este procedimiento se realizó por triplicado.

Finalmente, el polímero fue disuelto en cloroformo nuevamente y se colocó en el evaporador rotatorio hasta lograr que quede expandido y libre de solvente, luego se guardó herméticamente. El polímero obtenido fue nombrado como P30.

Este telequérico final se caracterizó a través de espectroscopía $^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) como se observa en el espectro de la Figura 31(en Resultados y discusión) donde se identificaron las señales siguientes: $^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) δ (ppm) : 1.10 ($\text{CO-CH}_2\text{-CH}_3$); 2.30 ($\text{CO-CH}_2\text{-CH}_3$); 2.65 ($-\text{N-CO-CH}_2\text{-CH}_2-$); 2.70 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-OCH}_3$); 3.24 ($-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$); 3.35 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 3.59 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$); 3.65 (O-CH_3); 3.95 ($=\text{CH-CH}_2$); 5.25 y 5.75 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.53 ($=\text{CH-CH}_2$); 6.6 (Ar-CH=); 7.3-7.39 (H Aromático).

4.3.8 Síntesis de Hidrogeles a partir de telequéricos con grupos terminales

vinilo

Se realizó las síntesis de dos hidrogeles a partir de los telequéricos P30 y P31. A continuación, se detalla la síntesis del hidrogel HG P30 como caso típico del proceso.

En un vaso de precipitado se agregaron 0.4732 g (4.18 mmol) de N-Isopropilacrilamida (NiPAAm), 0.2010 g del polímero P30 y 0.030 g (0.2 mmol) del catalizador N,N,N,'N' tetrametiletilendiamina (TEMED). Estos reactantes se disolvieron en 3 mL de agua desionizada y se burbujeó nitrógeno en la solución durante 10 min. La mezcla se mantuvo a 5°C .

Mientras tanto, en otro vaso de precipitado se disolvieron 0.0202 g (0.07 mmol) de iniciador persulfato de potasio (KPS) en 0.5 mL de agua desionizada. La solución obtenida se añadió a la primera mezcla y se homogenizó suavemente. Finalmente, la solución se vertió al molde y se llevó a refrigeración a 5°C durante 8 horas para permitir la formación del hidrogel

Transcurrido este tiempo, el hidrogel se retiró del molde y se le nombró como HG P30. Después el hidrogel se lavó con 500 mL de agua destilada y en un vaso de precipitado se mantuvo sumergido en agua destilada, realizando cambios de agua cada 3 horas para asegurarnos que no quede residuos de los reactantes. Durante el proceso se observó el hinchamiento del hidrogel debido a la absorción de agua.

4.3.9 Hidrólisis de Hidrogeles

La hidrólisis se realizó para los hidrogeles HG P30 y HG P31. A continuación, se detalla la hidrólisis del hidrogel HG P30 como caso típico del proceso.

En un vaso de precipitado se agregaron 5.6 g del hidrogel HG P30 y 15 mL de una solución 0.1N de hidróxido de sodio (NaOH). El hidrogel permaneció sumergido en reposo durante 5 días a temperatura ambiente. Al quinto día el hidrogel se retiró de la solución de NaOH, se lavó una solución diluida 0.1N de ácido clorhídrico (HCl), se enjuagó con agua destilada y se dejó sumergido en 1000 mL agua destilada, se filtró y se secó. A este nuevo hidrogel se le denominó HG P30 H.

4.3.10 Pruebas comparativas de absorción de agua para hidrogeles

Se comparó las propiedades de absorción de agua para los hidrogeles hidrolizados HG P30H y HG P31H versus los hidrogeles HG P30 y HG P31 sin hidrolizar. A continuación, describimos el procedimiento típico para el hidrogel HG P30.

Se utilizó una porción del hidrogel HG P30 con un peso de 1.1787 g y se colocó en la estufa a 75°C aproximadamente por 4 horas hasta peso constante. El hidrogel seco HG P30 fue retirado de la estufa obteniéndose un peso de 0.0431 g.

Para el cálculo del grado de absorción de agua para cada hidrogel se utilizó la fórmula:

$$\text{Absorción} = \frac{(W_h - W_s)}{W_s}$$

Donde

W_h : peso del hidrogel con agua en el equilibrio

W_s : peso del hidrogel seco.

El grado de absorción para el hidrogel HG P30 sería

$$\text{Absorción} = (1.1787 \text{ g} - 0.0431 \text{ g}) / 0.0431 \text{ g} = 26 \text{ g H}_2\text{O} / \text{g de HG P30 seco}$$

El cálculo del grado de absorción para todos los hidrogeles se presenta en el Anexo IX

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)

Se seleccionó el DBB como iniciador porque este compuesto presentaba dos grupos reactivos capaces de iniciar la polimerización de las 2-oxazolininas de forma bilateral, permitiendo el crecimiento polimérico en dos “brazos”; a la derecha e izquierda del polímero y de este modo, incorporar el grupo funcional deseado en ambos extremos de las cadenas.

El iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB) fue cristalizado de acuerdo al método descrito por Zhang³⁵ empleando hexano a 70°C debido a su alta solubilidad en este solvente. El DBB se disolvió en hexano notándose la presencia de impurezas insolubles, que fueron retiradas por filtración. Una vez purificado el DBB por recristalización, se analizó estructuralmente mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno ¹H-RMN (en CDCl₃) como se muestra en el espectro de la Figura 7, obteniéndose las siguientes señales: ¹H-RMN (en CDCl₃) δ (ppm): 3.95 (-CH₂Br); 5.98 (=CH-). donde la señal del CH₂Br aparece en 3.95 ppm por encontrarse electronegativamente desprotegido, ya que se encuentra adyacente al bromo, Por otro lado, la señal del grupo funcional =CH- se encuentra en el rango en el que aparecen los protones vinílicos (5.5 - 6.5 ppm)³⁹ a campo bajo debido al efecto de resonancia electrónica que afectan el campo magnético, encontrándose la estructura del DBB en concordancia con el espectro reportado por López³⁶.

Asimismo, se llevó a cabo la caracterización del DBB mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier como se muestra en la Figura 8 obteniéndose las siguientes señales: λ⁻¹ (cm-1): 3018 (C-H alifático); 1429 (H₂C-Br); 970.5 (HC=CH). Estas bandas coinciden con los grupos funcionales propios de la molécula del iniciador DBB.

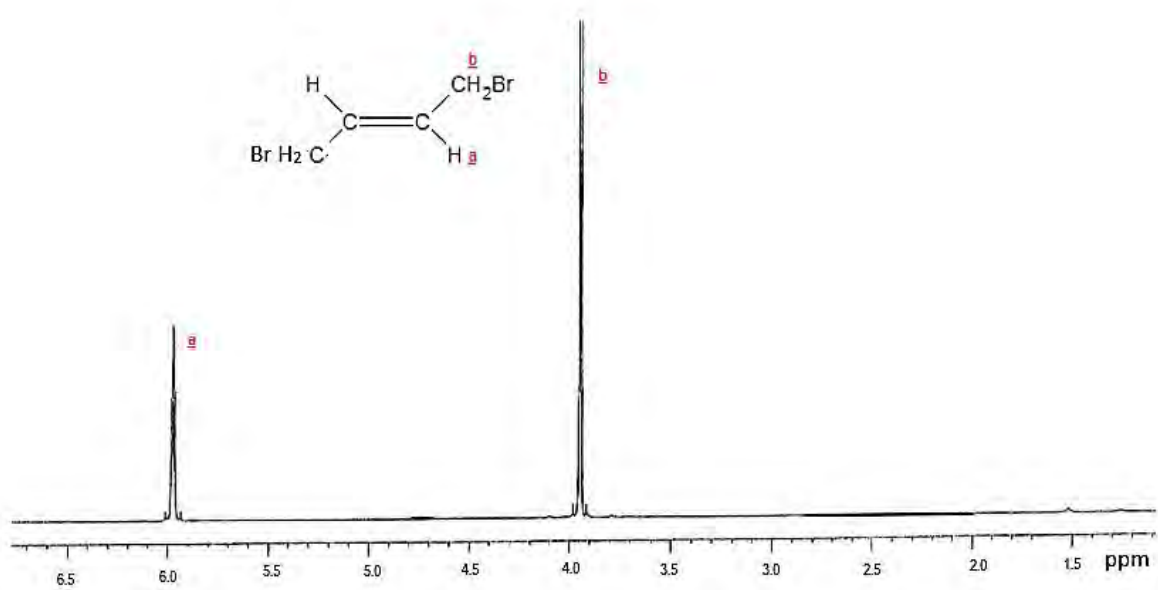


Figura 7. Espectro $^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) del *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)

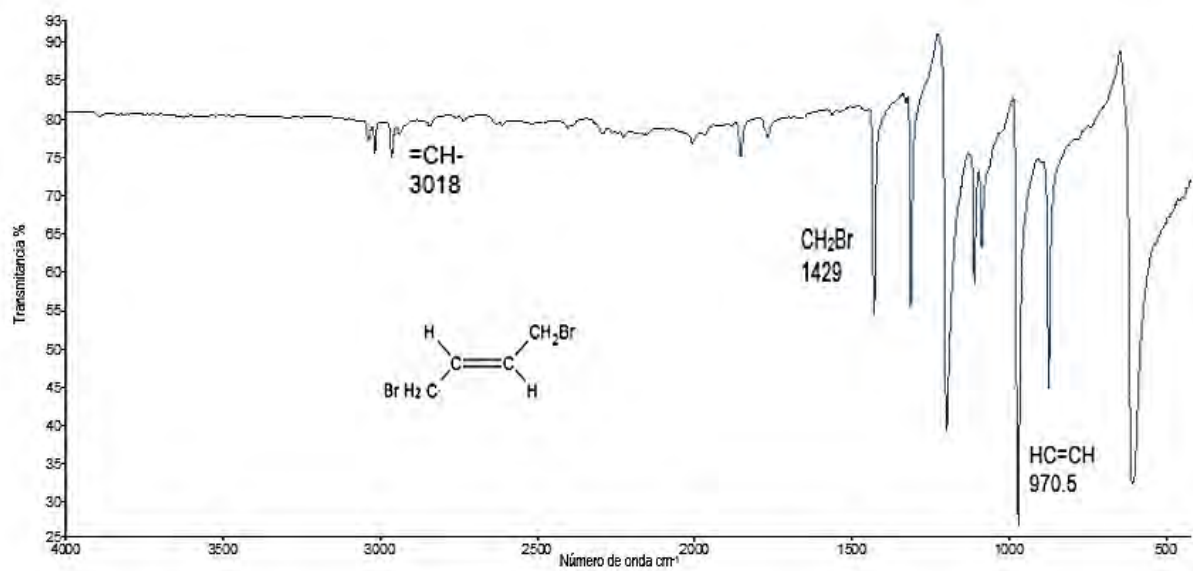


Figura 8. Espectro FTIR del *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)

5.2 Síntesis y purificación del monómero 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina

(Esteroxa)

La síntesis se realizó en dos etapas. En la primera etapa se llevó a cabo la síntesis del compuesto metil 7-cloro-4-oxo-5-aza- heptano, denominado "Intermediario", mediante la reacción de condensación entre cloruro de metil succinilo y cloruro de 2-cloroetilamonio, en presencia de trietilamina. En esta etapa se mantuvo una temperatura controlada de 0 °C, con el fin de evitar posibles reacciones secundaria no deseadas, debido al carácter exotérmico de la reacción.

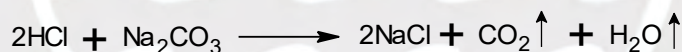
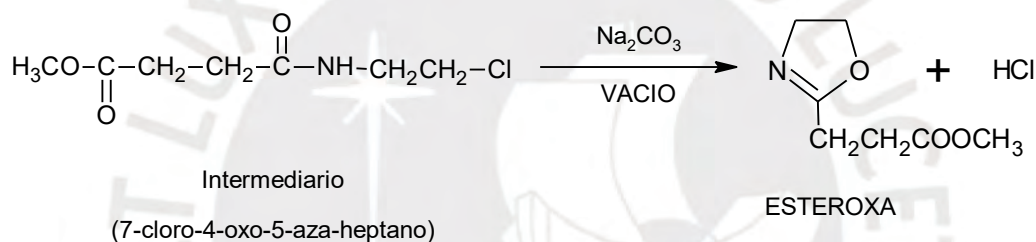
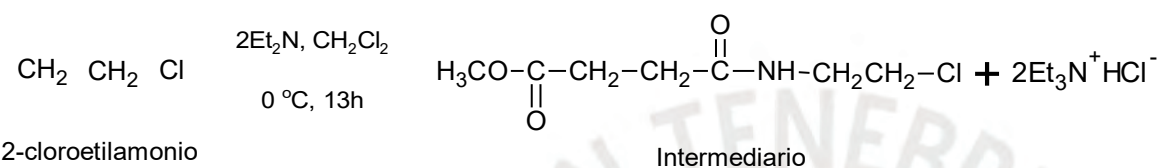
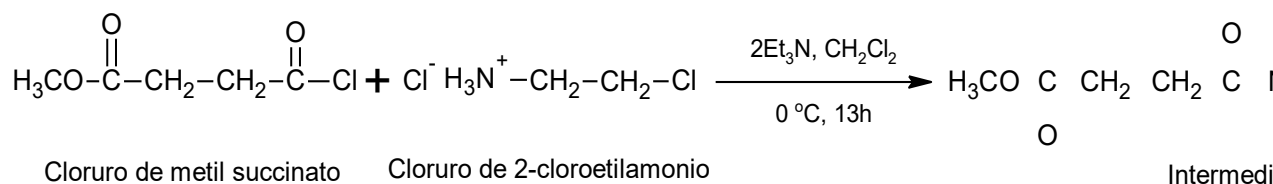
En la segunda etapa de la síntesis, se llevó a cabo la ciclación intramolecular del intermediario mediante la deshidrohalogenación en presencia de carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3) y bajo condiciones de vacío, generando así el monómero 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa). (Esquema 16)

El carbonato de sodio se añadió como base inorgánica suave para facilitar la eliminación del ion cloruro y promover el cierre del anillo oxazolínico. La aplicación de vacío de 0.1 mm Hg favoreció tanto a la ciclación como a la purificación del producto por destilación fraccionada.

La caracterización estructural del monómero Esteroxa se realizó mediante su espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno ^1H -RMN (Figuras 41 en el Anexo VIII) en cloroformo deuterado (CDCl_3) a 25°C, obteniéndose las siguientes señales: ^1H -RMN (en CDCl_3) δ (ppm): 3.78-3.68 (-N-CH₂); 4.18-4.11 (-CH₂-O-); 2.45-2.53 (-CH₂-C=N-); 2.54-2.62 (-CH₂-CO-O-); 3.62 (CH₃-O-CO).

Asimismo, el monómero Esteroxa se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Figura 45) donde se identificaron las señales siguientes: λ^{-1} (cm^{-1}): 2954(C-H alifático), 1734 (C=O), 1670 (C=N imino), 1159 (C-O-C). Estas señales son características de los grupos funcionales presentes en la

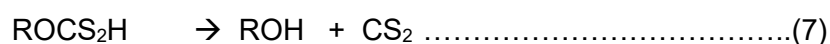
estructura del monómero y a su vez el espectro está en concordancia con el reportado por Zarka³⁷.



Esquema 16. Síntesis de la 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)^{33,37}

5.3 Purificación del Etil xantato de potasio

El etil xantato de potasio es inestable a lo largo del tiempo, ya que experimenta reacciones de hidrólisis y descomposición produciendo ácido xántico y disulfuro de carbono²⁰. Elizondo et al. estudiaron la inestabilidad del xantato de potasio y propusieron las siguientes reacciones para su hidrólisis y descomposición:



Mustafa et al. obtuvieron el espectro UV/visible del xantato de potasio en soluciones acuosas, el cual debido a la presencia de grupos cromóforos, presenta dos picos característicos ubicados a 226 nm y a 301 nm. Asimismo, afirmaron que la aparición de un tercer pico en la posición 206 nm indicaría la presencia de disulfuro de carbono (CS_2), producto de la descomposición del xantato²³. Para esta investigación se utilizó etil xantato de potasio comercial de la marca Sigma-Aldrich al 96% de pureza, al cual se realizó el análisis espectrofotométrico UV/vis en el rango de 200 a 400 nm. El espectro UV/vis obtenido mostro los dos picos característicos con valores de absorbancias de 0.643 y 1.216 para 226 nm y 301 nm, respectivamente. Sin embargo, se advirtió la aparición de un pico a 206 nm, que nos indicaría presencia de CS_2 como se muestra en la Figura 9. Por esta razón, se realizó la purificación y recristalización del etil xantato de potasio de acuerdo al método de Garip F.& Özdag H. mediante su disolución en acetona a 40°C y precipitación en tolueno²². Se obtuvo un nuevo espectro UV/visible del etil xantato de potasio purificado (Figura 10) observándose la desaparición del pico a 206 nm

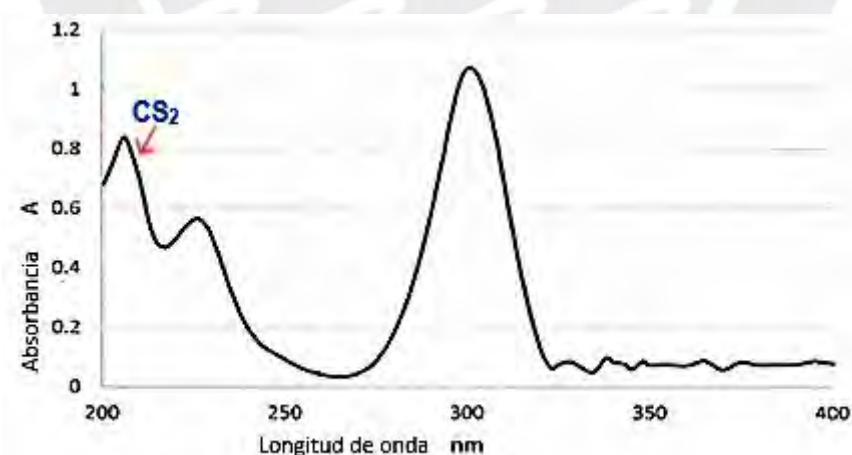


Figura 9. Espectro UV/vis del etil xantato de potasio comercial marca Sigma-Aldrich

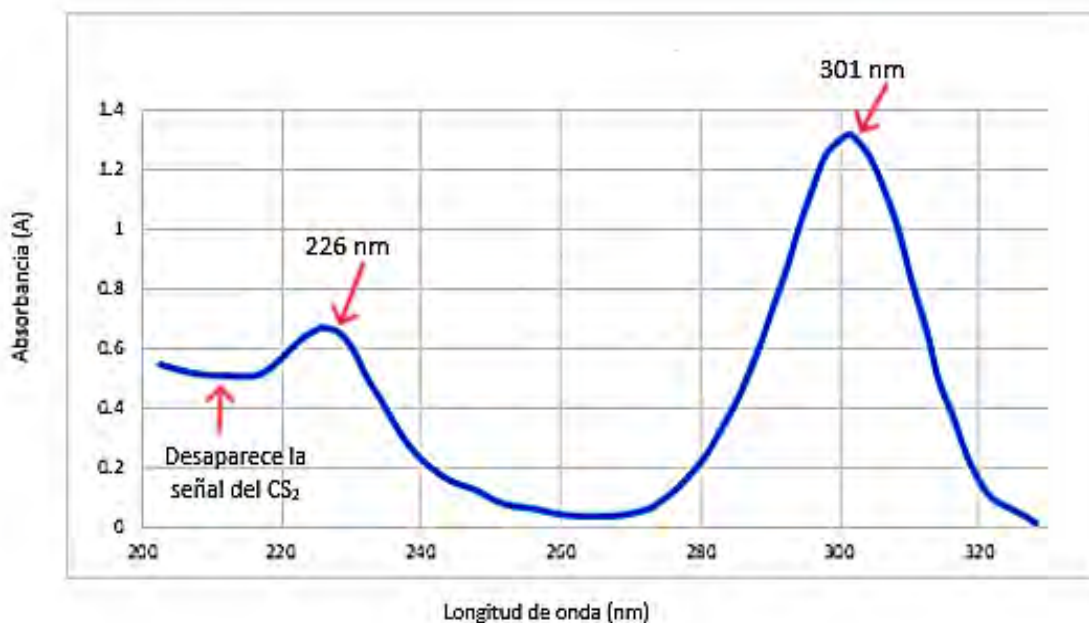


Figura 10. Espectro UV/ vis del etil xantato de potasio purificado

Asimismo, se comparó los valores del coeficiente de extinción ϵ , con el reportado por Pomianowski²¹ que fue de $17\,750\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ para una absorbancia medida a una longitud de onda de 301 nm. El valor de ϵ obtenido para el etil xantato de potasio comercial fue de $15674\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, por debajo del esperado, y se le comparó con el coeficiente de extinción ϵ del etil xantato de potasio después de la purificación obteniéndose un valor de $17351\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, más cercano al reportado por Pomianowski. Los valores del coeficiente de extinción ϵ se muestran en la Tabla 3. Estos valores fueron calculados mediante la siguiente fórmula³⁸. Los cálculos se presentan en el Anexo II

$$A = \epsilon \times C \times l \dots\dots\dots (8)$$

Donde:

A: Absorbancia a una determinada longitud de onda máxima

ϵ : Coeficiente de extinción

C: Concentración del etil xantato de potasio en la medición.

l: espesor de la celda del equipo UV. (longitud de trayectoria de la luz en la muestra)

Tabla 3. Comparación de coeficientes de extinción entre etil xantato de potasio comercial y el purificado

Etil xantato de potasio ^a	Abs ^b a 301 nm	Abs ^b a 226 nm	ϵ ^c (301 nm)
Comercial de Sigma-Aldrich	1.216	0.643	15674
Purificado	1.318	0.673	17351
Reportado por Pomianosky ²⁰	1.34	-	17750

Donde:

a: Etil xantato de potasio

b: Absorbancia

c: Coeficiente de extinción (ϵ)

Por otro lado, también se determinó la pureza del etil xantato de potasio purificado mediante el análisis de su espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno en cloroformo deuterado (CDCl_3) a 25°C. Las señales obtenidas fueron $^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) δ (ppm): 1.35 (CH_3); 4.45 ($\text{CH}_2\text{-O}$). (Figura 11) La inexistencia de picos extraños corroboró la pureza del compuesto. Se obtuvo también el espectro FTIR del etil xantato de potasio y se identificaron las bandas asociadas a los grupos funcionales presentes en la molécula como son la banda a 2900 cm^{-1} correspondiente al estiramiento alifático CH_2 y CH_3 , a 1180 cm^{-1} el estiramiento del grupo C-O-C y a 1050 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C=S , (Figura 12). La humedad presente se debe a las características higroscópicas del etil xantato de potasio.

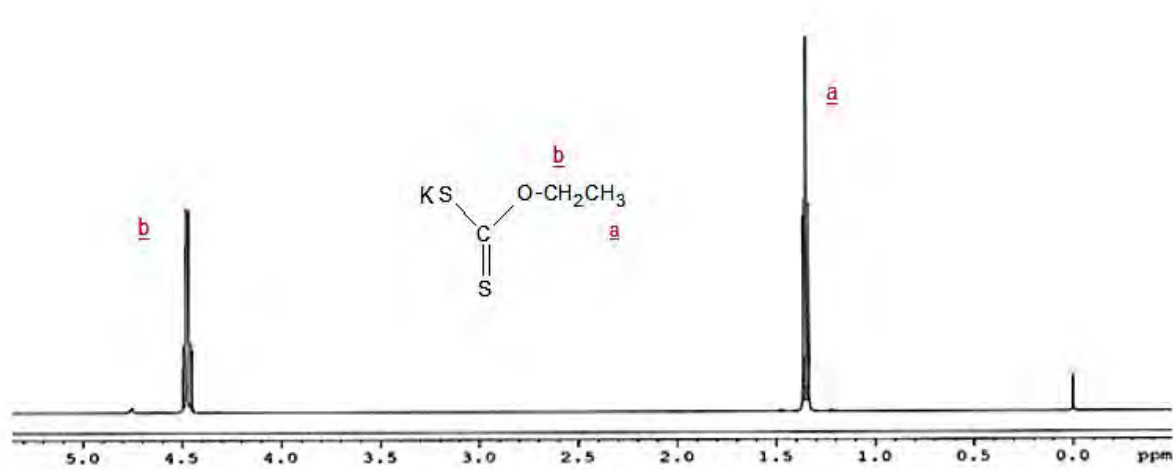


Figura 11. Espectro $^1\text{H-NMR}$ del etil xantato de potasio purificado en CDCl_3 a 25°C

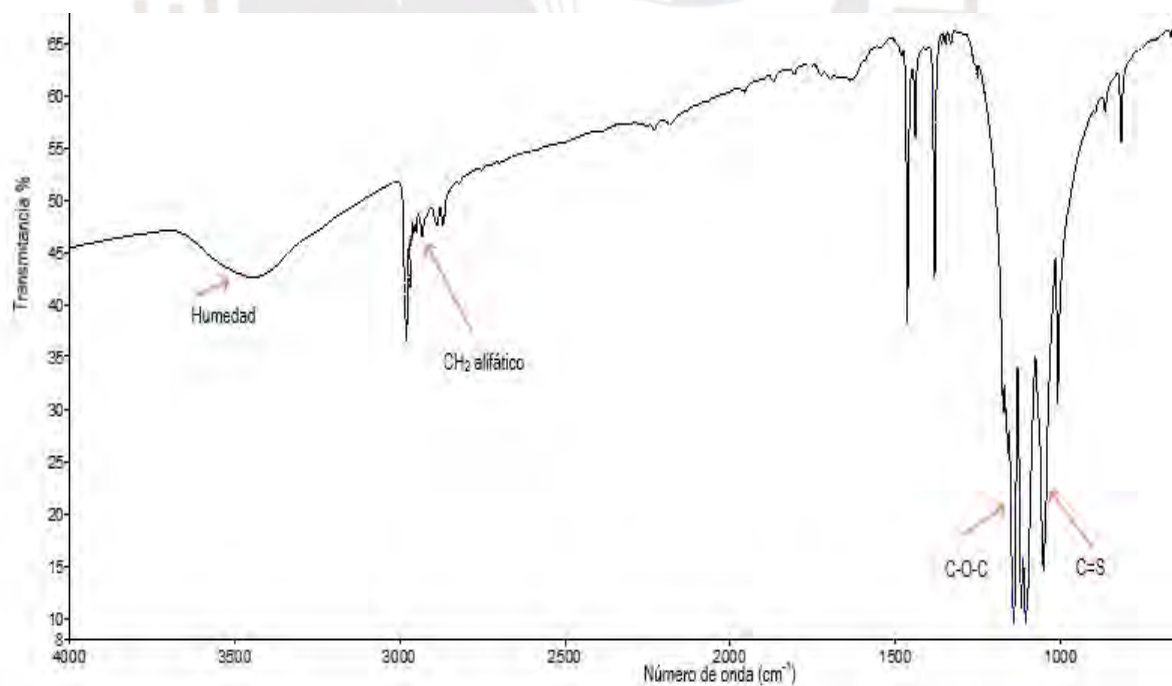


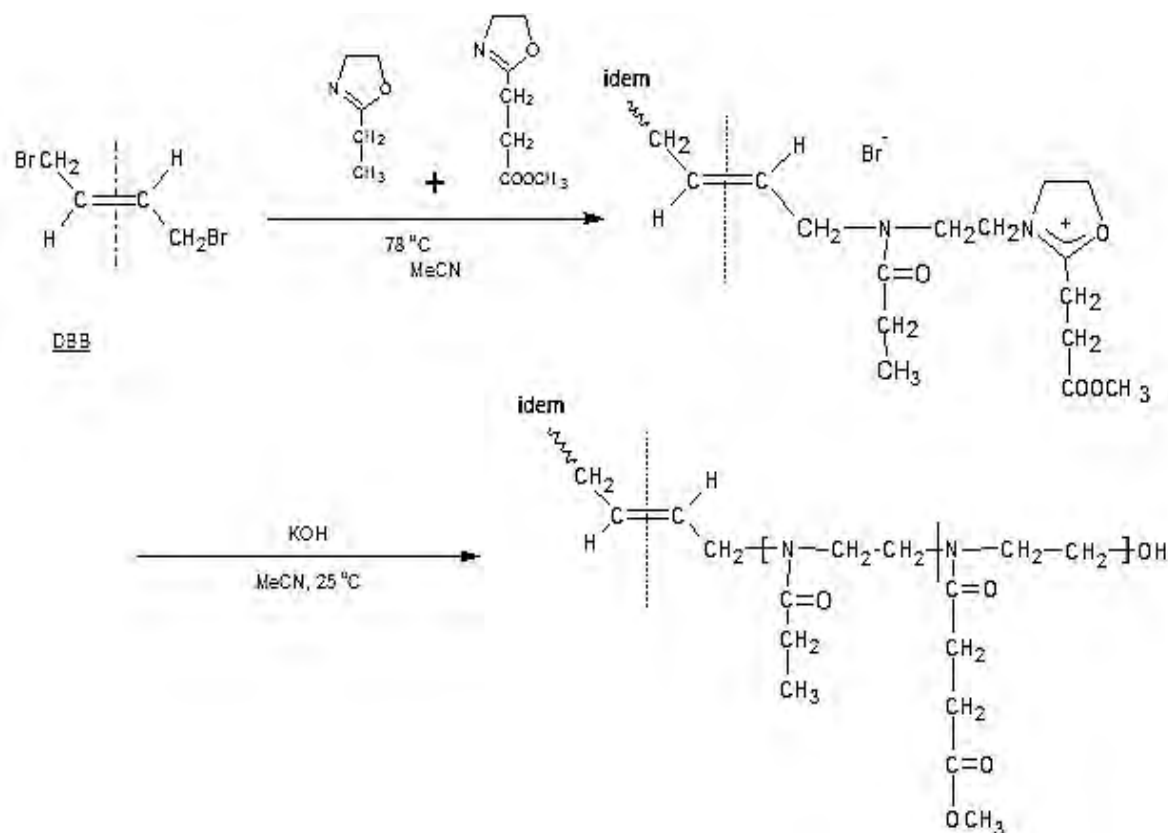
Figura 12. Espectro FTIR del etil xantato de potasio purificado.

5.4 Determinación del tiempo de reacción para obtener el 100% de conversión en la polimerización de 2-etil-2-oxazolina (Etoxa) y 2-metoxicarboniletíl-2-oxazolina (Esteroxa)

Previo a la síntesis de los polímeros telequéricos terminados en etil xantato y vinilo, era necesario saber el tiempo de reacción en el que se podría obtener una conversión total de los monómeros. Para esto se llevó a cabo tres polimerizaciones con diferentes tiempos de reacción. La primera polimerización se realizó con 3.29 g (0.033 moles) de 2-etil-2-oxazolina (Etoxa) y 1.27 g (0.008 moles) de 2-metoxicarboniletíl-2-oxazolina (Esteroxa), usando 0.4055 g (0.0019 moles) de iniciador bifuncional 1,4-*trans*-dibromobuteno (DBB). Se utilizaron los monómeros en una proporción molar Etoxa/Esteroxa de 80/20 y se empleó una relación molar inicial (Etoxa + Esteroxa) /Iniciador igual a 21.6. La polimerización se llevó a cabo a 78°C, empleando 10 mL de acetonitrilo como solvente, con un tiempo de reacción de 1.5 horas.

Bajo similares condiciones experimentales se llevaron a cabo la segunda y tercera polimerización con tiempos de reacción de 3 y 4.5 horas, respectivamente.

Cada polimerización fue terminada con la incorporación de solución metanólica de 0.22 g de hidróxido de potasio (KOH) en agitación constante por 24 horas a temperatura ambiente. Como resultado, se obtuvieron tres polímeros diferentes nombrados como P10A, P10B y P10C correspondientes a tiempos de reacción de 1.5, 3.0 y 4.5 horas, respectivamente. La reacción de síntesis se muestra en el Esquema 17.



Esquema 17.- Reacción de polimerización de los telequéricos P10 A, P10 B y P10 C

Los rendimientos obtenidos en la síntesis de los polímeros P10 A, P10 B y P10 C fueron de 60.1 %, 83.4 % y 93 %, respectivamente, lo que nos permitió conocer el progreso de la conversión a través del tiempo de reacción. Para esto se ploteó el porcentaje de conversión vs tiempo de reacción obteniéndose una curva con la cual se pudo predecir que en un tiempo aproximado de polimerización de 5.5 horas se obtendría un 100% de conversión de los monómero en la polimerización (Figura 13). Los cálculos para la obtención de los rendimientos se presentan en el Anexo III.

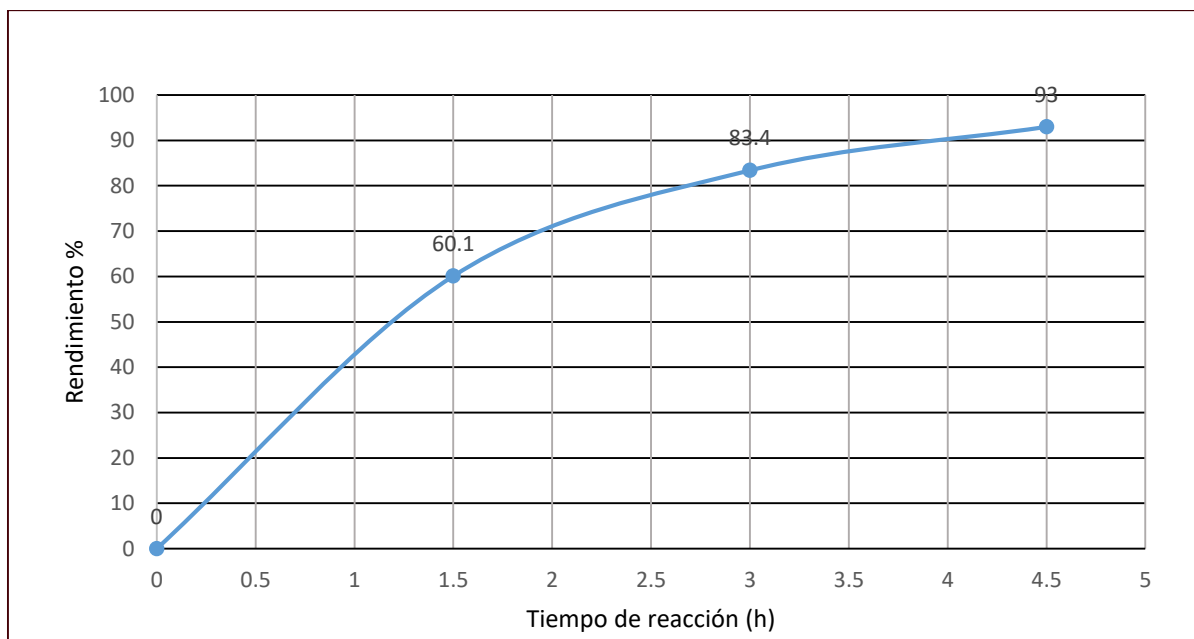


Figura.13 Progreso de la polimerización de las 2-oxazolininas (Etoxa y Esteroxa) en el tiempo de reacción.

Los polímeros obtenidos P10 A, P10 B y P10 C fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN). En la Figura 14 se muestra el espectro ^1H RMN del polímero 10A, mediante el cual se pudo confirmar la estructura del polímero obtenido a partir de la identificación de las señales “d”, “e” y “f+g”, correspondientes a los monómeros Etoxa y Esteroxa, así como las señales “a” y “b” del iniciador las cuales evidencian la presencia de monómeros e iniciador, en el polímero. De igual forma se realizó para los polímeros 10B y 10C cuyos espectros se presentan en las Figuras 42 y 43 (en el Anexo VIII) respectivamente.

Por otro lado, no fue posible calcular con exactitud el porcentaje de conversión a partir de los espectros ^1H -RMN debido a que la señal “f+g” correspondiente al monómero Esteroxa se encontraba traslapada con la señal “d” del monómero Etoxa, lo que no permitió la cuantificación precisa de la integral de la señal. Por esto se prefirió usar los rendimientos para aproximar el tiempo de reacción adecuado para el 100 % de conversión.

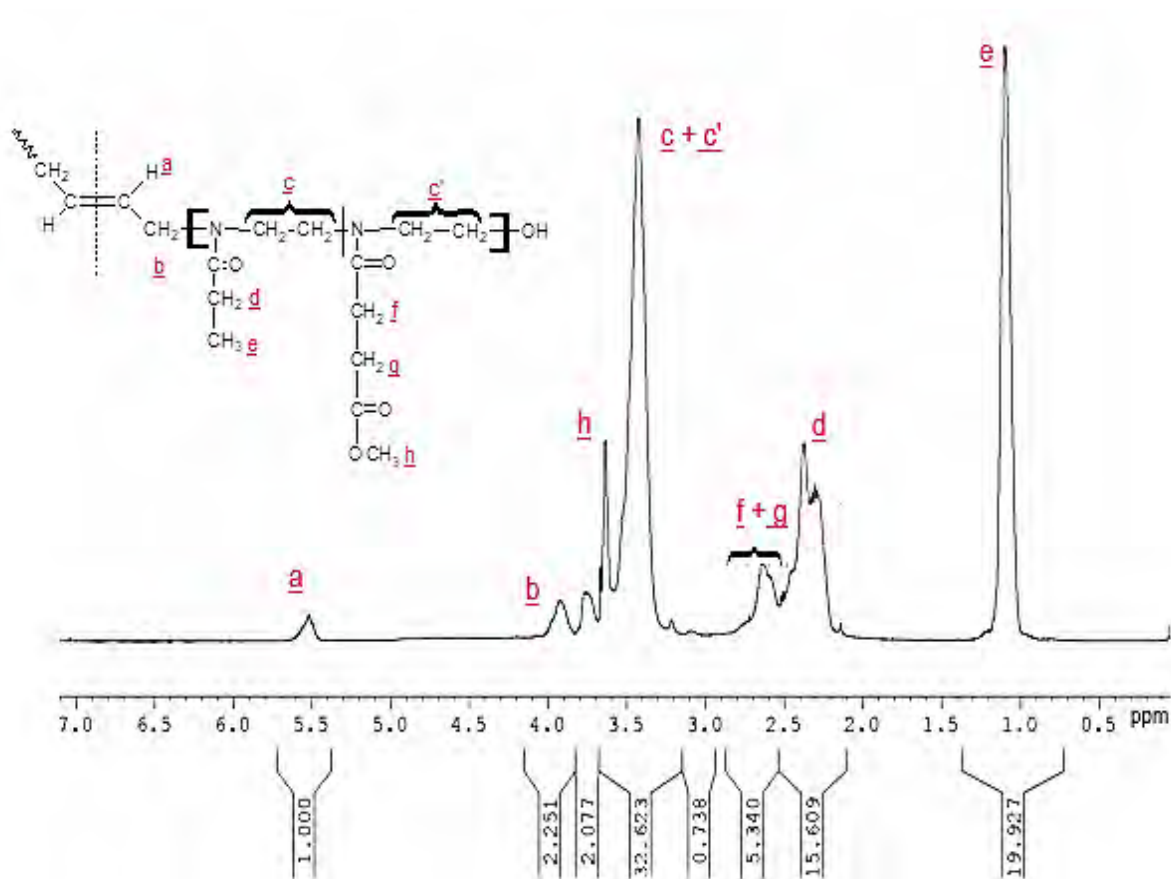


Figura 14. Espectro $^1\text{H-RMN}$ del telequérico P10 A en CDCl_3 a 25°C

5.5 Síntesis y caracterización de telequéricos terminados en etil xantato

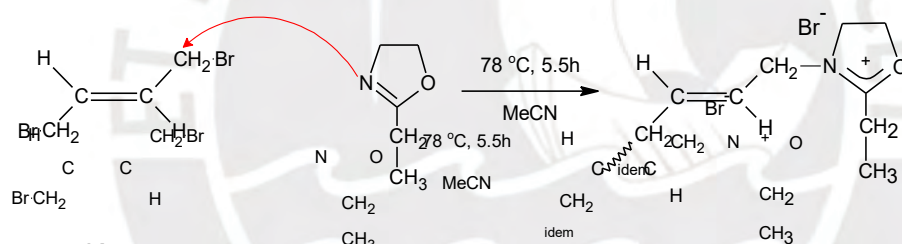
La síntesis se realizó mediante polimerización catiónica por apertura de anillo de los monómeros 2-etil-2-oxazolina (Etoxa) y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa) utilizando como iniciador 1,4-*trans*-dibromobuteno, a una temperatura de 78°C durante un tiempo de 5.5 horas, empleando acetonitrilo como solvente y etil xantato de potasio como agente terminador. Esta polimerización sería termodinámicamente favorable debido a la estabilidad de las amidas terciarias que se formarían² y la tensión propia del anillo oxazolinico presente en los monómeros.

El etil xantato de potasio, utilizado para terminar la polimerización, fue agregado con un exceso molar de 10:1 respecto al iniciador. Se utilizó esta proporción considerando que el etil xantato de potasio debería reaccionar con ambos extremos de la cadena polimérica, debido a que se utilizó un iniciador bifuncional como el 1,4-*trans*-dibromobuteno que permite el crecimiento de la cadena polimérica en ambas direcciones.

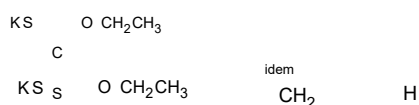
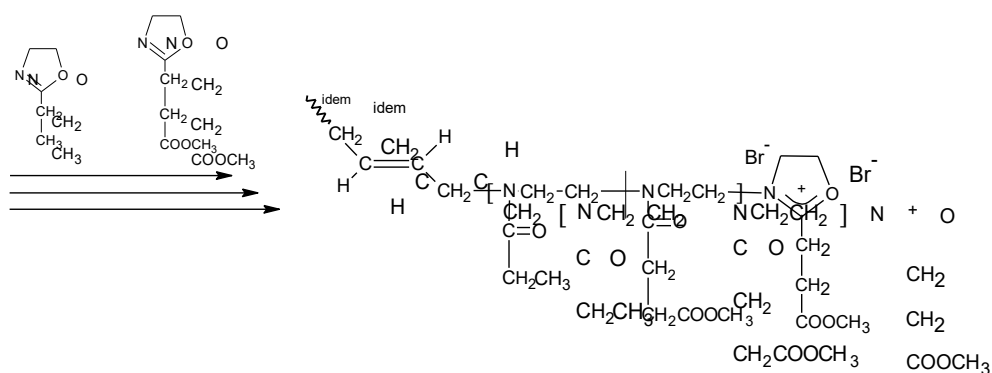
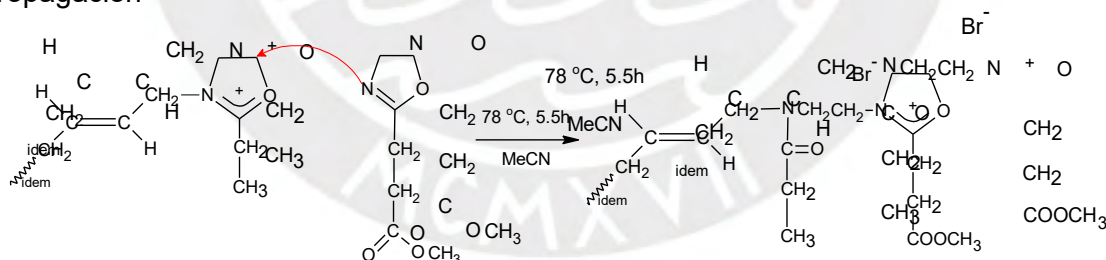
El mecanismo propuesto para esta reacción sería el tipo iónico, ya que el contraión presente en el iniciador es el ión bromuro (Br^-) el cual posee una nucleofilicidad menor que la de los monómero 2-oxazolininas^{2,7} (Esquema 18).

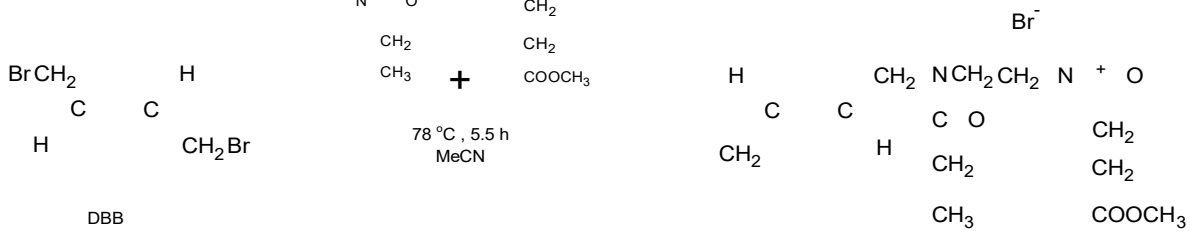
Se sintetizaron bajo condiciones similares tres telequéricos con grupos terminales xantato a los que se les denominaron P11, P12 y P13.

Iniciación



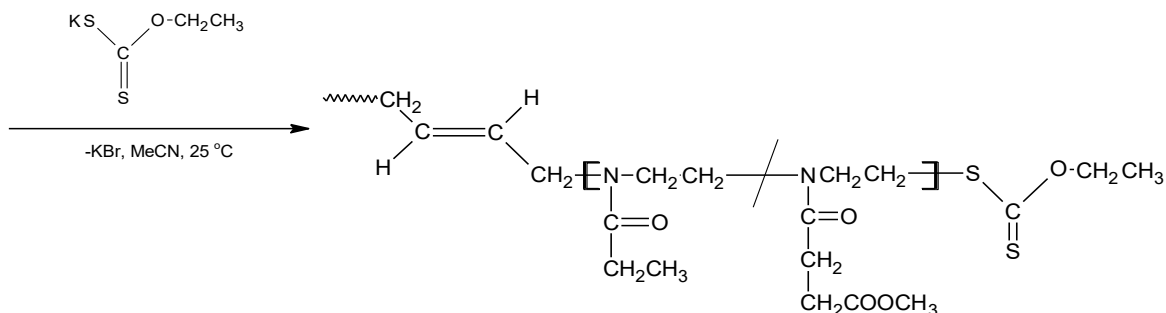
Propagación





DBB

Terminación



Esquema 18. Mecanismo de polimerización de telequéricos terminados en etil xantato

En la Figura 15 se muestra el espectro ^1H -RMN del telequérico P11, donde se identificaron las señales “d” y “e” del Etoxa, así como la señales “f+g” y “h” asociadas al Esteroxa. También se observaron las señales “a” y “b” correspondientes al iniciador y las señales “i” y “j” asociadas a los grupos metileno y metilo del terminador, corroborando de esta manera la presencia de estos componentes en la estructura del polímero.

Asimismo, se determinó el porcentaje molar experimental de cada monómero presente en el telequérico mediante la comparación de la integral de la señal “d” (del monómero Etoxa) o la integral de las señales “f+g” (del monómero Esteroxa) frente a la suma de ambas integrales (“d” + “f+g”). Además, se calculó el grado de polimerización experimental. Este se obtuvo a partir de la comparación de la suma de las integrales de las señales “d” del Etoxa y “f+g” del Esteroxa versus la integral de la señal “a” del grupo =CH del iniciador. El cálculo detallado se encuentra en el Anexo V.

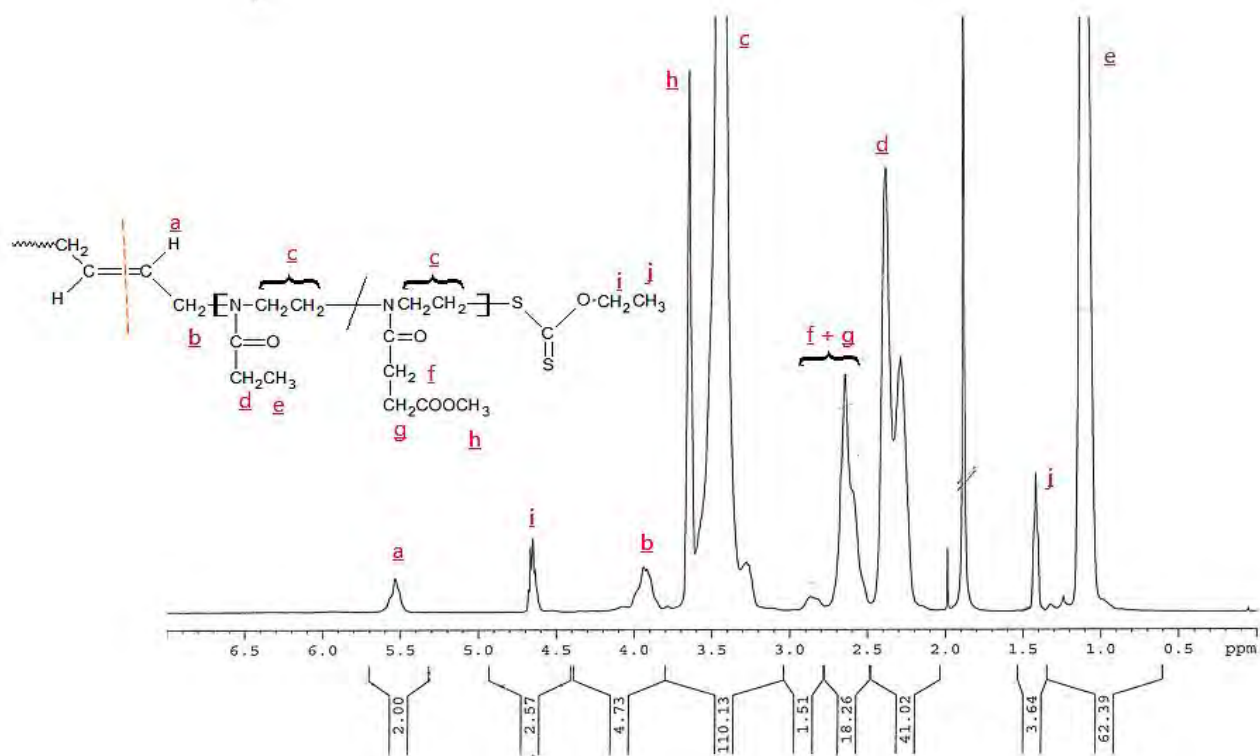


Figura 15. Espectro ¹H-RMN del telequ lico P11 en CDCl₃ a 25 C

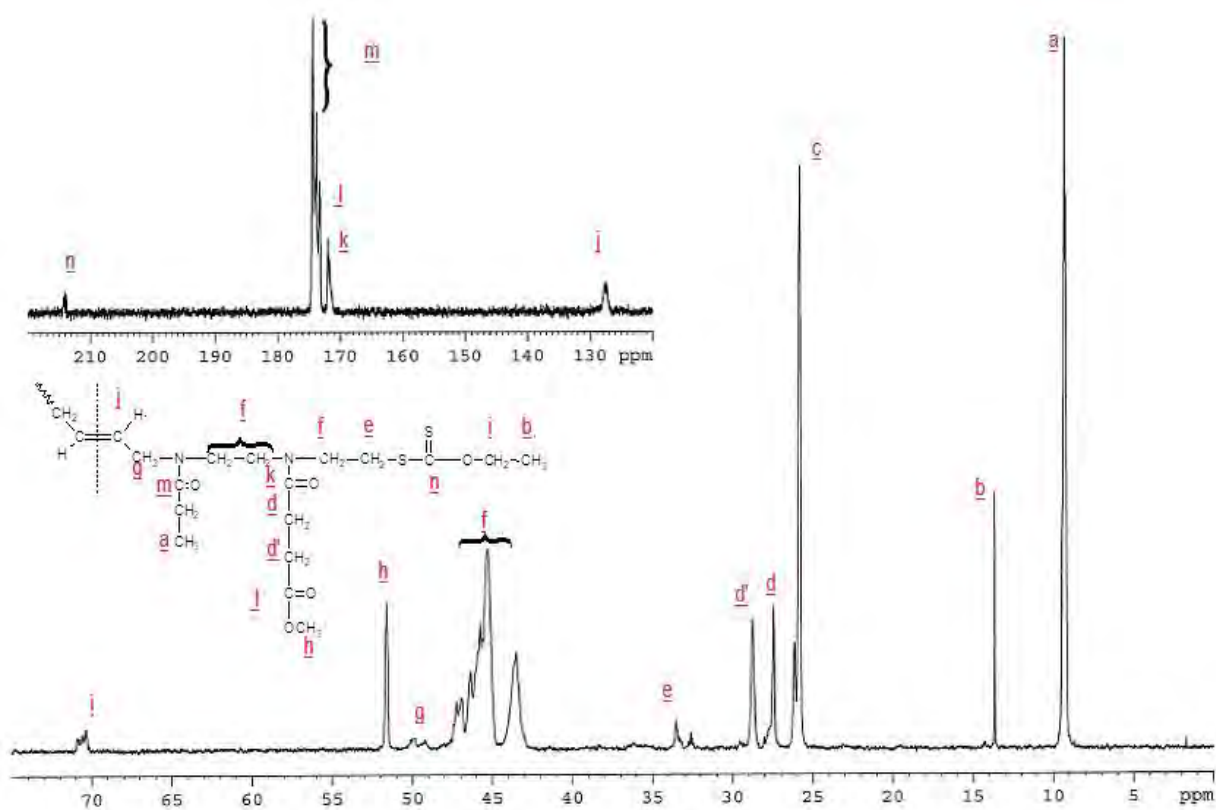


Figura 16. Espectro ¹³C-RMN del telequ lico P11 en CDCl₃ a 25 C

Del mismo modo, en el espectro ^{13}C -RMN del telequérico P11 (Figura 16) se observaron las señales características de los carbonos correspondientes a los monómeros incorporados en la cadena polimérica. Entre las principales se encuentran la señal "a" del carbono CH_3 del Etoxa y "h" del carbono OCH_3 del Esteroxa. Además, se identificaron las señales de los carbonos carbonílicos contenidos en los monómeros como las señales "m", "l", y "k". A su vez se identificó la señal "n" del carbono tiocarbonílico $\text{C}=\text{S}$ del terminador etil xantato que forma parte de la cadena polimérica y finalmente se observó la señal "j" del carbono insaturado $\text{C}=\text{C}$ correspondiente al iniciador. La presencia de dichas señales indicaría que se trata de la estructura esperada para el telequérico P11.

Finalmente, las bandas registradas en el espectro FTIR de telequérico P11 también coinciden con los grupos funcionales presentes en la molécula como la banda a 2978 cm^{-1} correspondiente al estiramiento alifático $\text{C}-\text{H}$, las bandas a 1734 cm^{-1} y 1629 cm^{-1} correspondientes al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ tanto del grupo éster, y del grupo amida respectivamente, la banda a 1440 cm^{-1} del grupo $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ presente en el iniciador y la presencia de la banda a 1193 cm^{-1} del estiramiento $\text{C}=\text{S}$ del terminador etil xantato en el telequérico P11 (Figura 17)³⁹

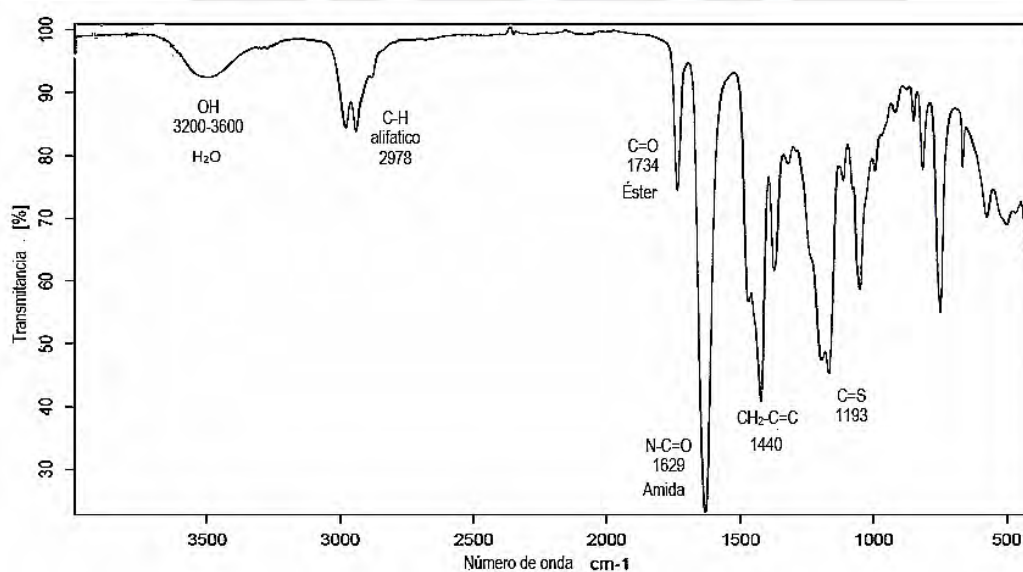


Figura 17. Espectro FTIR del telequérico P11

También se sintetizaron los telequéricos P12 y P13 este último formado únicamente por un solo tipo de monómero el 2-etil-2-oxazolin. El P13 se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear obteniéndose las señales “d” y “e” correspondientes a la Etoxa, las señales “a” y “b” de los protones de los grupos $-\text{CH}_2\text{Br}$ y $=\text{CH}-$ del iniciador DBB, también se observan las señales “f” y “g” correspondientes a los protones CH_2 y CH_3 del terminador etil xantato lo que nos podría corroborar la estructura esperada del telequérico P13 (Figura 18).

También se analizó el telequérico P13 mediante su espectro FTIR (Figura 19), el cual presenta la banda característica del enlace carbonilo $\text{C}=\text{O}$ correspondiente al grupo amida, las bandas del grupo $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ del DBB y la banda del estiramiento $\text{C}=\text{S}$ del terminador etil xantato, lo cual nos sugiere que el telequérico 13 presenta la estructura propuesta.

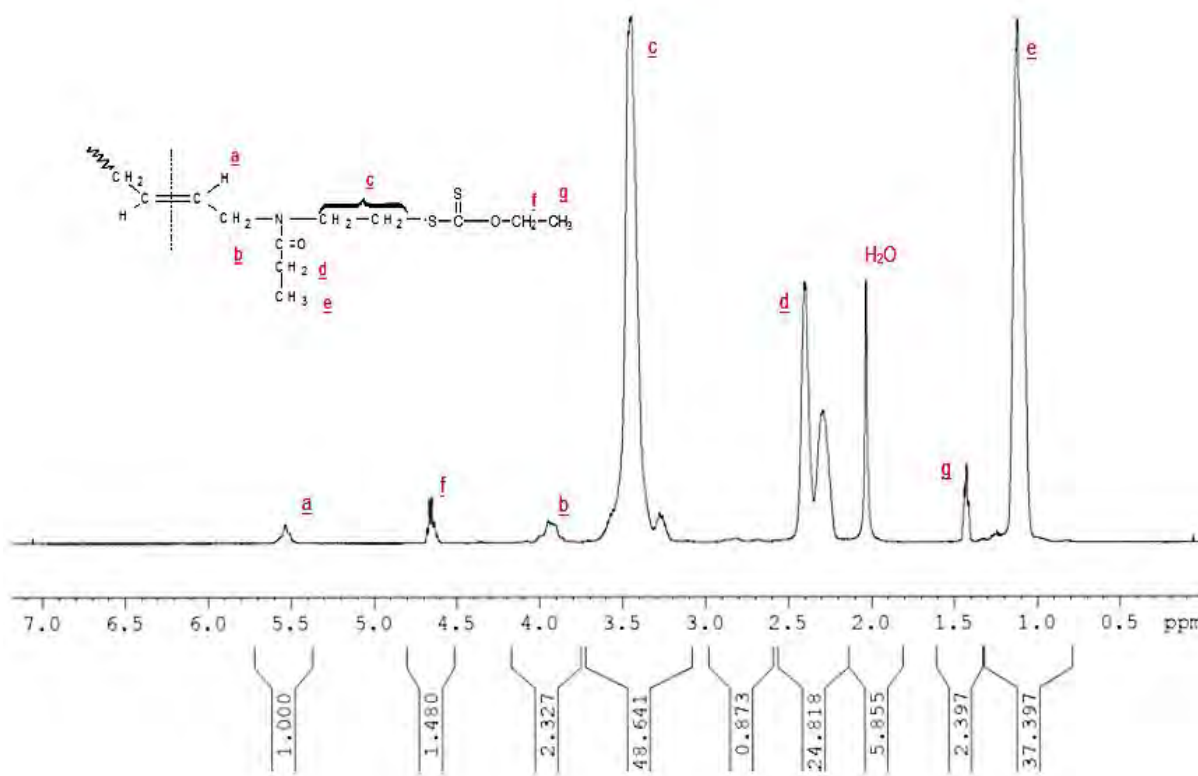


Figura 18. Espectro ^1H -RMN del telequérico P13 en CDCl_3 a 25°C

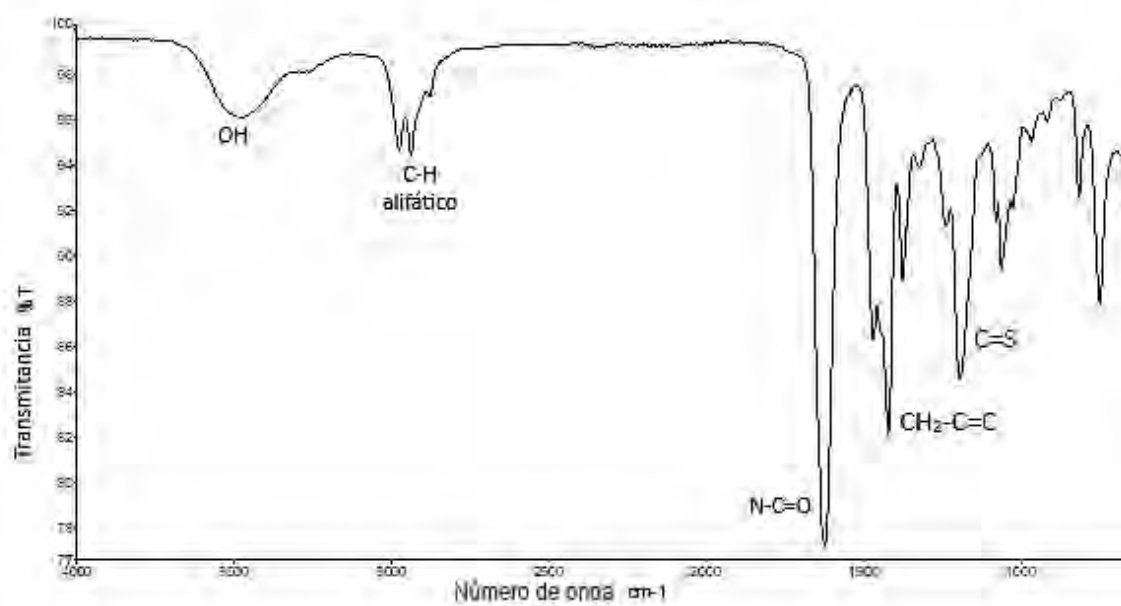


Figura 19. Espectro FTIR del telequélulo P13

Las cantidades requeridas para la síntesis de los telequélulos P11, P12 y P13 junto con los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Tabla 4. Los cálculos detallados se encuentran en el Anexo V.

Tabla 4. Resultados experimentales de la síntesis de telequélcos con grupo terminal etil xantato.

Telequélco ^a	P11	P12	P13
Iniciador ^b (moles)	0.00234	0.00235	0.0023
Etoxa ^c (moles)	0.0416	0.0489	0.0513
Esteroxa ^d (moles)	0.0102	0.0125	0
Terminador ^e (moles)	0.0233	0.0233	0.0233
M _{on} /DBB (Teórico) ^f	22	26	22
M _{on} /DBB (RMN) ^g	25	29	25
Etoxa % ^h	81.8	81	100
Esteroxa % ⁱ	18.2	19	0
M _n ^j [g/mol]	3047	3400	2770
F ^k %	64	68	80

Donde:

- a: Denominación del telequélco
 - b: trans-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)
 - c: 2-etil-2-oxazolina (Etoxa)
 - d: 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)
 - e: etil xantato de potasio.
 - f: Relación molar inicial, número de moles (Etoxa + Esteroxa) / número de moles del iniciador.
 - g: Grado de polimerización experimental obtenido comparando la suma de las señales “d” y “f+g” de Etoxa y Esteroxa versus la señal “a” o “b” del iniciador, en el espectro ¹H-RMN
 - h: Porcentaje molar de Etoxa presente en el telequélco, calculado a partir del espectro ¹H-RMN comparando la señal “d” de Etoxa versus la suma de las señales para ambos monómeros “f+g” + “d”
 - i: Porcentaje molar de Esteroxa presente en el telequélco, calculado a partir del espectro ¹H-RMN comparando la señal “f+g” de Esteroxa versus la suma de las señales para ambos monómeros “f+g” + “d”.
 - j: Peso molecular experimental del polímero obtenido a partir del grado de polimerización experimental del telequélco multiplicado por los pesos moleculares de los monómeros, más el peso molecular remanente del iniciador y terminador presente en la molécula del telequélco.
 - k: Funcionalización calculada a partir del espectro ¹H-RMN comparando la señal “i” de etil xantato versus la señal “a” del iniciador.
- l. Las condiciones de polimerización fueron de 78°C con 12 mL de acetonitrilo como solvente, tiempo de reacción 5.5 horas.

La funcionalización es el porcentaje de unión de los extremos de las cadenas poliméricas con el terminador etil xantato y fue calculada mediante la comparación de la señal de los protones correspondientes al etil xantato, versus la señal de los protones del iniciador. Estas señales, por ejemplo, se pueden observar en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de la Figura 15 para el polímero P11, donde se destaca la señal “i” en 4.65 ppm, correspondiente al grupo metileno ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$) del etil xantato, y la señal “a” en 5.51 ppm, correspondiente al grupo ($=\text{CH-}$) del iniciador. El cálculo se detalla en el Anexo V.

En esta investigación los telequélcos P11, P12 y P13 obtenidos presentaron una funcionalización de 64, 68 y 80%, respectivamente. Los resultados nos indicarían que no todas las cadenas poliméricas formadas lograron reaccionar con el etil xantato de potasio, es decir, que algunas cadenas poliméricas no presentaron el grupo etil xantato por lo menos en uno de sus extremos. Probablemente estas cadenas hayan sido terminadas con grupos hidroxilo (OH^-) generados por la humedad presente en el sistema de polimerización o podrían haber perdido el grupo xantato terminal durante la etapa de la purificación del telequélco.

También es importante destacar que el telequélco P13 alcanzó una funcionalización de 80 % mayor que para los telequélcos P11 y P12 con 64% y 68% respectivamente, lo que nos podría indicar que los telequélcos formados con los monómeros Esteroxa (P11 y P12) presentan menor afinidad para ser funcionalizados por etil xantato de potasio, a pesar que en todos los casos se agregó un exceso molar de agente terminador en una proporción de 10:1 respecto al iniciador.

Se observó también que el grado de polimerización teórico obtenido a partir la relación molar inicial entre (Etoxa + Esteroxa) / iniciador fue similar al grado de polimerización experimental determinado a partir del análisis cuantitativo del espectro $^1\text{H-RMN}$. Estos valores obtenidos confirman que se llegó a una polimerización completa, es decir, que la reacción corresponde a una polimerización catiónica “viva” donde no se

presentaron reacciones de transferencia de cadena ni de terminación, y la conversión fue de aproximadamente 100%.

También, se determinó el peso molecular experimental de cada polímero, a partir del análisis cuantitativo del espectro $^1\text{H-RMN}$. Para esto se determinó primero el grado de polimerización, el cual fue relacionado con los pesos moleculares correspondientes a cada monómero, iniciador y terminador presente en cada telequérico. En el caso del telequérico P11 el grado de polimerización fue de 25 y el peso molecular fue de 3047 g/mol.

Los telequéricos P11 y P12 también fueron analizados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Este análisis se llevó a cabo en el Instituto Leibniz de Polímeros de Dresden, encontrándose los pesos moleculares promedio similares a los obtenidos experimentalmente mediante el análisis del espectro $^1\text{H-RMN}$. También se obtuvieron los pesos moleculares ponderados y la distribución de pesos moleculares o dispersión para cada telequérico. Los resultados se encuentran en la Tabla 5 y el gráfico con el cromatograma se muestra en la Figura 20.

Tabla 5. Resultados de los pesos moleculares obtenidos del análisis mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) para los telequéricos P11 y P12

Telequérico ^a	M_n ^b [g/mol] RMN	M_n ^c [g/mol]	M_w ^d [g/mol]	D ^e (M_w/M_n)
P11	3040	2600	3500	1.35
P12	3400	2500	3400	1.36

Donde

a: Denominación de los telequéricos

b: Peso molecular experimental obtenido a partir del análisis cuantitativo del espectro $^1\text{H-RMN}$

c: Peso molecular numérico medio obtenido del análisis GPC

d: Peso molecular ponderal medio obtenido del análisis GPC

e: Índice de polidispersidad (D)

La dispersión de pesos moleculares (índice de polidispersidad) para los telequéricos P11 y P12, fue de 1.35 y 1.36, respectivamente, siendo valores cercanos a 1 reflejan una distribución de peso molecular homogénea, es decir, que las cadenas poliméricas formadas presentan longitudes similares en cada uno de los telequéricos sintetizados. Este comportamiento está relacionado con una polimerización controlada, como la polimerización catiónica “viva” por apertura de anillo de las 2-oxazolininas.



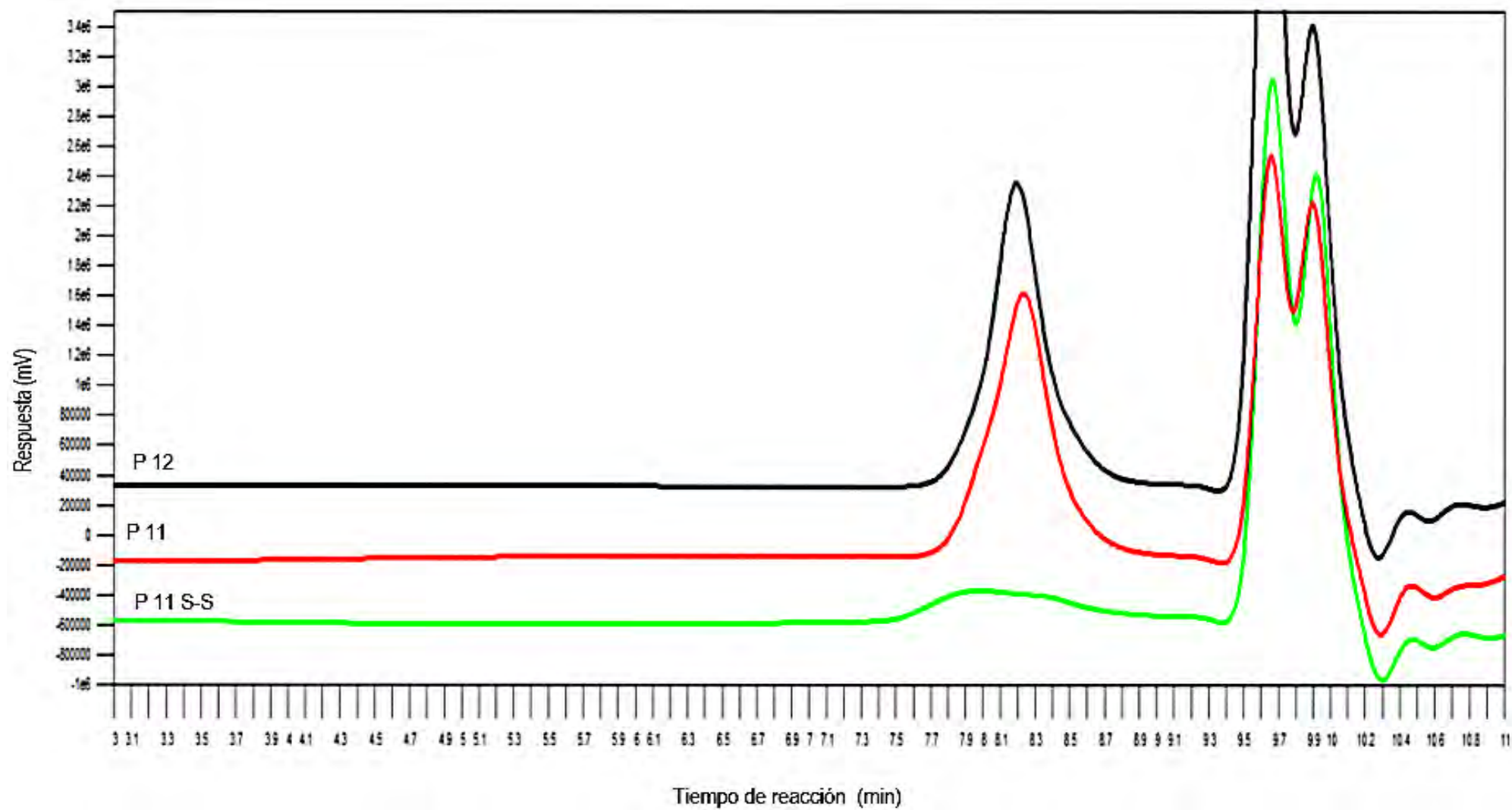


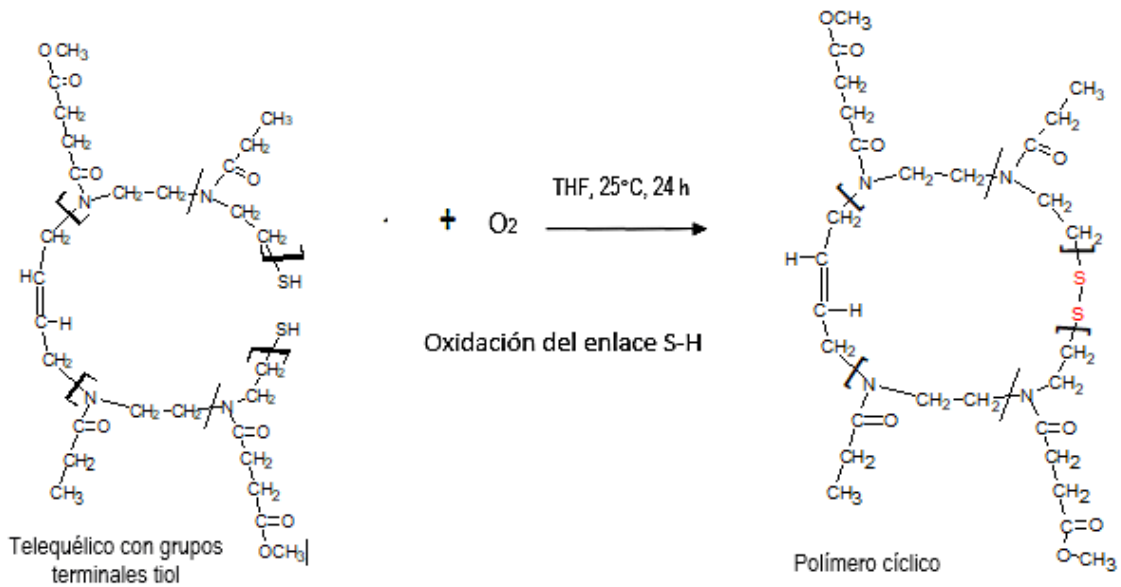
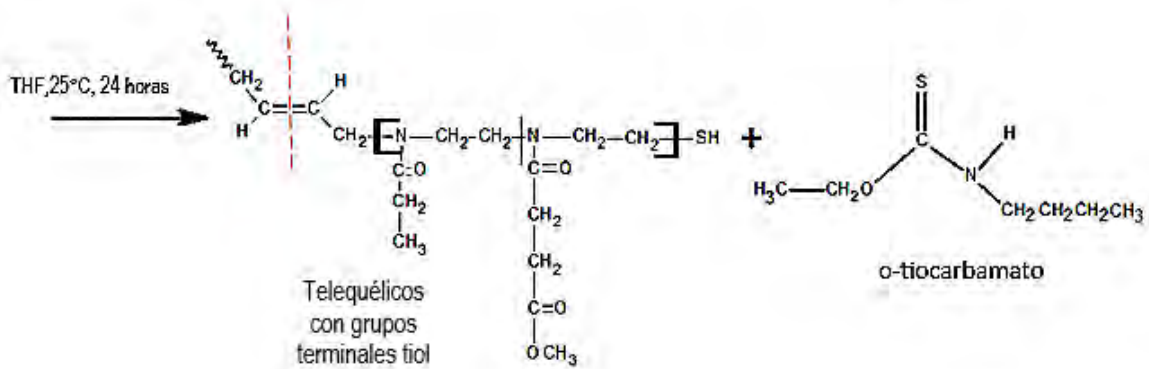
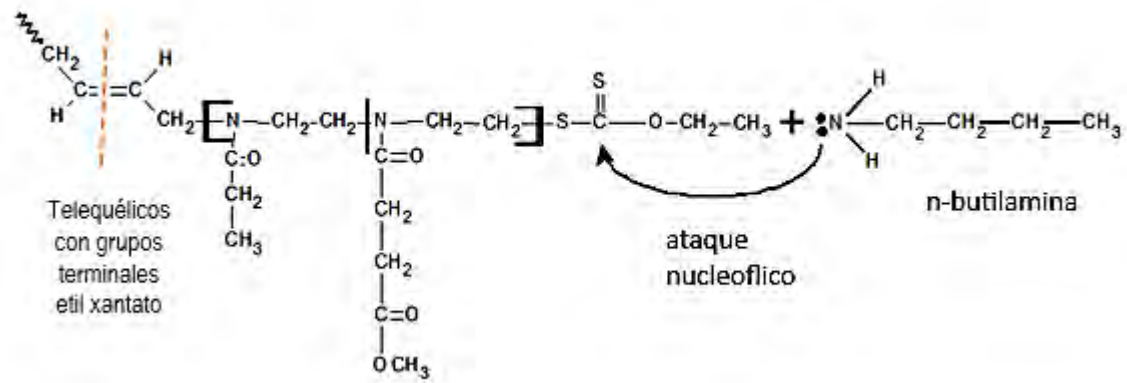
Figura 20. Cromatograma de permeación en gel para los telequéricos P11 y P12

5.6 Ciclación de telequéricos terminados en etil xantato

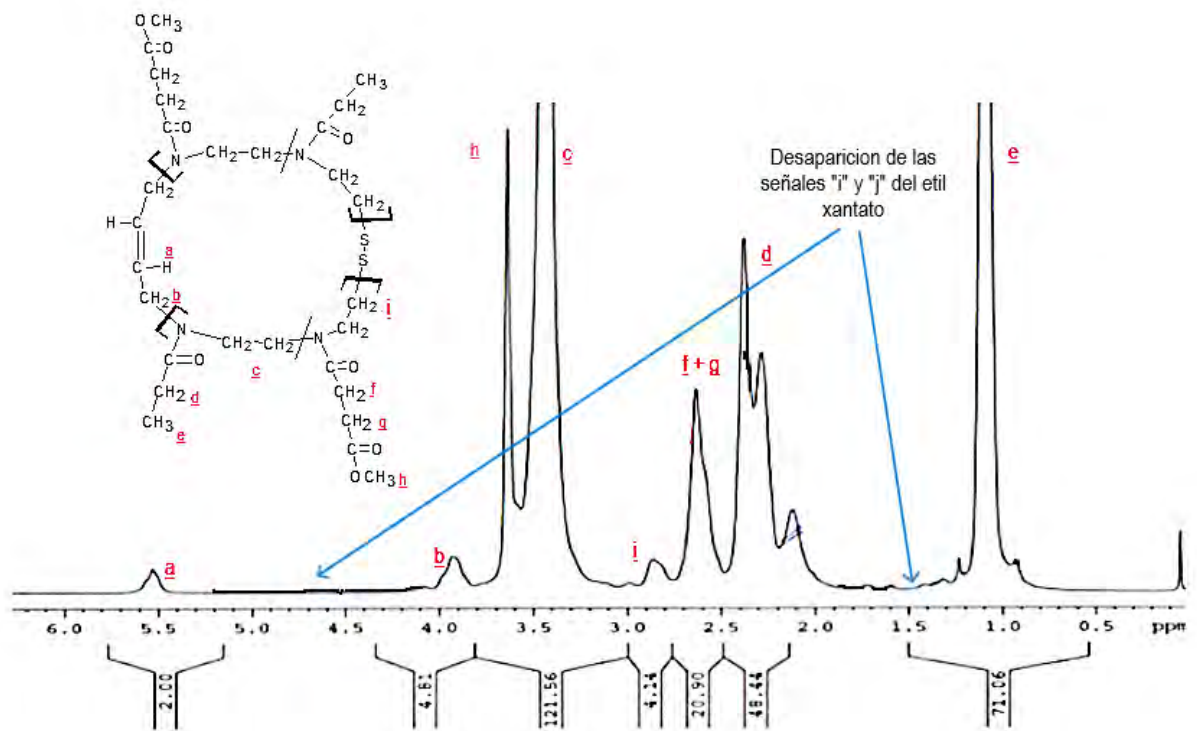
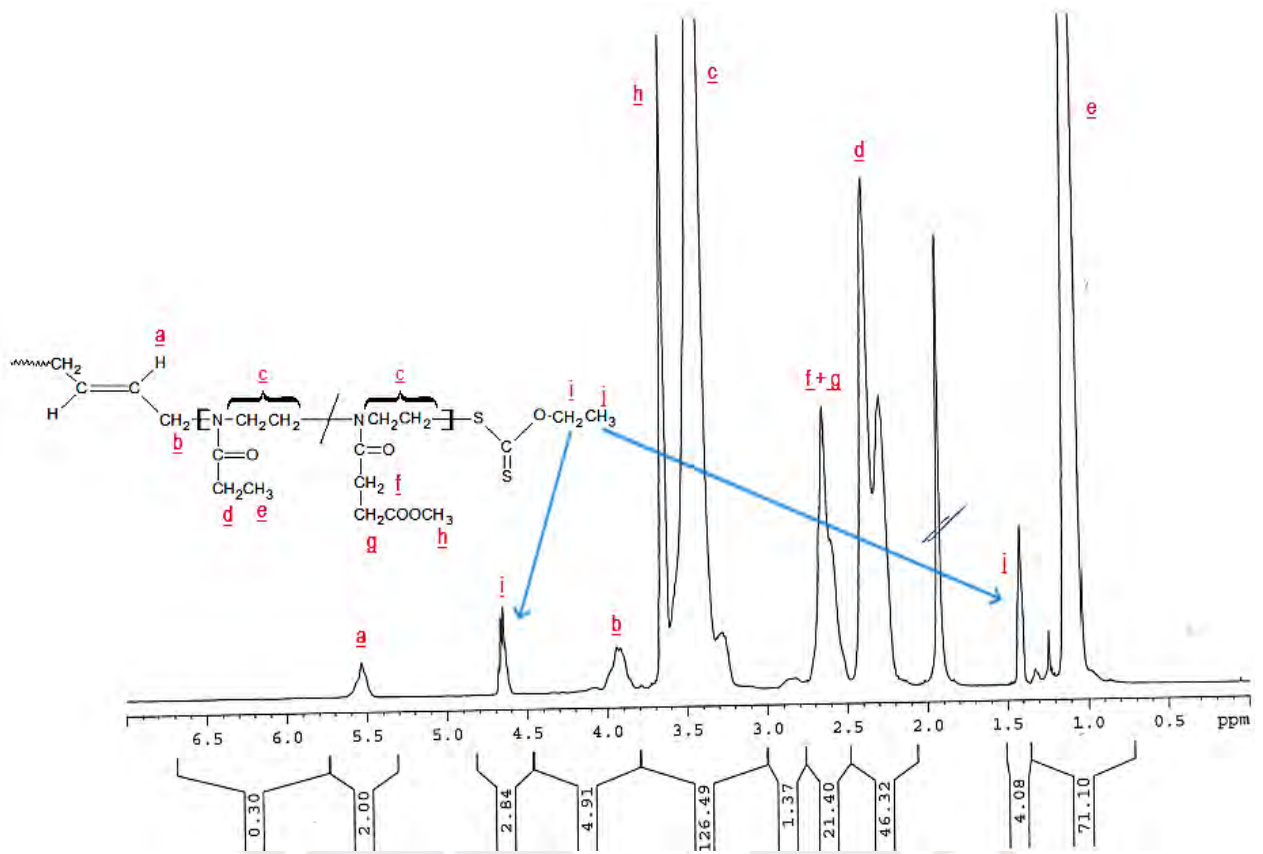
La ciclación, se realizó de acuerdo al método descrito por Ali et al.²⁵ el cual emplea telequéricos funcionalizados con grupos xantato en los extremos de la cadena. Para esta investigación, se utilizaron los telequéricos P11 y P12, bajo condiciones de alta dilución, con el fin de favorecer la formación de polímeros cíclicos y minimizar la ocurrencia de reacciones intermoleculares²⁵, tal como lo recomienda el autor.

Para la ciclación de estos telequéricos con grupo xantato terminal, se utilizó n-butil amina como grupo desprotector y tetrahidrofurano (THF) como solvente (Esquema 19). En esta reacción, el par libre del nitrógeno de la amina ataca el carbono unido al azufre del enlace S-C(=S)-OCH₂CH₃ del etil xantato, que presenta carga parcialmente positiva. En consecuencia, rompe el enlace S-C produciendo la unión del carbono al nitrógeno, conduciendo a la formación de un compuesto o-tiocarbamato que une la amina con el resto de la molécula del xantato, formando un enlace S=C-N donde el doble enlace va rotando debido a la resonancia entre las estructuras S=C-N \leftrightarrow S-C=N, formando dos isómeros de rotación.

Al mismo tiempo el azufre es estabilizado por la transferencia de un protón (H) de la amina, produciendo un grupo tiol (S-H) al final de la cadena. Estos grupos tiol reaccionan espontáneamente con el oxígeno presente en la solución, generando una oxidación que daría lugar a un enlace disulfuro (S-S) entre los extremos de una misma cadena polimérica. El mecanismo de ciclación propuesto se muestra en el Esquema 19



Esquema 19. Mecanismo de ciclación para telequéricos terminados en etil xantato



En la Figura 24 se presenta la secuencia de espectros ^1H -RMN de la reacción del telequérico P12 con n-butilamina en exceso a 30°C en CDCl_3 . El monitoreo de esta reacción se realizó directamente en el tubo de análisis de ^1H RMN después de la adición de la butilamina y los espectros fueron registrados cada dos horas, por un periodo total de 14 horas. Este estudio fue realizado en el Instituto Leibniz de Investigación en Polímeros de Dresden, Alemania. Se visualizó el proceso de ciclación del telequérico, mediante el análisis de diferentes señales.

La primera señal ubicada en 4.65 ppm corresponde a los protones del grupo metileno del xantato $\text{SC}(=\text{S})\text{-OCH}_2\text{-CH}_3$ que está presente al inicio de la reacción y va disminuyendo a medida que la reacción progresa, hasta casi desaparecer a las 14 horas. En este tiempo podemos afirmar que todos los finales de cadena de etil xantato desaparecieron y se formaron grupos $\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-}$, sea en forma de polímeros cíclicos o en forma de dímeros. Se observó simultáneamente la presencia de dos señales en 4.45 y 4.5 ppm, correspondientes a los metilenos de la molécula de o-tiocarbamato ($\text{CH}_2\text{-O-C}(=\text{S})\text{-N}$) que viene a ser también un producto de la reacción. Estas señales se van haciendo más intensas a medida que avanza el tiempo de reacción. La presencia de dos señales se debe a que el o-tiocarbamato presenta dos rotámeros, producidos por la rotación alrededor del enlace S=C-N .

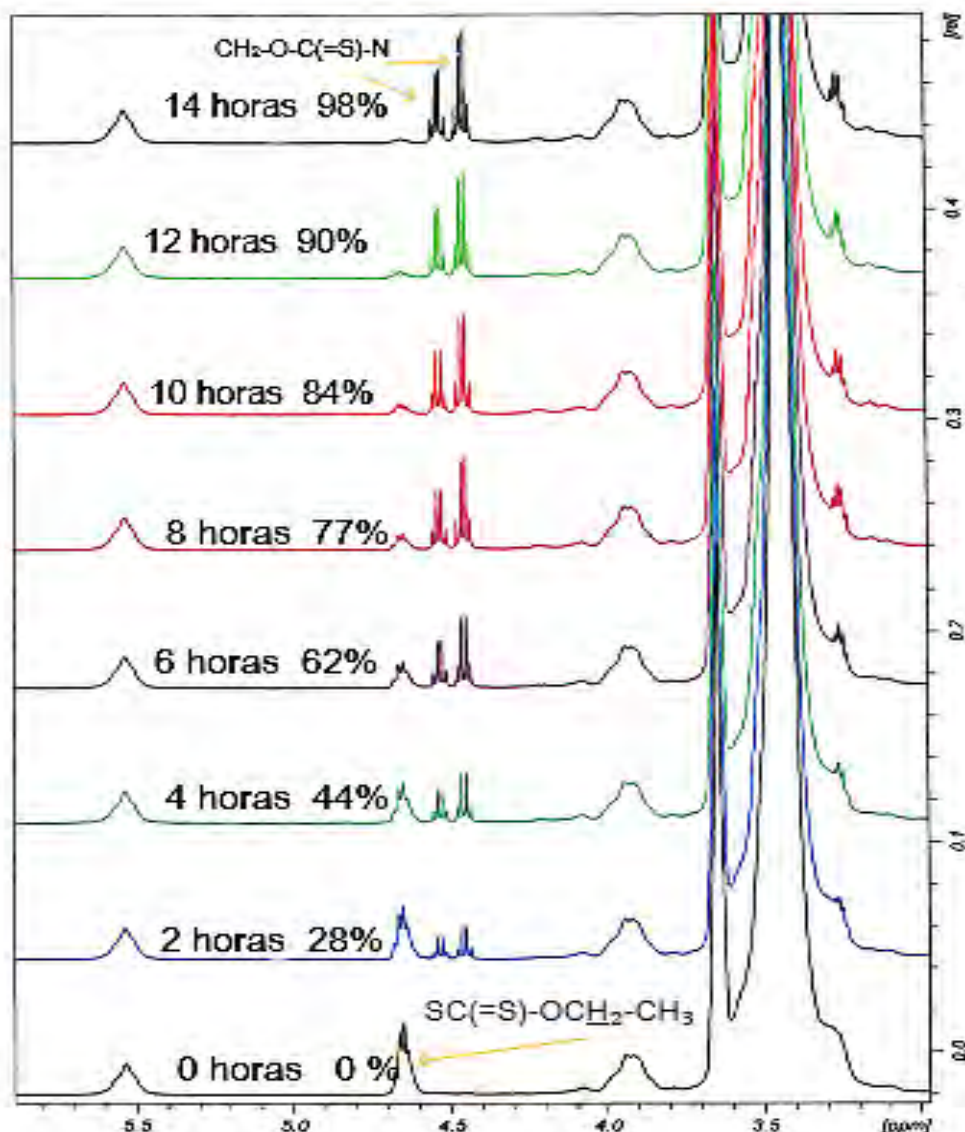
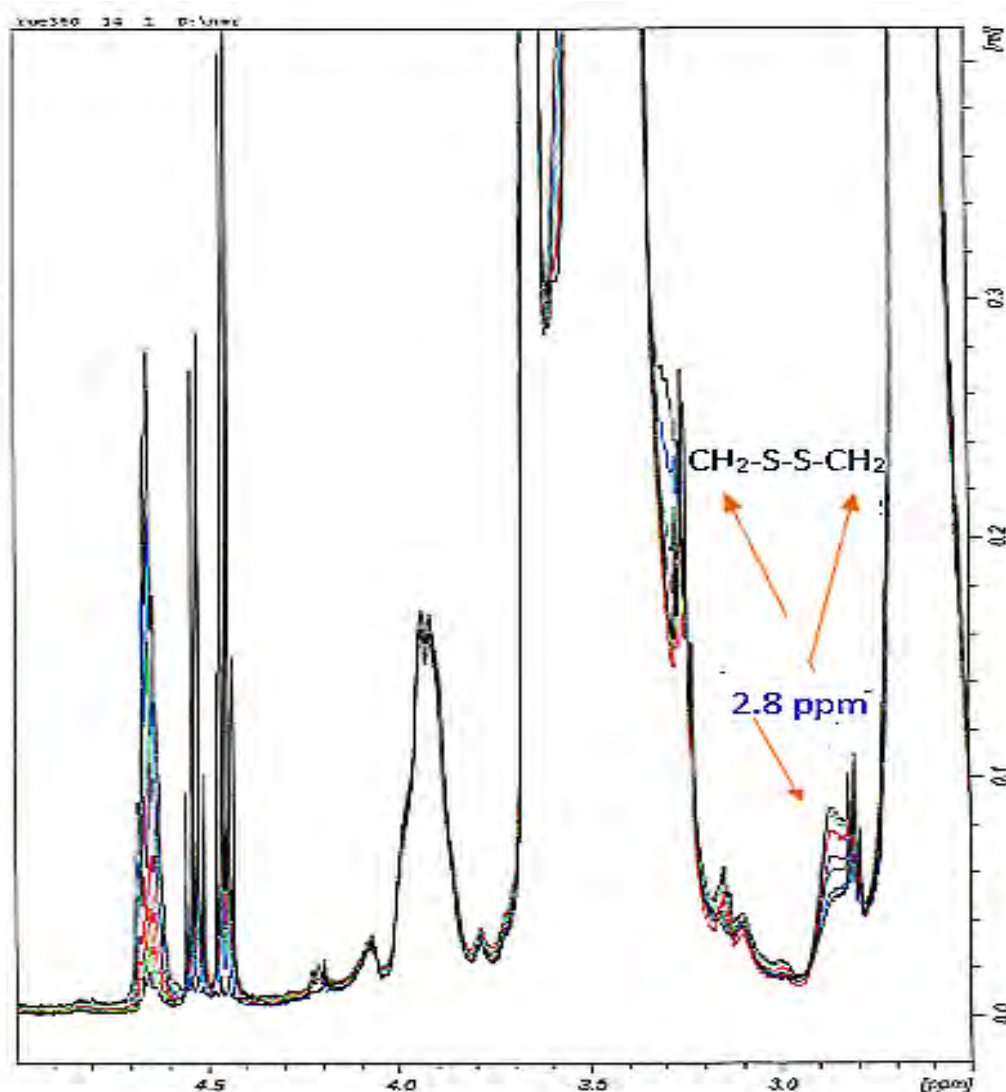


Figura 24. Secuencia de espectros ^1H -RMN en función del tiempo de la reacción entre el telequérico P12 con n- butilamina, desde las 0 horas hasta las 14 horas con un 98 % de reacción completada.

Asimismo, en la Figura 25 se observa la presencia de la señal correspondiente a los metilenos unidos al azufre ($\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_2$) en 2,8 ppm, que indicaría la formación de enlaces disulfuro, producto de la oxidación del grupo tiol (S-H) en ambos extremos del telequérico. Esto podría atribuirse a la ciclación del telequérico, debido a que se utilizó una alta dilución del polímero en solvente THF, lo que hace menos probable las uniones intermoleculares que formarían dímeros²⁵.

La intensidad de la señal va aumentando conforme pasa el tiempo, lo que nos indicaría un aumento en el número de enlaces disulfuro.



De forma similar, en el espectro de carbono ^{13}C -RMN para polímero P12 S-S antes de la formación del enlace disulfuro, se aprecian las señales del carbono desprotegido del tiocarbamato (O-C(=S)-N) formadas a 190.0 ppm y 190.3 ppm, dos señales debido a la

presencia de los rotámeros, y aparece también una señal tenue correspondiente al carbono metilénico unido al grupo tiol ($\text{CH}_2\text{-SH}$) a 23.3 ppm que confirma la presencia del grupo tiol (S-H) en la parte final de la cadena (Figura 26).

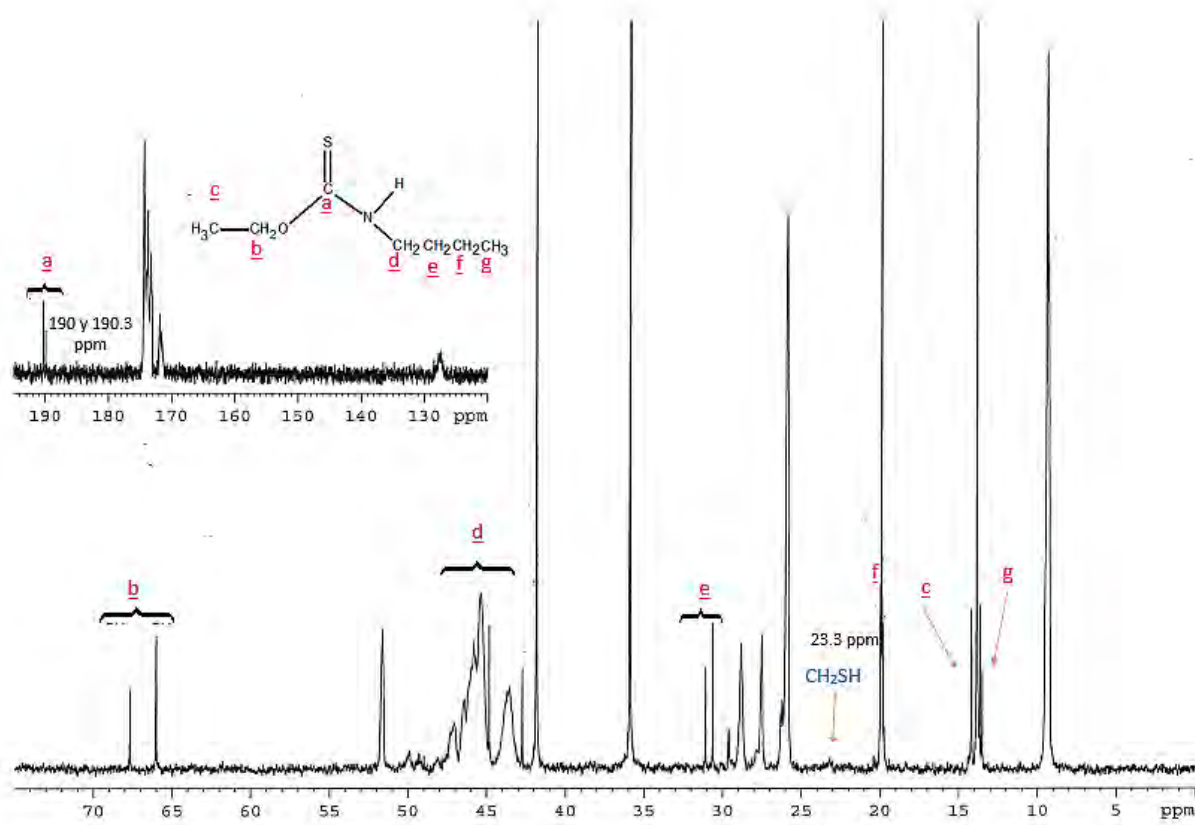
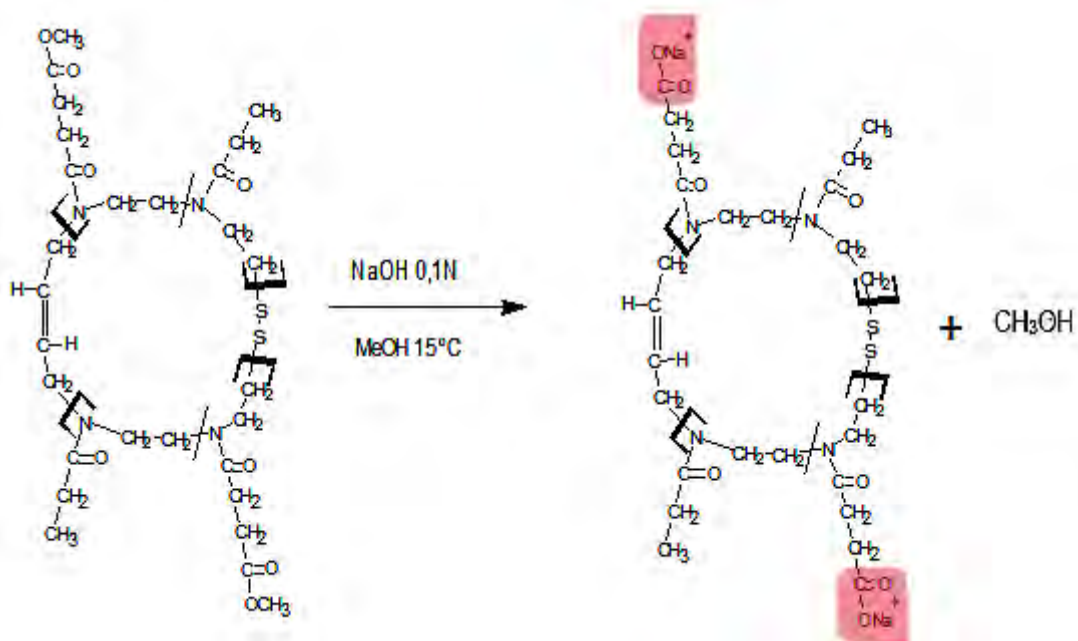


Figura 26. Espectro ^{13}C -RMN de la formación del polímero P12 S-H

5.7 Hidrólisis de polímeros cíclicos

El polímero P11S-S fue hidrolizado con una solución diluida de NaOH 0.1N en metanol durante un periodo de 7 horas, a una temperatura de 15°C , con el objetivo de hidrolizar exclusivamente los grupos éster provenientes del monómero Esteroxa, evitando que se hidrolicen los grupos amida contenidos en la cadena polimérica ciclada. De acuerdo a López³⁶, “Los grupos carbonilos que conforman las amidas requieren condiciones más rigurosas de temperatura tales como 100°C y tiempos largo de reacción con concentraciones de hidróxido de sodio de 2 N” (p. 86).



Esquema 20. Hidrólisis del polímero cíclico P11 S-S

Se analizaron los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de los polímeros P11 S-S y P11 S-H, y se observó una variación en la intensidad de la señal "h" ubicada en 3.65 ppm, la cual es característica del grupo éster. Esta señal aparece en ambos espectros, aunque con menor intensidad en el espectro del polímero P11 S-H. Esto nos sugiere que el grupo éster aún se mantiene presente en el polímero P11 S-H, aunque en menor proporción, lo cual nos indicaría que la hidrólisis no se realizó al 100%, es decir, solo una fracción de los grupos éster reaccionaron con el hidróxido de sodio, quedándose una parte del grupo funcional sin transformar. (Figura 27 y Figura 28)

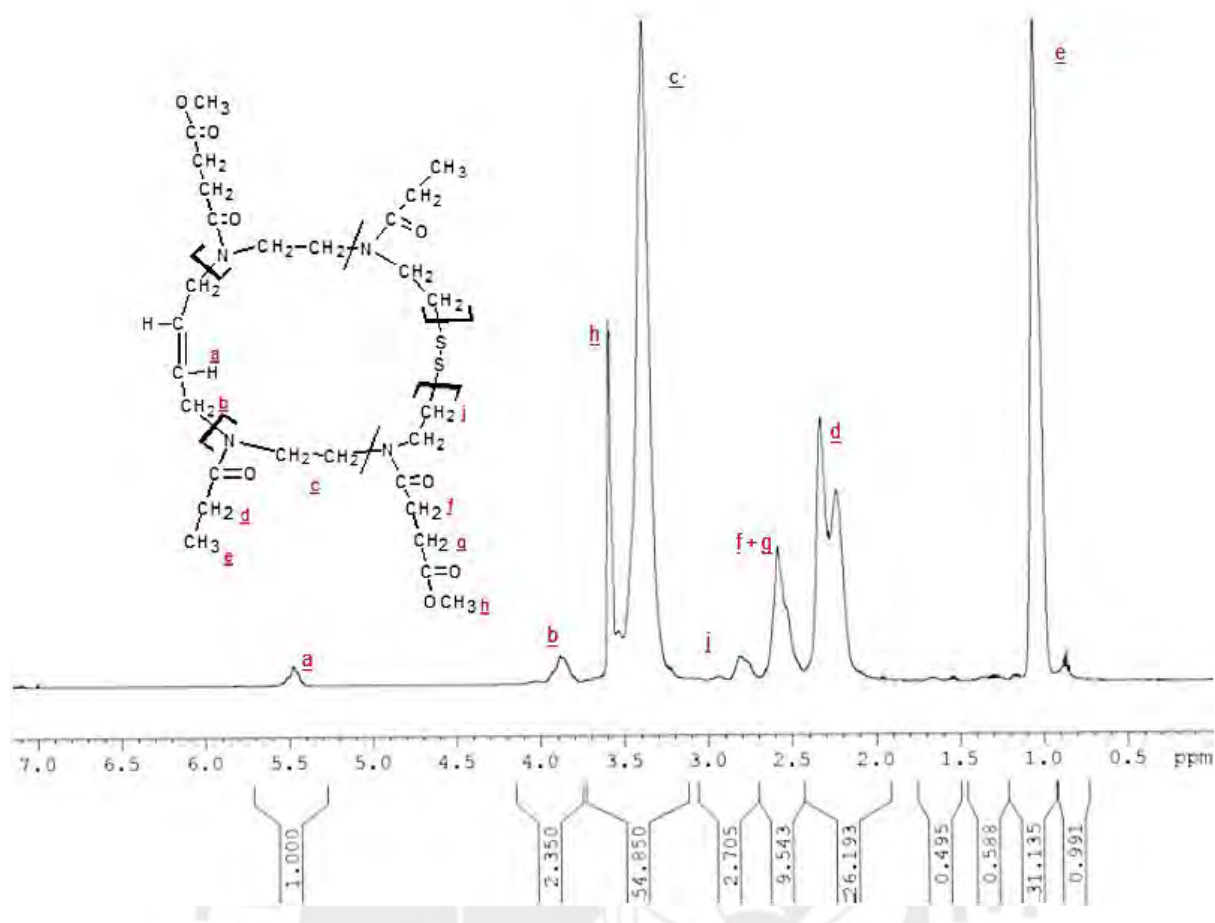


Figura 27. Espectro ¹H-RMN del polímero P11 S-S en CDCl₃ a 25°C

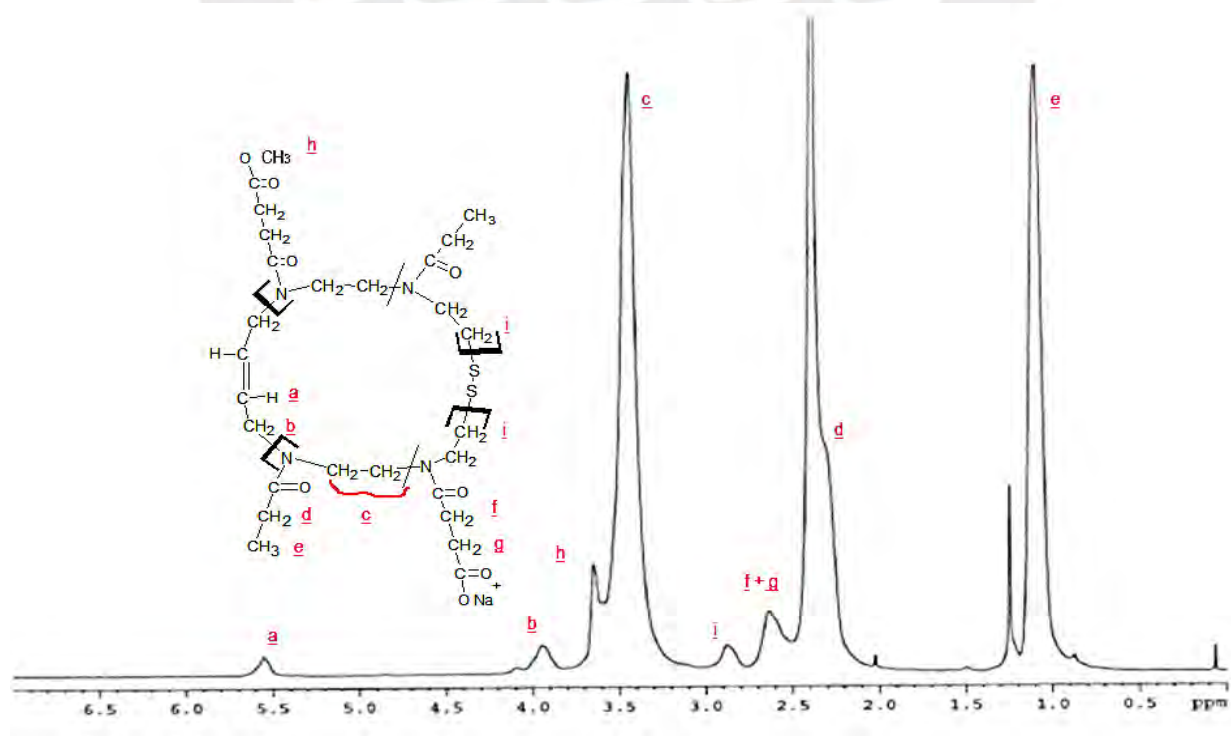


Figura 28. Espectro ¹H-RMN del polímero P11 S-H en CDCl₃ a 25°C

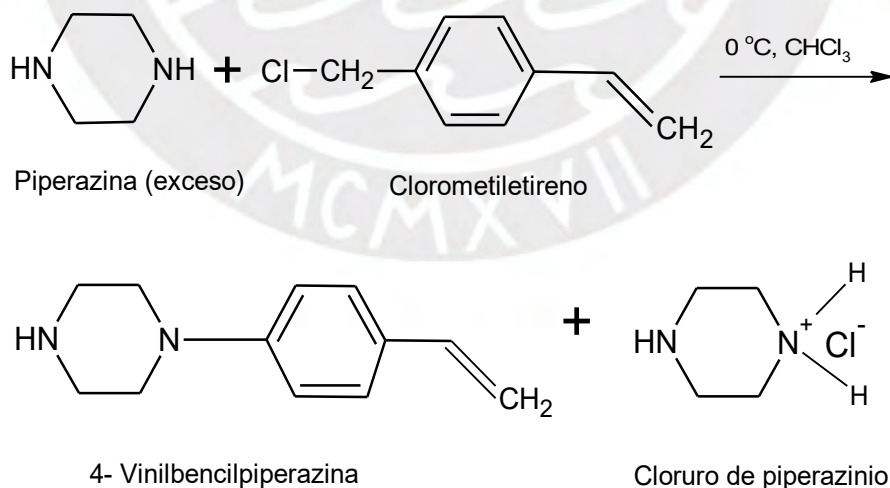
5.8 Síntesis de polímeros telequéricos con grupos terminales vinilo.

Se sintetizaron telequéricos mediante polimerización catiónica por apertura de anillo de los monómeros 2-etil-2-oxazolona y 2-metoxicarbonil-2-oxazolona utilizando como iniciador el *trans*-1,4-dibromobuteno y como terminador 4-vinilbencilpiperazina.

El proceso se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa se sintetizó el compuesto 4-vinilbencilpiperazina y en la segunda etapa se elaboraron 2 telequéricos con grupos terminales vinilo.

5.8.1 Síntesis y caracterización del terminador 4-vinilbencilpiperazina

La síntesis de 4-vinilbencilpiperazina se realizó mediante reacción de condensación entre la piperazina y el clorometilbencilo usando una cantidad excedente de piperazina en una proporción 15:1 con respecto al clorometilbencilo. Este exceso hace más probable que la reacción ocurra preferentemente en solo uno de los nitrógenos laterales de la piperazina, para mantener el otro grupo amino libre de condensación, permitiendo que este grupo funcional sin reaccionar se utilice como terminador en la polimerización de las 2-oxazolinas. El mecanismo propuesto se presenta en el Esquema 21.



Esquema 21. Síntesis del terminador 4-vinilbencilpiperazina

Se realizó la caracterización estructural del 4-vinilbencilpiperazina mediante resonancia magnética nuclear del protón ^1H -RMN como se indica en la Figura 29. Se corroboró la estructura molecular del 4-vinilbencilpiperazina al obtener las señales “a” y “a’” observadas a 5.22 y 5.75 ppm, correspondientes a los protones de los carbonos insaturados ($\text{CH}=\text{CH}_2$); y la señal “b” del carbono $\text{CH}=\text{CH}_2$ que se observa a 6.65 ppm más desprotegido que sus vecinos por estar más cercano al campo magnético inducido por el anillo aromático. Otras señales características de la molécula son también la señal “c” a 3.46 ppm, correspondiente a los protones del metileno unido al anillo aromático, la señal “h” entre 7.3-7.39 ppm correspondientes a los protones aromáticos. Por último las señales “e” y “d” corresponden a los protones del CH_2 de la piperazina cercanos al NH y al $\text{N}-\text{CH}_2$, respectivamente. Se podría afirmar que esta estructura está de acuerdo con la reportada por Gross *et al.*²⁸

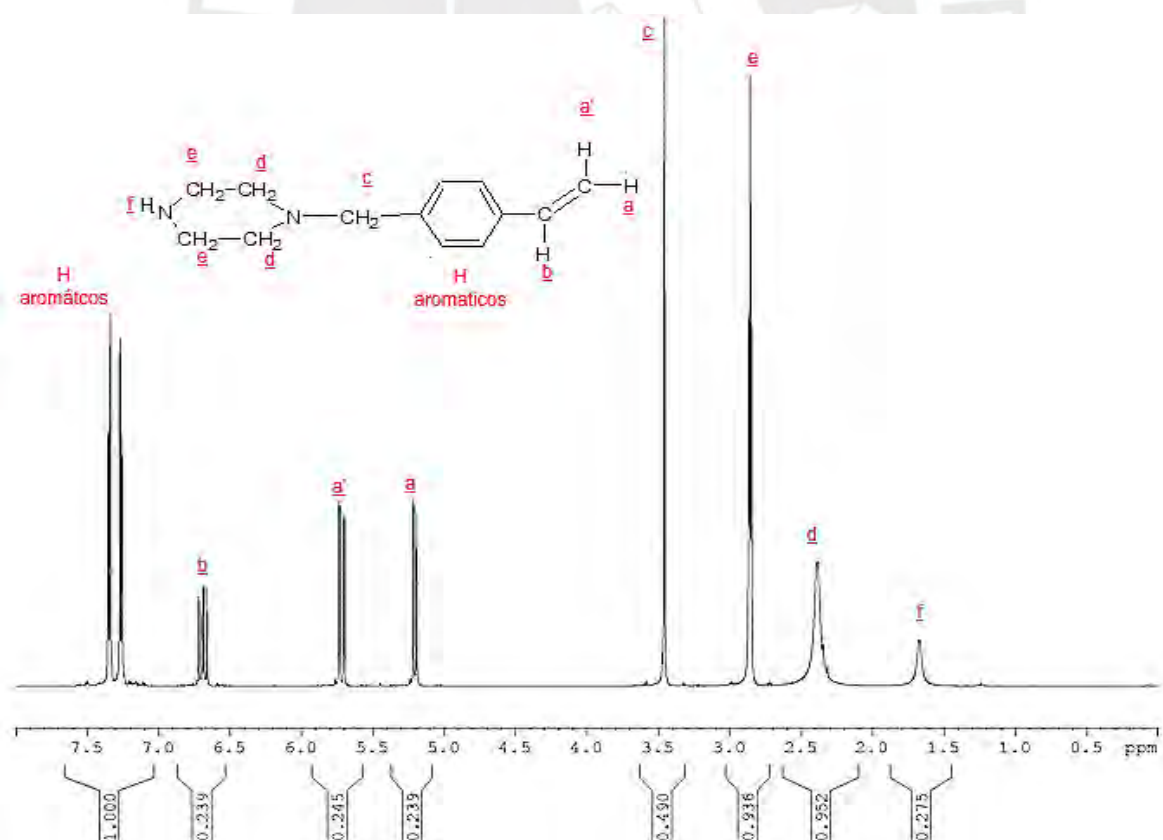


Figura 29. Espectro ^1H -RMN del terminador 4-vinilbencilpiperazina en CDCl_3 a 25°C

También se obtuvo el espectro FTIR del terminador 4-vinilbencilpiperazina sintetizado, en el que se observaron las bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en la molécula esperada como se muestran en la Figura 30.

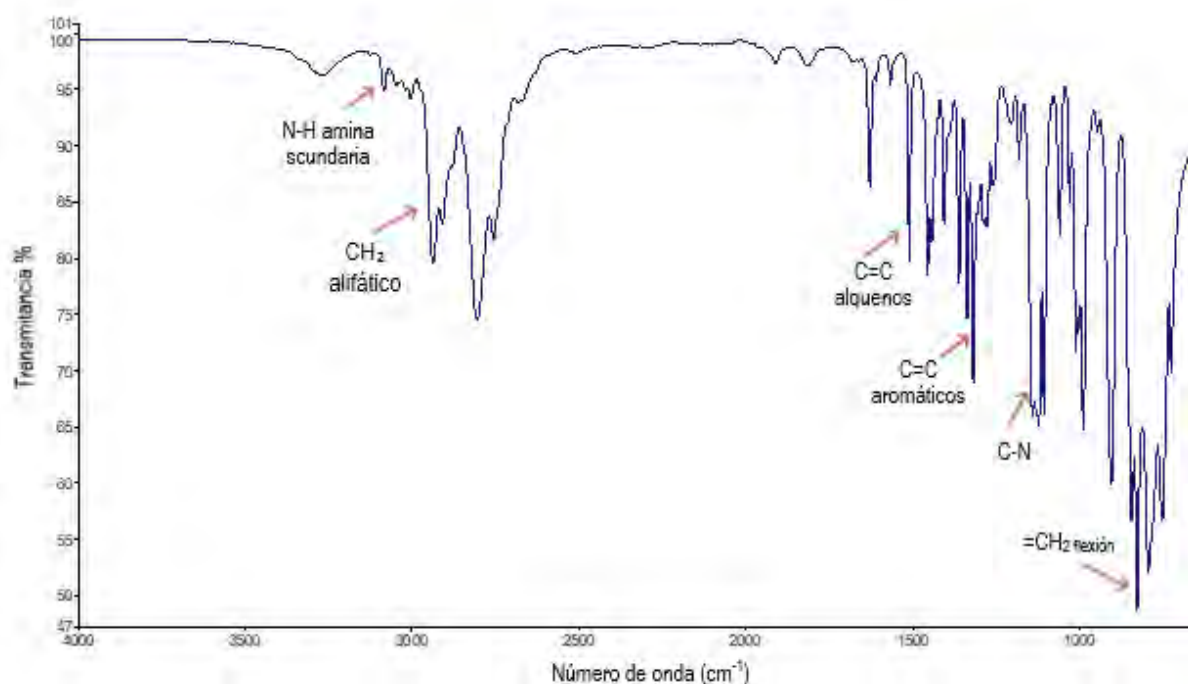
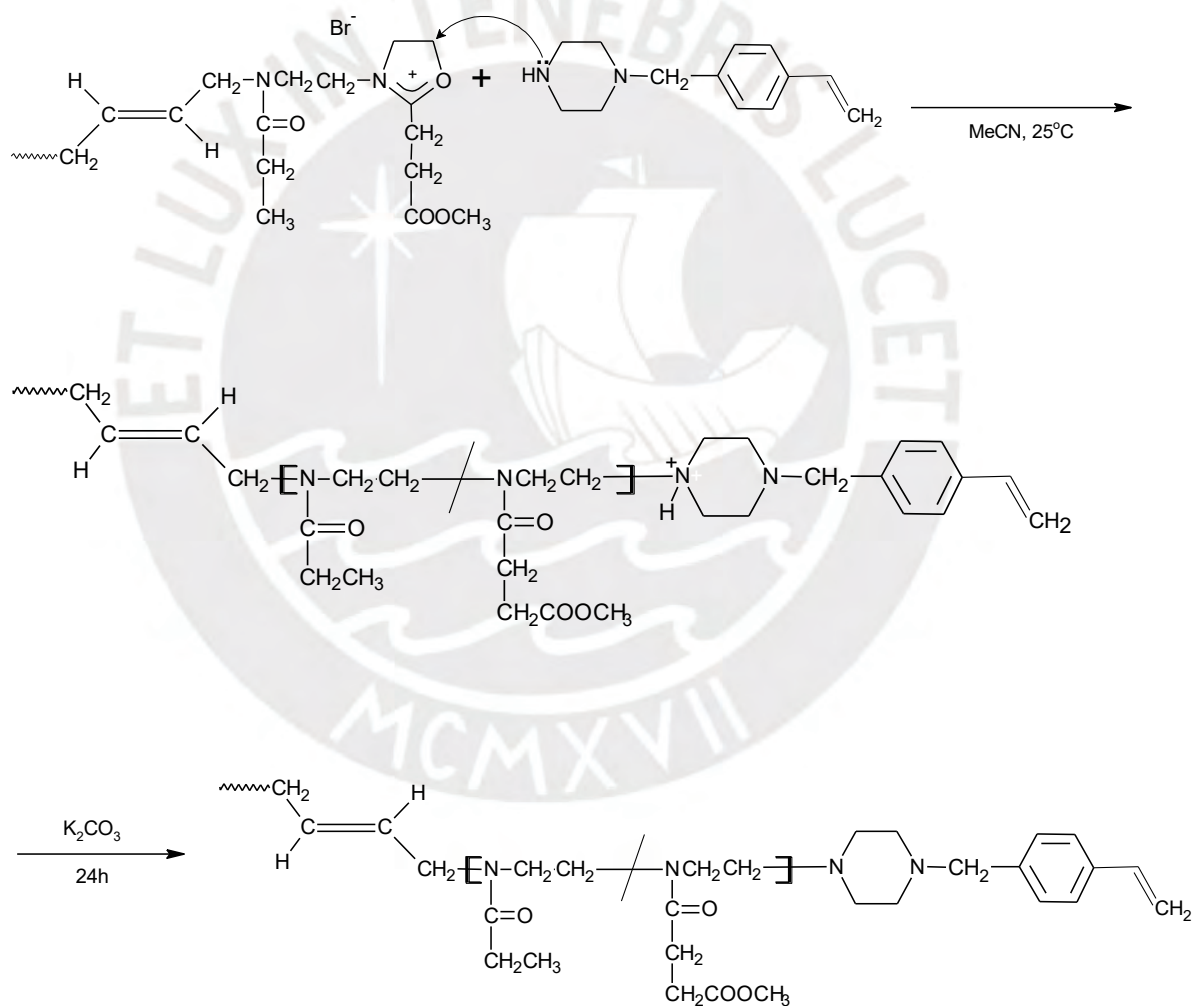
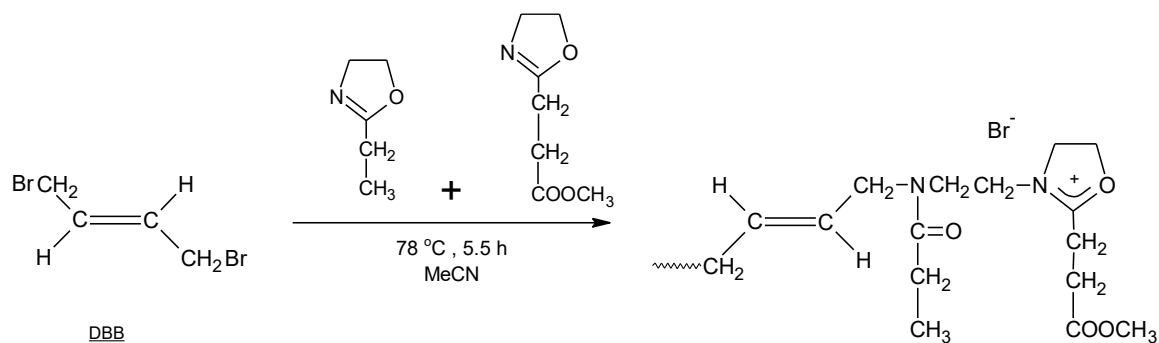


Figura 30. Espectro FTIR del terminador 4-vinilbencilpiperazina

5.8.2 Síntesis y caracterización de telequélcos con grupo terminal vinilo

La síntesis se realizó a partir de los monómeros Etoxa y Esteroxa mediante el mecanismo de polimerización catiónica “viva” por apertura del anillo. Se utilizó como iniciador el *trans*-1,4-dibromo-2-buteno y acetonitrilo como solvente, la reacción se llevó a cabo a 78°C durante 5.5 horas. Se utilizó 4-vinilbencilpiperazina como terminador de la polimerización. El mecanismo de reacción propuesto se presenta en el Esquema 22.



Esquema 22. Mecanismo de polimerización de la síntesis de telequélcos con grupo terminal vinilo.

Como resultado, se obtuvieron 2 polímeros telequéricos denominados P30 y P31, los cuales fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear ^1H -RMN. Mediante sus espectros, se confirmó la estructura propuesta con la presencia de señales de los principales grupos presentes en los monómeros Etoxa y Esteroxa como la señales “d” y “f+g”. También se presentaron la señales “a” y “b” del iniciador y las señales “k”, “l”, “l'” del terminador, asociadas a los protones de los carbonos vinílicos y la señal “h” de los protones del anillo aromático (Figura 31 y Figura 32)

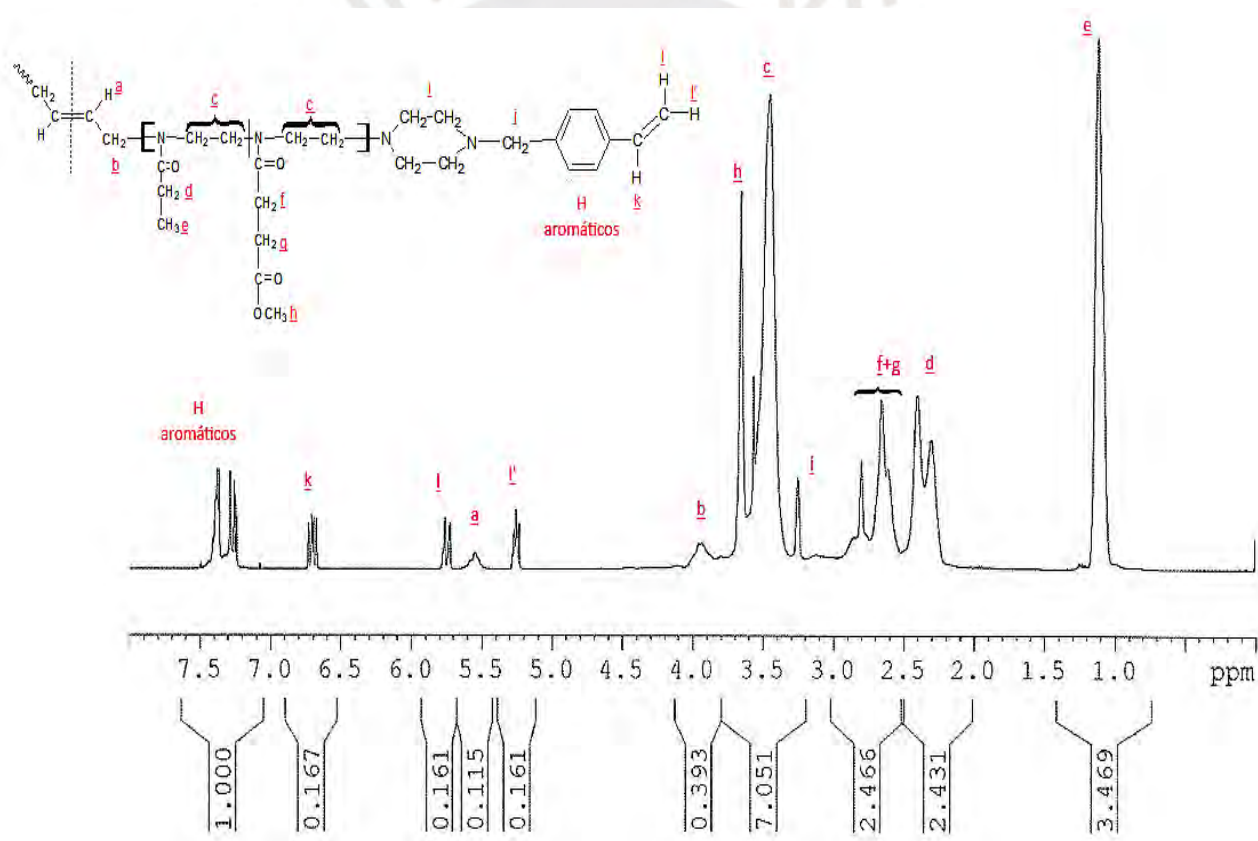


Figura 31. Espectro ^1H -RMN del telequérico P30 en CDCl_3 a 25°C

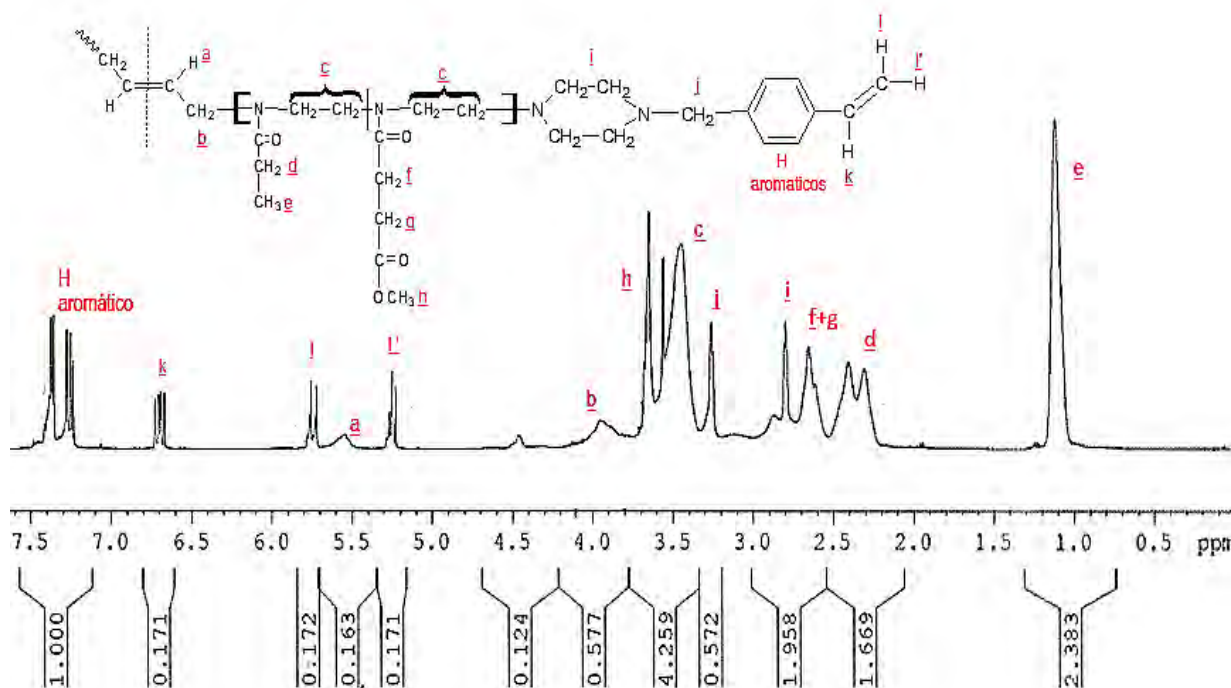


Figura 32. Espectro ¹H-RMN del telequérico P31 en CDCl₃ a 25°C

Los telequéricos también fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), obteniéndose las bandas características de grupos funcionales, como son las bandas del estiramiento C=O presentes tanto en los ésteres como las amidas que conforman los monómeros Etoxa y Esteroxa, las bandas de C=C y C-N presentes en el terminador 4-vinilbencilpiperazina. Lo cual nos confirmaría que los telequéricos P30 y 31 presentan la estructura teóricamente propuesta (Figura 33 y Figura 34)

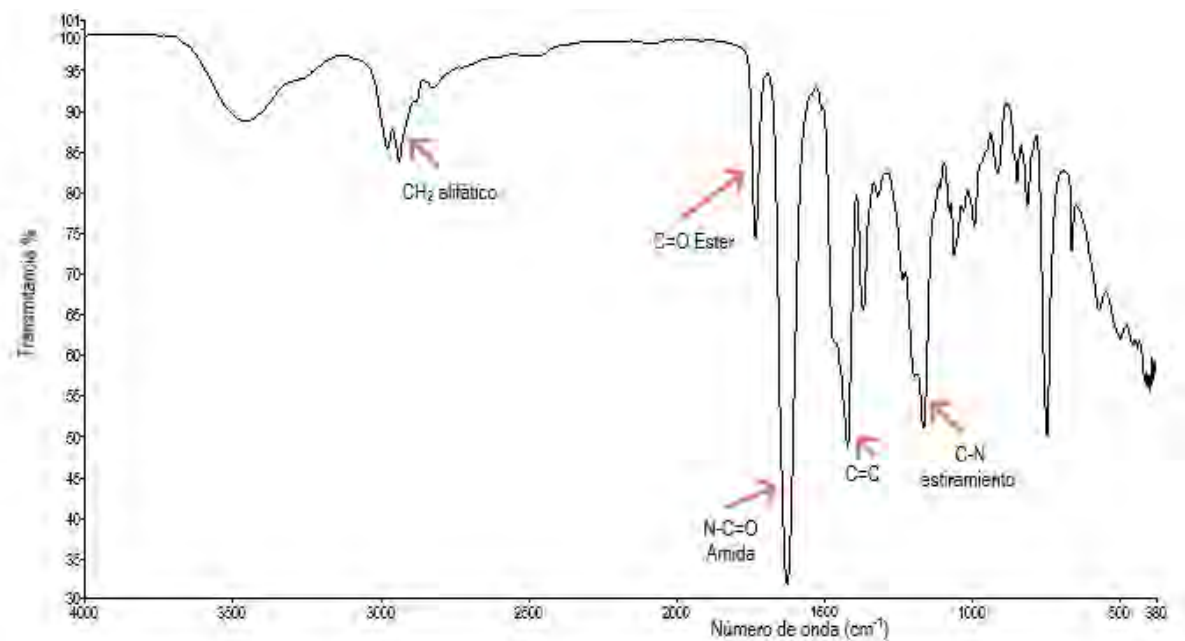


Figura 33. Espectro FTIR del telequérico P30

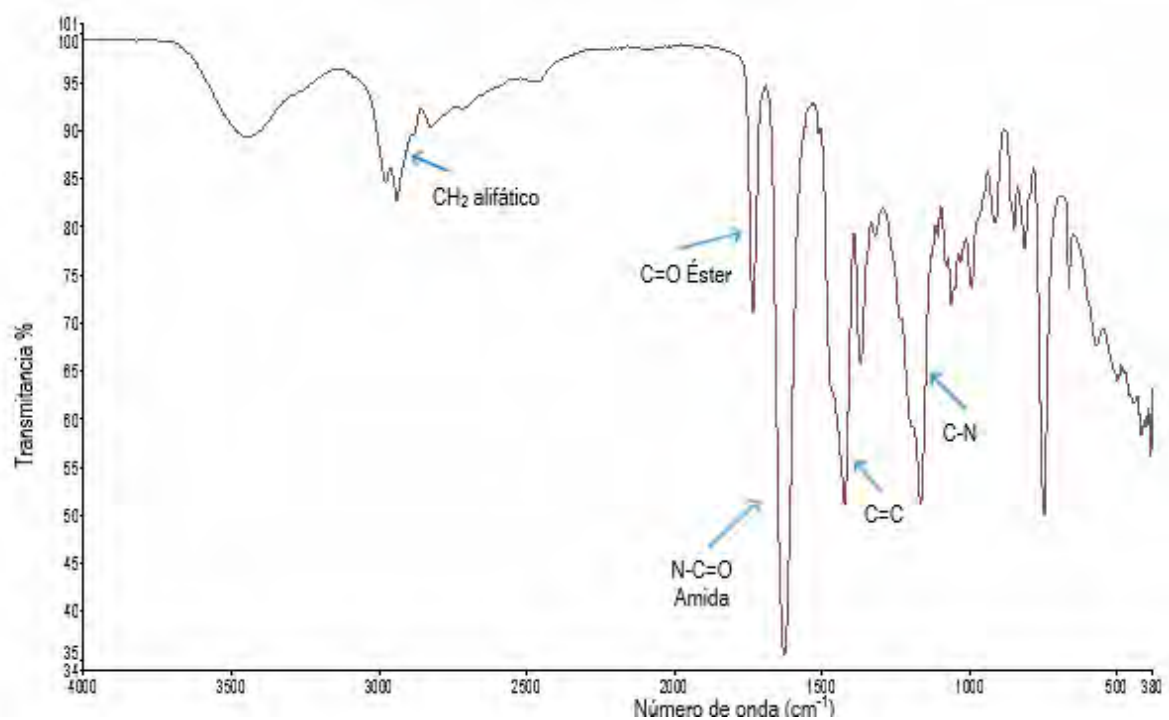


Figura 34. Espectro FTIR del telequérico P31

Las cantidades utilizadas y los resultados obtenidos en la polimerización se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Síntesis de telequéricos con grupo terminal vinilo

	P30 ^j	P31 ^j
Etoxa (moles) ^a	0.0391	0.0391
Esteroxa(moles) ^b	0.0130	0.0132
DBB (moles) ^c	0.00233	0.0047
Terminador (moles) ^d	0.015	0.030
ACN (mL) ^e	12.5	12.5
GP Teórico ^f	23	11
GP Experimental ^g	23	11
Esteroxa % ^h	35	38
F% ⁱ	100	76

Donde:

a: 2-etil-2-oxazoilina (Etoxa)

b: 2-metoxycarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)

c: *trans*-1,4-dibromo-2- buteno (DBB)

d: 4-vinilbencilpiperazina

e: Acetonitrilo

f: Grado de polimerización teórico del telequérico obtenido a partir de la relación molar inicial, de (Etoxa + Esteroxa) / iniciador.

g: Grado de polimerización experimental del telequérico obtenido a partir del análisis cuantitativo del espectro ¹H-RMN, comparando las señales "e" y "f+g" de los monómeros Etoxa y Esteroxa versus el promedio de las señales "a" y "b" de iniciador.

h: Porcentaje molar presente de Esteroxa presente en el telequérico, calculado a partir del espectro ¹H-RMN comparando la señal "f+g" del Esteroxa versus la suma de las señales "e" para el Etoxa y "f+g" para el Esteroxa.

i: Porcentaje de funcionalización se obtiene a partir del espectro ¹H-RMN comparando la integral de la señal "k" o "l" correspondiente uno de los protones del terminador 4-vinilbencil-piperazina versus el promedio de las señales "a" y "b" de iniciador.

j: Denominación del telequérico.

Se observa concordancia entre los valores de los grados de polimerización teórico y experimental obtenidos para los telequímicos P30 y P31 los cuales fueron 23 para el P30 y 11 para el P31 lo que confirmaría que la reacción alcanzó su conversión completa.

Cabe destacar que, para la síntesis del P30 como para el P31, se utilizó un número similar de moles de Etoxa y Esteroxa, Sin embargo, se duplicó el número de moles del iniciador en el caso de P31, obteniéndose cadenas poliméricas más cortas en este telequímico, con grados de polimerización menores, donde la relación molar inicial monómeros / iniciador coincide con el grado de polimerización obtenido a partir del espectro $^1\text{H-RMN}$ comparando las señales "f+g" del Esteroxa mas la señal "e" del Etoxa versus la señal del iniciador (Anexo VII).

Con respecto a la funcionalización, se obtuvieron los porcentajes de 100% y 76% para los telequímicos P30 y P31, respectivamente, a partir del estudio de sus espectros $^1\text{H-RMN}$, lo que nos indicaría que una fracción de los extremos de cadenas poliméricas en el P31 no llegaron a unirse al terminador, probablemente porque reaccionaron con la humedad presente en el sistema. Por otro lado, el total de los extremos de las cadenas poliméricas para el P30 contendrían el terminador 4-vinilbencilpiperazina en su estructura. Estos telequímicos con grupos vinilo terminales podrían cumplir el rol de entrecruzadores en la formación de hidrogeles.

5.9 Síntesis de Hidrogeles a partir de telequímicos con grupos terminales vinilo

Se realizaron dos síntesis de hidrogeles a partir de los telequímicos de Etoxa y Esteroxa P30 y P31, utilizando N-isopropilacrilamida (NIPPA) como comonómero, persulfato de potasio (KPS) como iniciador y N,N,N',N'- tetrametiletildiamina (TEMED) como catalizador, mediante polimerización por radicales libres en medio acuoso. Los datos de la síntesis se encuentran en la tabla N° 7.

Tabla 7. Síntesis de hidrogeles a partir de telequéricos con grupo terminal vinilo

	HG P30 ^a	HG P31 ^a
KPS ^b (mmol)	0.0747	0.0747
TEMED ^c (mmol)	0.2	0.2
NiPAAm ^d (mmol)	4.18	4.18
Telequérico (mmol) ^e	0.0628	0.0628
Peso obtenido (g)	0.4341	0.4264
Rendimiento (%)	59.9	62.4
T.R.(°C) ^f	5	5
t.r (horas) ^g	24	24

Donde:

a: Denominación del hidrogel

b: Persulfato de potasio KPS (Iniciador)

c: N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED) (catalizador)

d: N-isopropilacrilamida (NIPPAm).

e: Telequérico bis-macromonómero

f: Temperatura de reacción

g: Tiempo de reacción

La síntesis se realizó mediante polimerización por radicales libres, iniciada por la acción de sistema redox, el KPS como iniciador y TEMED como catalizador en medio acuoso. Este sistema genera radicales libres que iniciarían la reacción con el grupo vinilo de los monómeros NIPAAm y de los telequéricos P30 o P31, formando cadenas poliméricas. Los telequéricos P30 o P31 estarían presentes como comonómeros en las cadenas poliméricas y, debido a que contienen un grupo vinilo adicional, podría entrecruzar una nueva cadena y formar así las redes tridimensionales características del hidrogel, como se muestra en el mecanismo propuesto del Esquema 23.

Debido a la bifuncionalidad del telequérico, este será capaz de unir dos cadenas poliméricas formadas hasta obtener una estructura entrecruzada tridimensional del hidrogel.

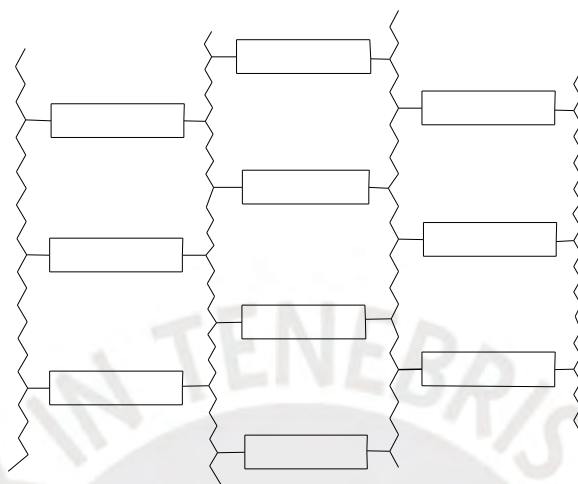


Figura 35. Hidrogel con telequéricos terminados en 4-vinilbencilpiperazina como entrecruzadores de cadenas poliméricas.

Las propiedades de absorción de agua del hidrogel se deben tanto a la presencia de estructuras polares en el NIPPAm, como en el telequérico con grupos vinilo terminales, además de la porosidad estructural que le proporciona el telequérico bis-macromonomero²⁸ a la red del hidrogel.

De esta forma, se obtuvieron dos hidrogeles no iónicos HG P30 y HG P31. Estos hidrogeles fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) los espectros se muestran en las Figura 36 y Figura 37, donde se podría demostrar que las estructuras contienen bandas características de los grupos funcionales presentes en los telequéricos contenidos en el hidrogel. Se observa las bandas que corresponde al estiramiento C=O asociadas a los grupos éster ($1730-1750\text{ cm}^{-1}$)³⁹ y amidas ($1600-1690\text{ cm}^{-1}$), además de la banda correspondiente a la tensión C-H para los grupos CH_2 alifáticos ($2850-2960\text{ cm}^{-1}$)³⁹

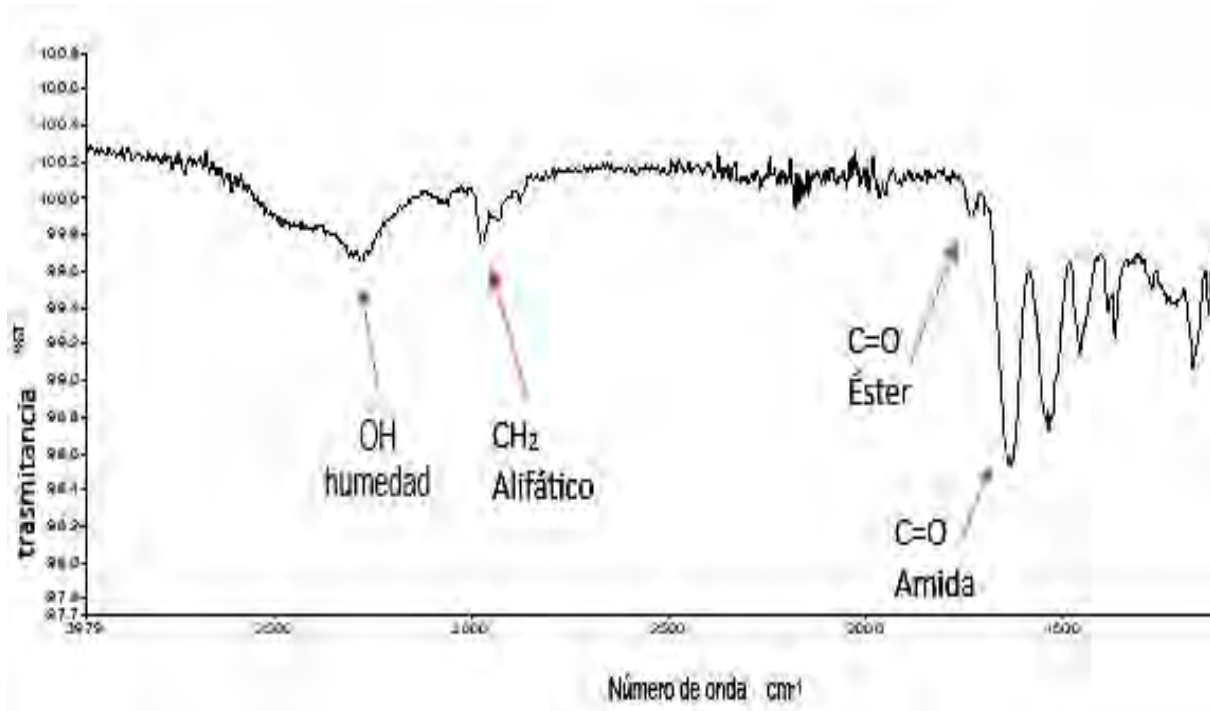


Figura 36. Espectro FTIR del hidrogel HG P30

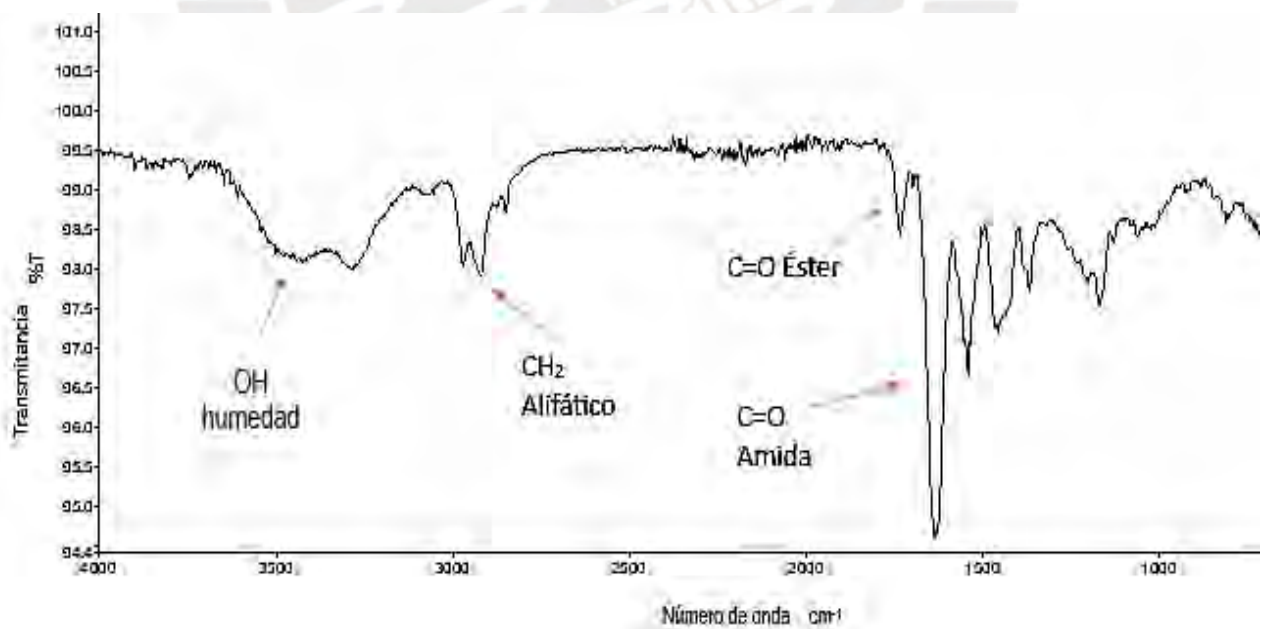
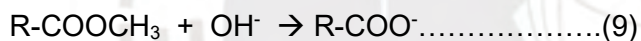


Figura 37. Espectro FTIR del hidrogel HG P31

5.10 Hidrólisis de Hidrogeles HG P30 y HG P31

Los hidrogeles HG P30 y HG P31 fueron hidrolizados en medio básico usando una solución diluida de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N a temperatura ambiente. La reacción de hidrólisis se llevó a cabo para la conversión de los grupos éster (-COOCH₃) contenidos en los telequélidos de los hidrogeles HG P30 y HG P31, a grupos ácido carboxílico (-COOH). A estas condiciones de concentración y temperatura para la hidrólisis se evita la reacción de los grupos amida. Para que estos grupos puedan ser hidrolizados, necesitarían temperaturas de 100°C y concentraciones mayores de hidróxido (2N)³⁶. Una vez terminado el proceso, el exceso de hidróxido fue neutralizado usando una solución de ácido clorhídrico HC 0.1N. Los hidrogeles obtenidos después de la hidrólisis, presentaron una apariencia más compacta. Esto se debió probablemente a la presencia de los nuevos grupos ácido carboxílico que promueven mayores interacciones intermoleculares en el hidrogel hidrolizado.



Donde R es el resto del polímero

La importancia de la hidrólisis de estos hidrogeles se basa en el incremento de la capacidad de absorción de agua, debido a la interacción de las terminaciones polares de los telequélidos. Cuando termina la hidrólisis y los grupos éster(-COOCH₃) son transformados en grupos ácido carboxílico (-COOH), estos generan interacciones tipo puente de hidrógeno con las moléculas de agua absorbidas, en comparación con los hidrogeles sin hidrolizar, que presentan grupos éster polares y también interactúan con las moléculas de agua, pero en menor proporción que los hidrogeles hidrolizados. Los resultados comparativos de absorción para los tipos de hidrogeles los encontramos en la Tabla N° 8 y los cálculos se muestran en el Anexo IX.

Tabla 8. Resultados comparativos de la capacidad de absorción de agua para los hidrogeles hidrolizados y sin hidrolizar

Hidrogeles	W_h^a (g)	W_s^b (g)	Absorción ^c
HG P30	1.179	0.043	26.3
HG P30H	3.820	0.095	39.4
HG P31	3.873	0.093	40.9
HG P31H	4.546	0.061	73.9

Donde:

a: Peso del hidrogel conteniendo agua en equilibrio

b: Peso del hidrogel seco

c: Absorción de agua = $\frac{W_h - W_s}{W_s}$

Finalmente se obtuvieron los espectros FTIR de los hidrogeles hidrolizados HG P30 H y HG P31H, donde se observa la desaparición de la banda correspondiente al grupo carbonilo C=O del éster alrededor de 1750 cm^{-1} (Figura 38 y Figura 39). Esta banda sí está presente en los espectros FTIR de los hidrogeles sin hidrolizar HG P30 y HG P31 (Figura 36 y Figura 37) lo que confirma la conversión de los grupos éster a grupo ácido carboxílico después de la hidrólisis. Sin embargo, las señales de los carbonilos presentes en el ácido carboxílico estarían presentes en los espectros FTIR de los hidrogeles hidrolizados, pero no se observan debido a que se traslapan con la señal del carbonilo de las amidas presentes en hidrogel³⁸.

Asimismo, la banda alrededor de 3450 cm^{-1} correspondería al estiramiento de grupos – OH del ácido carboxílico presente en los telequéricos hidrolizados³⁹. Sin embargo, no se podría afirmar con certeza, debido a que la señal que aparece entre $3350\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ está presente también en los hidrogeles sin hidrolizar, y probablemente sea producto de la presencia de humedad en ambos tipos de hidrogeles.

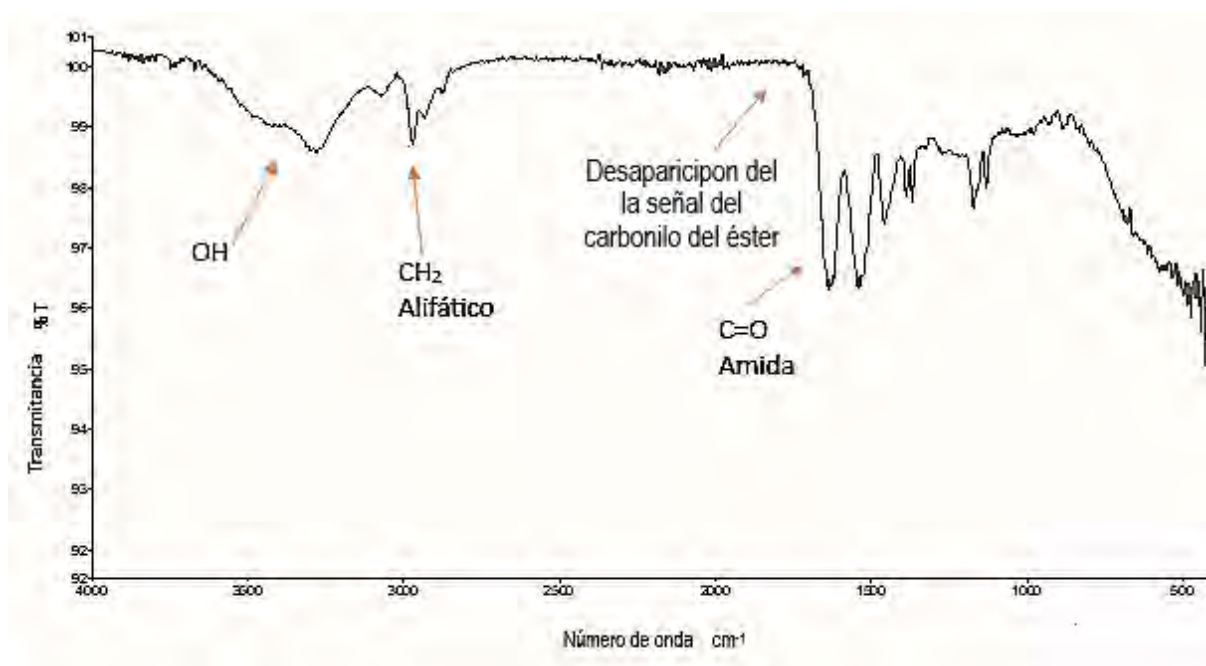


Figura 38. Espectro FTIR del hidrogel HG P30 H

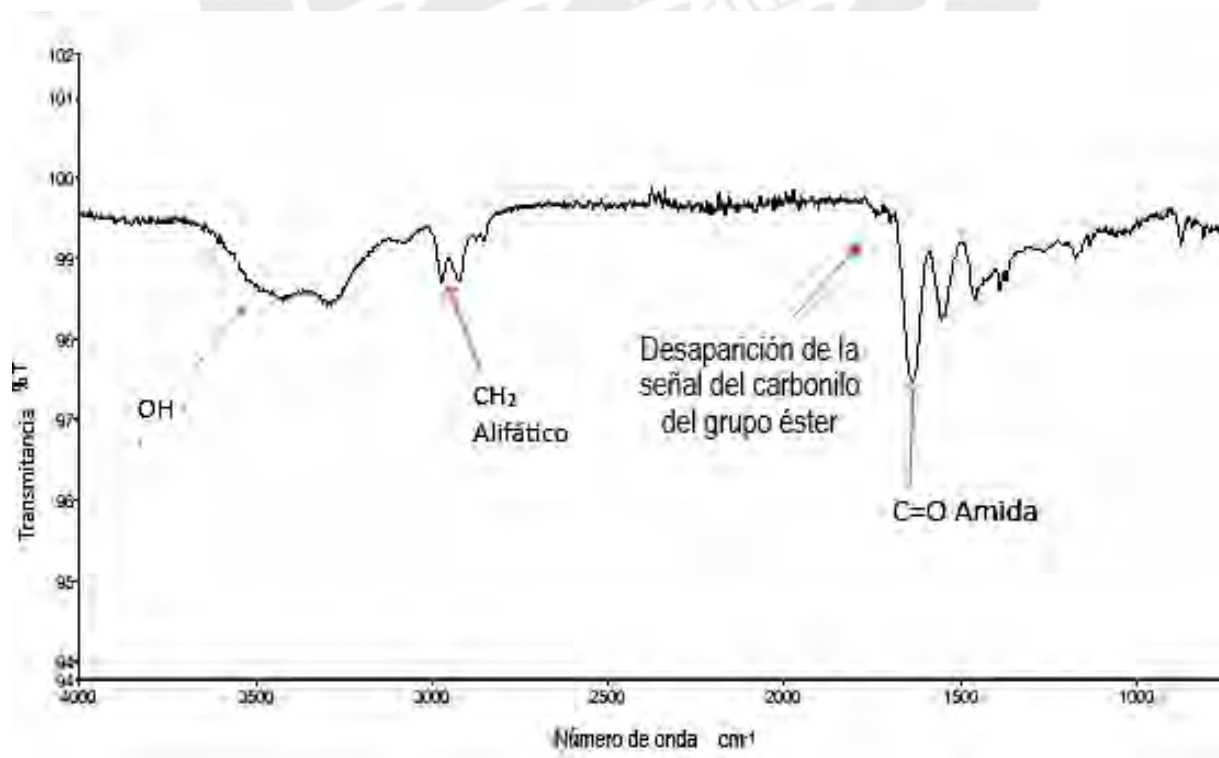


Figura 39. Espectro FTIR del hidrogel HG P31 H

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

Fueron obtenidos polímeros telequéricos terminados en grupos etil xantato, a partir de los monómeros 2-etil-2-oxazolona y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolona, mediante polimerización catiónica por apertura de anillo, utilizando como iniciador el *trans*-1,4-dibromo-2-buteno y etil xantato de potasio como terminador. Los telequéricos obtenidos denominados P11, P12 y P13, fueron analizados estructuralmente por medio de espectroscopia ¹HRMN obteniéndose grados de polimerización de 25, 29 y 25, respectivamente. Estos grados de polimerización están en concordancia con la relación molar inicial monómero / iniciador utilizada en la síntesis de cada telequérico.

Se obtuvieron los polímeros cíclicos P11 S-S y P12 S-S mediante la ciclación de los telequéricos P11 y P12 terminados en etil xantato, los polímeros obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia de ¹H-RMN, observándose la señal correspondiente a los hidrógenos adyacentes al enlace disulfuro (CH₂-S-S-CH₂), lo que respaldaría la formación de las estructuras de polímeros cíclicos o dímeros poliméricos.

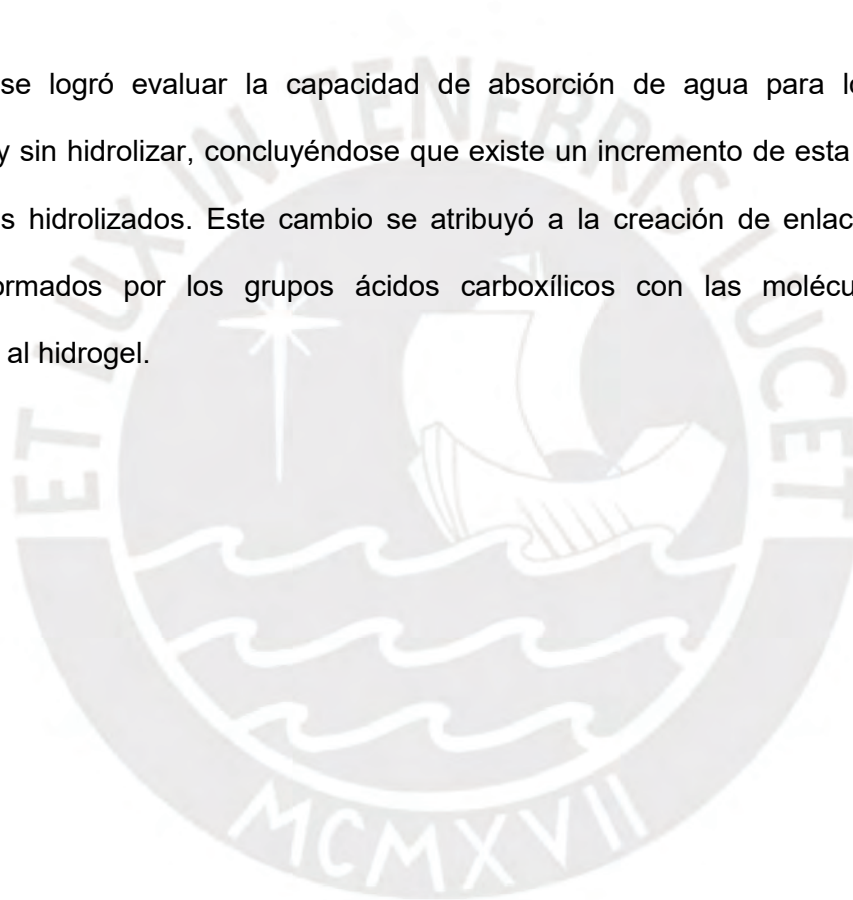
Se logró sintetizar los polímeros telequéricos P30 y P31 con grupos terminales vinilo. El terminador utilizado fue el grupo 4-vinilbencilpiperazina. Se determinó mediante espectroscopia ¹HRMN los grados de polimerización de los telequéricos P30 y P31 que fueron 23 y 11, respectivamente, los cuales están en concordancia con la relación molar inicial monómero / iniciador utilizada en la síntesis de cada telequérico.

Los telequéricos terminados en grupos vinilo P30 y P31, fueron utilizados como agentes de entrecruzamiento y en la síntesis de hidrogeles, mediante polimerización por radicales libres, utilizando NIPAAm como comonómero, persulfato de potasio como iniciador y TEMED como

catalizador, se logró obtener los hidrogeles HG P30 y HG P31 con rendimientos de 60 % y 62%, respectivamente.

Se logró la hidrólisis de los hidrogeles HG P30 y HG P31, obteniéndose los hidrogeles HG P30H y HG P31H hidrolizados, los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopía FTIR, se observó la desaparición de la banda característica del grupo carbonilo del éster. Esto evidencia la conversión del grupo éster en un grupo ácido carboxílico como resultado de la hidrólisis.

Finalmente, se logró evaluar la capacidad de absorción de agua para los hidrogeles hidrolizados y sin hidrolizar, concluyéndose que existe un incremento de esta propiedad en los hidrogeles hidrolizados. Este cambio se atribuyó a la creación de enlaces puente de hidrógeno formados por los grupos ácidos carboxílicos con las moléculas de agua incorporadas al hidrogel.



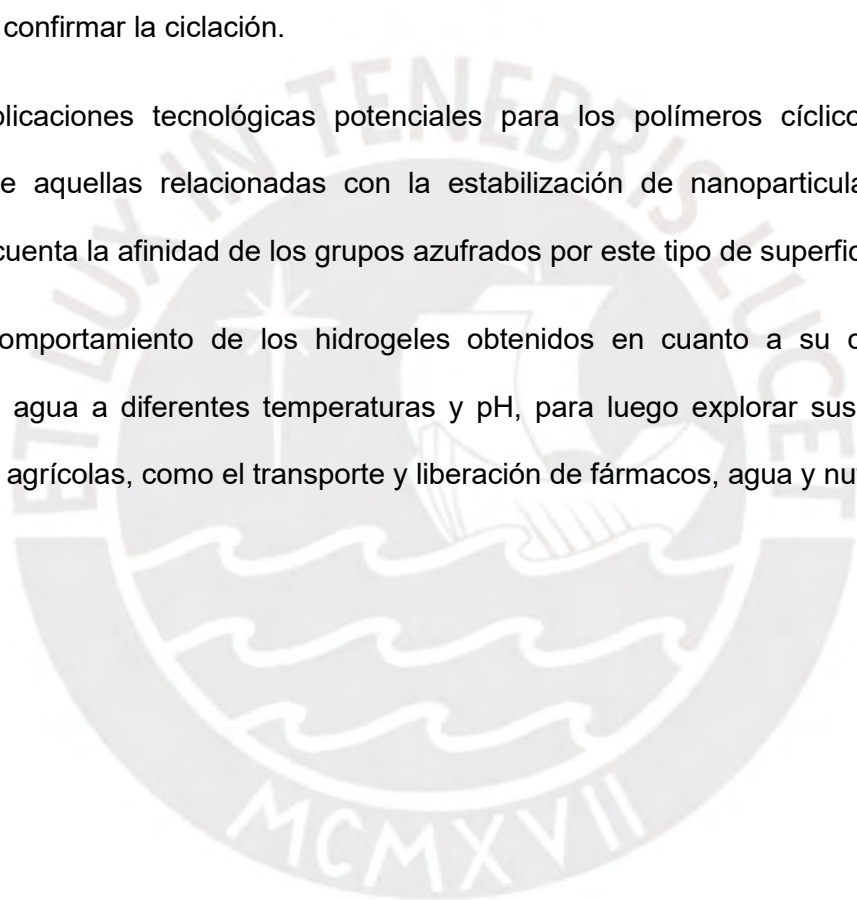
CAPITULO 7

RECOMENDACIONES

Realizar una caracterización mas completa de los polímeros cíclicos obtenidos complementando con la técnica de espectrometría de masas MALDI-TOF, para diferenciar estructuras y confirmar la ciclación.

Investigar aplicaciones tecnológicas potenciales para los polímeros cíclicos obtenidos, especialmente aquellas relacionadas con la estabilización de nanoparticulas metálicas, tomando en cuenta la afinidad de los grupos azufrados por este tipo de superficies.

Evaluar el comportamiento de los hidrogeles obtenidos en cuanto a su capacidad de absorción de agua a diferentes temperaturas y pH, para luego explorar sus aplicaciones biomédicas y agrícolas, como el transporte y liberación de fármacos, agua y nutrientes.



BIBLIOGRAFIA

1. Frump, J. A. (1971). Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications. *Chemical Reviews*. 71(5), 483–505.
2. Verbraeken, B., Monnery, B. D., Lava, K.; Hoogenboom, R. (2017) The Chemistry of Poly(2-Oxazoline) s. *Eur. Polym. J*, 88 (11), 451–469.
3. Szwarc, M. “Living” Polymers, *Nature*. (1956) 178, 1168–1169.
4. Allcock, H., Lampe, F., Mark, J. (2003). *Contemporary Polymer Chemistry* (3^a ed.). Pearson Education, Inc. 97,109,373-387, 471.
5. Glassner, M., Vergaelen, M., Hoogenboom, R. (2018) Poly (2-oxazoline)s: A comprehensive overview of polymer structures and their physical properties, *Polymer International* (67) 32-45.
6. Fijten, M., Hoogenboom, R., Schubert, U. Initiator effect on the cationic ring-opening copolymerization of 2-ethyl-2-oxazoline and 2-phenyl-2-oxazoline, *J. Polym. Sci. Part A Polym Chem*. 46 (2008) 4804–4816.
7. Aoi, K. (1996). Polymerization of oxazolines. *Progress in Polymer Science*, 21(1), 151–208.
8. Rueda, J. (1999) Polimerización de oxazolinas *Revista de Química* Vol. XIII, W 2 35-52.
9. Litt, M., Levy, A., & Herz, J. (1975). Polymerization of Cyclic Imino Ethers. X. Kinetics, Chain Transfer, and Repolymerization. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 9(5), 703–727. doi:10.1080/00222337508065890.
10. Hoogenboom, R. (2022) The future of poly (2-oxazoline) s. *Eur Polym J*. 179: 111521. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111521.
11. Zalipsky, S., Hansen, C. B., Oaks, J. M., & Allen, T. M. (1996). Evaluation of Blood Clearance Rates and Biodistribution of Poly(2-oxazoline)-Grafted Liposomes. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 85(2), 133–137. doi:10.1021/js9504043

12. Luxenhofer, R., Han, Y., Schulz, A., Tong, J., He, Z., Kabanov, A. V., Jordan, R. (2012). Poly(2-oxazoline)s as Polymer Therapeutics. *Macromolecular Rapid Communications*, 33(19), 1613–1631. doi:10.1002/marc.201200354.
13. Dargaville, T. R., Park, J.-R., & Hoogenboom, R. (2018). Poly(2-oxazoline) Hydrogels: State-of-the-Art and Emerging Applications. *Macromolecular Bioscience*. 18(6), 1800070. doi:10.1002/mabi.201800070
14. Schlaad, H., Diehl, C., Gress, A., Meyer, M., Demirel, A. L., Nur, Y., Bertin, A. (2010). Poly(2-oxazoline)s as Smart Bioinspired Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(6), 511–525.
15. Pröll, C., & Nuyken, O. (2018). Telechelic Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1- 88 DOI: 10.1002/0471440264.pst499.pub2
16. Delaittre G., (2019) Telechelic poly(2-oxazolines)s, *European Polymer Journal*, 121, 109281.
17. Kim, J., Kim, S. S., Kim, K. H., Jin, Y. H., Hong, S. M., Hwang, S. S., Cho, B.-G., Shin, D. Y., & Im, S. S. (2004). Applications of telechelic polymers as compatibilizers and stabilizers in polymer blends and inorganic/organic nanohybrids. *Polymer*, 45(10), 3527–3533.
18. Tasdelen, M.A., Kahveci, M.U., & Yagci, Y. (2011) Telechelic polymers by living and controlled / living polymerization methods. *Progress in Polymer Science*, 36, 458.
19. Cabrera, J. (2007) *Adsorción de colectores xantato y tionocarbamato y del depresor orgánico dextrina en la interfase calcopirita/solución acuosa: Su efecto en la mojabilidad y flotabilidad de la calcopirita* [Tesis de maestría, Universidad Autónoma San Luis de Potosí, México].
20. Elizondo, M. Uribe, A. y Bello, S. (2021). Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 207, 111509. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111509

21. Pomianowski, A. y Leja, J. (1963). Spectrophotometric study of Xanthate and dixanthogen solutions. *Canadian Journal of Chemistry*. 41(9), 2219–2230. doi:10.1139/v63-322
22. Garip, F. y Ozdag, H. (1998) The adsorption of potassium ethyl xanthate on pyrite and effect of Na₂S on the concentration of xanthate ion in the potassium ethyl xanthate solution. *International Journal of Mineral Processing* (55) 129-137.
23. Mustafa, S. Hamid, A. Naeem, A. y Sultana, Q. (2004) Effect of Ph, Temperature and Time on the Stability of Potassium Ethyl Xanthate. *Journal Chemical Society of Pakistan*. (26) 363-366.
24. Ali, M. W., Jia Q., Cheng, S., Si, J., Siddiq, M., Ye, X. (2019). Synthesis and characterization of degradable hyperbranched poly(2-ethyl-2-oxazoline). *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 57(15), 2030-2037. <https://doi.org/10.1002/pola.29412>
25. Ali, M., Li, L., Jia, Q., Muhamad, Z., Saleem, M., Siddiq, M., Chen, Y. (2020). Synthesis of cyclic poly(2-ethyl-2-oxazoline) with degradable disulfide bond. *Polymer Chemistry*, 11(24), 4164-4171. <https://doi.org/10.1039/D0PY00385K>
26. Zhongfan, J., & Monteiro, M.J. (2012) Cyclic Polymers: Methods and strategies. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(11), 2081–2087. <https://doi.org/10.1002/pola.25999>
27. Shimano, Y. Sato, K. Kobayashi, S (1995) Synthesis of Novel Macromonomers and Telechelics of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. (33) 2715 - 2723.
28. Gross A, Maier G, Nuyken O, (1996) Synthesis and copolymerization of macromonomers based on 2 nonyl-and 2-phenyl-2-oxazoline. *Macromolecular Chemistry and Physics*. (197) 2811-2826.
29. Rueda, J. Komber, H. Cedrón, J. Voit, B., Shevtsova, G (2003) Synthesis of New Hydrogels by Copolymerization of Poly(2-methyl-2-oxazoline) Bis(macromonomers) and N-Vinylpyrrolidone. *Macromolecular Chemistry and Physics* (204) 947-953.

30. Peppas, N. A. y Khare, A. R. (1993). Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11(1-2), 1–35. doi:10.1016/0169-409x (93)90025-y
31. Gutarra Yarmas, J.T. (2016). *Elaboración de nanopartículas de oro en hidrogeles termosensitivos*, [Tesis de Maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú].
32. Ahmed, E (2015) Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications, *Journal of Advanced Research*,6, 105-121.
33. Malásquez, M. (2015) *Síntesis de nuevos hidrogeles a partir de N-Isopropilacrilamida, macromonómeros de 2-oxazolinas y Laponita*. [Tesis de Maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú].
34. Schild, H. (1992) "Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application", *Progress in Polymer Science*, 17, 163-240.
35. Zhang W, Wang P, Gan L (2011) Process for preparing aliskiren intermediate trans-1, 4-dibromo-2-butylene (Patente WO 2011/124098).
36. López, E. (2013). *Síntesis de nuevos polímeros termoconmutables a partir de 2-isopropil-2-oxazolína* [Tesis de Maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú].
37. M. Zarka, T. Nuyken y R. Weberskirch (2003) "Amphiphilic Polymer Supports for the Asymmetric Hydrogenation of Amino Acid Precursors in Water", *Chemistry European Journal*, 9, 3228-3234.
38. Skoog, D. Holler, J. Crouch, S. (2007) *Principios de análisis instrumental* (6ª ed.). Cengage Learning. Cap 13, 336-341.
39. Pretsch, E. Clerc, T. Seibl, J. Simon, W. (1980) *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos* (1.a ed.). Alhambra, 67, 68, 69, 178-183.

ANEXO I

Tabla 9. *Propiedades de las sustancias utilizadas en esta tesis*

SUSTANCIA	PESO MOLECULAR (g/mol)	DENSIDAD ^a (g/mL)	PUNTO DE EBULLICION ^b (°C)
Acetonitrilo (CH ₃ CN)	41.05	0.79	82
Ácido clorhídrico (HCl)	36.46	1.12	-
Cloroformo (CHCl ₃)	119.38	1.49	61.2
Clorometilestireno (CMS)	152.62	1.07	54.9 a 0.5 mm Hg
2-Metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)	157.00	1.15	125 a 0.5 mm Hg
Eter dietílico (C ₂ H ₅) ₂ O	74.0	0.71	34.6
Etil xantato de potasio (C ₂ H ₅ OSSK)	148.30	1.18	-
2-Etil-2-oxazolina (Etoxa)	99.13	0.982	128.4
Hexano (C ₆ H ₁₂)	86.18	0.66	68.7
Hidroquinona (C ₆ H ₆ O ₂)	110.11	1.33	-
N-Butilamina CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	73.14	0.74	79
N - Isopropilacrilamida H ₂ C=CHCONHCH(CH ₃) ₂	113.6	0.97	110 a 20 mbar
N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED)	116.21	0.78	121
Persulfato de Potasio (KPS) K ₂ S ₂ O ₈	270.32	2.48	-
Piperazina anhidra C ₄ H ₁₀ N ₂	86.14	1.06	-
Hidróxido de sodio NaOH	40.0	2.13	-
Sulfato de Sodio anhidro Na ₂ SO ₄	142.04	2.68	-
Tetrahidrofurano (THF) C ₄ H ₈ O	72.11	0.89	66
Trans-1,4-Dibromo-2-buteno (DBB)	214.92	2.18	-
Tolueno C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	0.87	110

Donde a: Determinada a 20°C, a menos que se indique una temperatura diferente

b: Determinado a 760 mm Hg de presión atmosférica a menos que se indique una presión diferente

ANEXO II

Determinación del coeficiente de extinción del etil xantato de potasio en solución acuosa

La pureza del etil xantato de potasio se determinó mediante el cálculo del coeficiente de extinción²¹, utilizando la fórmula³⁸

$$A = \epsilon \times c \times l \dots\dots\dots (8)$$

Donde

A: Absorbancia a una determinada longitud de onda máxima

ϵ : Coeficiente de extinción

C: Concentración del etil xantato de potasio en agua preparada para la medición.

l: Espesor de la celda del equipo UV (longitud de trayectoria de la luz en la muestra)

A) Para el etil xantato de potasio comercial de marca Sigma-Aldrich

$$A = 1.216$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$C = 0.0691 \text{ g xantato} \times (1 \text{ mol} / 160.30 \text{ g/mol}) \times (9 \text{ mL} / 100 \text{ mL}) \times (1/0.5 \text{ L})$$

$$C = 7.758 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{L}$$

Donde peso molecular del etil xantato de potasio es 160.30 g/mol

$$\epsilon = A / (C \cdot l)$$

$$\epsilon = 1.216 / (7.758 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{L} \times 1 \text{ cm}) = 15674 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

B) Para el etil xantato de potasio purificado

$$A = 1.318$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

$$C = 0.0688 \text{ g xantato} \times (1 \text{ mol} / 160.30 \text{ g/mol}) \times (8.85 \text{ mL} / 100 \text{ mL}) \times (1/0.5 \text{ L})$$

$$C = 7.596 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Donde peso molecular del etil xantato de potasio es 160.30 g/mol

$$\epsilon = A / (C \cdot l)$$

$$\epsilon = 1.318 / (7.596 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1 \text{ cm}) = 17351 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

ANEXO III

Cálculo de los rendimientos experimentales en la síntesis de los polímeros 10 A, 10B y 10C

Polímero 10 A

Los pesos de los reactivos usados en la polimerización del telequérico 10 A

Iniciador <i>trans</i> -1,4-dibromo-2-buteno (DBB) :	0.4055 g
DBB sin átomos de Bromo	0.1025 g
Monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa):	3.298 g
Monómero 2- metoxycarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa):	1.27 g
Terminador KOH	0.22 g
Terminador KOH sin átomo de potasio	0.067 g
Peso teórico máximo para 100% de conversión	4.74 g
Peso experimental obtenido	2.85 g

$$\text{Rendimiento} = (\text{Peso experimental} / \text{peso teórico}) \times 100 = (2.85 / 4.74) \times 100 = 60.1 \%$$

Polímero 10 B

Los pesos de los reactivos usados en la polimerización del telequérico 10 B

Iniciador <i>trans</i> -1,4-dibromo-2-buteno (DBB).	0.4012 g
DBB sin átomos de Bromo	0.1014 g
Monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa):	3.34 g
Monómero 2- metoxycarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa):	1.323 g
Terminador KOH	0.22 g
Terminador KOH sin átomo de potasio	0.067 g
Peso teórico máximo para 100% de conversión	4.824 g
Peso experimental obtenido	4.03 g

$$\text{Rendimiento} (\text{Peso experimental} / \text{peso teórico}) \times 100 = (4.03/4.824) \times 100 = 83.4 \%$$

Polímero 10 C

Los pesos de los reactivos usados en la polimerización del telequélcos 10 C

Iniciador <i>trans</i> -1,4-dibromo-2-buteno (DBB) :	0.4071 g
DBB sin átomos de Bromo	0.1025 g
Monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa):	3.24 g
Monómero 2- metoxycarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa):	1.295 g
Terminador KOH	0.22 g
Terminador KOH sin átomo de potasio	0.067 g
Peso teórico máximo para 100% de conversión	4.6979 g
Peso experimental obtenido	4.38 g

Rendimiento (Peso experimental / peso teórico) x 100 = (4.38 / 4.698) x 100 = 93 %

en la Tabla 10 se observa los resultados obtenidos

Tabla 10. Rendimientos obtenidos para polímeros 10A, 10B, 10C

Polímero	Peso teórico	Peso obtenido	Rendimiento
10A	4.722	2.85	60.1 %
10B	4.824	4.03	83.4 %
10C	4.698	4.38	93 %

ANEXO IV

Grado de polimerización teórico para los telequéricos con grupo terminal xantato

Telequérico P11

Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)

$$W = 0.50 \text{ g}$$

$$PM = 213.9 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles DBB} = 0.5 \text{ g} / 213.9 \text{ g/mol} = 0.002337 \text{ moles}$$

Monómero 2-etil-2oxazolina (Etoxa)

$$\text{Vol} = 4.25 \text{ mL}$$

$$\delta = 0.982 \text{ g/mL}$$

$$W = \delta \times V = 4.1735 \text{ g}$$

$$PM = 99.13 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles Etoxa} = W/PM = (4.1735 \text{ g} / 99.13 \text{ g/mol}) = 0.04210 \text{ moles}$$

Monómero 2- metoxycarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)

$$\text{Vol} = 1.4 \text{ mL}$$

$$\delta = 1.15 \text{ g/mL}$$

$$W = \delta \times V = 1.61 \text{ g}$$

$$PM = 157.11 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles Esteroxa} = W/PM = (1.61 \text{ g} / 157.11 \text{ g/mol}) = 0.01025 \text{ moles}$$

Donde : W: peso, PM: peso molecular, δ : densidad

Relación molar (Etoxa + Esteroxa) / Iniciador (DBB)

$$\text{Etoxa} \quad \frac{\text{Número de moles Etoxa}}{\text{Número de moles DBB}} = \frac{0.04210}{0.002337} = 18.01$$

$$\text{Esteroxa} \quad \frac{\text{Número de moles Esteroxa}}{\text{Número de moles DBB}} = \frac{0.01025}{0.002337} = 4.38$$

Porcentaje teórico de cada monómero

$$\% \text{ Etoxa} = \frac{\text{Número de moles Etoxa} \times 100}{\sum (\text{Número de moles Etoxa} + \text{Esteroxa})} = \frac{0.04210}{0.05235} = 80.4 \%$$

$$\% \text{ Esteroxa} = \frac{\text{Número de moles Esteroxa} \times 100}{\sum (\text{Número de moles Etoxa} + \text{Esteroxa})} = \frac{0.01025}{0.05235} = 19.6 \%$$

Grado de polimerización teórico del telequérico P11 (n)

$$n = (\sum \text{moles Etoxa} + \text{Esteroxa}) / \text{moles Iniciador} = (0.04210 + 0.01025) / 0.002337 = 22.38$$

Telequérico P12

Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)

$$W = 0.5033 \text{ g}$$

$$PM = 213.9 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles DBB} = 0.5033 \text{ g} / 213.9 \text{ g/mol} = 0.0023 \text{ moles}$$

Monómero 2-etil-2-oxazolona (Etoxa)

$$\text{Vol} = 5 \text{ mL}$$

$$\delta = 0.982 \text{ g/mL}$$

$$W = \delta \times V = 4.91 \text{ g}$$

$$PM = 99.13 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles Etoxa} = W/PM = (4.91 \text{ g} / 99.13 \text{ g/mol}) = 0.0495 \text{ moles}$$

Monómero 2- metoxycarboniletil-2-oxazolona (Esteroxa)

$$\text{Vol} = 1.7 \text{ mL}$$

$$\delta = 1.15 \text{ g/mL}$$

$$W = \delta \times V = 1.955 \text{ g}$$

$$PM = 157.11 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles Esteroxa} = W/PM = (1.955 \text{ g} / 157.11 \text{ g/mol}) = 0.0124 \text{ moles}$$

Donde : W: peso, PM: peso molecular, δ : densidad

Relación molar (Etoxa + Esteroxa) / Iniciador (DBB)

$$\text{Etoxa} \quad \frac{\text{Número de moles Etoxa}}{\text{Número de moles DBB}} = \frac{0.0495}{0.0023} = 21.52$$

$$\text{Esteroxa} \quad \frac{\text{Número de moles Esteroxa}}{\text{Número de moles DBB}} = \frac{0.0124}{0.0023} = 5.39$$

Porcentaje teórico de cada monómero

$$\% \text{ Etoxa} = \frac{\text{Número de moles Etoxa} \times 100}{\sum (\text{Número de moles Etoxa+Esteroxa})} = \frac{0.0495}{0.0619} = 80.0 \%$$

$$\% \text{ Esteroxa} = \frac{\text{Número de moles Esteroxa} \times 100}{\sum (\text{Número de moles Etoxa+Esteroxa})} = \frac{0.0124}{0.0619} = 20.0 \%$$

Grado de polimerización teórico del telequérico P12 (n)

$$n = (\sum \text{moles Etoxa+Esteroxa}) / \text{moles Iniciador} = (0.0495 + 0.0124) / 0.00233 = 26.57$$

Telequérico P13

Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)

$$W = 0.50 \text{ g}$$

$$PM = 213.9 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles DBB} = 0.5 \text{ g} / 213.9 \text{ g/mol} = 0.00233 \text{ moles}$$

Monómero 2-etil-2oxazolina (Etoxa)

$$\text{Vol} = 5.25 \text{ mL}$$

$$\delta = 0.982 \text{ g/mL}$$

$$W = \delta \times V = 5.155 \text{ g}$$

$$PM = 99.13 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles Etoxa} = W/PM = (5.155 \text{ g} / 99.13 \text{ g/mol}) = 0.0520 \text{ moles}$$

Donde : W: peso, PM: peso molecular, δ : densidad

Grado de polimerización teórico del telequérico P13 (n)

$$n = (\sum \text{moles Etoxa+Esteroxa}) / \text{moles Iniciador} = 0.0520 / 0.00233 = 22.02$$

ANEXO V

Telequéricos con grupos terminales etil xantato. - Cálculo del grado de polimerización y el porcentaje molar de cada monómero a partir de sus espectros $^1\text{H-RMN}$.

Para el polímero telequérico P11

Se realizó el análisis del espectro $^1\text{H-RMN}$ (Figura 15 en Resultados y discusión) en el cual se consideran las siguientes señales características.

Señal "a" del Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB), Integral = 2

Señal "d" de 2-etil-2oxazolina (Etoxa), Integral = 41.02

Señal "f+g" de 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa), Integral = 18.26

Cálculo del número de meros experimentales para un "brazo" del P11

El número de meros experimentales por "brazo" de Etoxa se obtuvo a partir de:

Integral Etoxa entre el número de hidrógenos representados por señal $(41.02/2) = 20.51$

Luego dividir $[(\text{Etoxa} / 2) / (\text{Integral DBB} / 2)] = [(20.51/2) / (2/2)] = 10.26$

El número de meros experimentales por "brazo" de Esteroxa se obtuvo a partir de:

Integral Esteroxa entre el número de hidrógenos representados por señal $(18.26/4) = 4.565$

Luego dividir $[(\text{Esteroxa} / 2) / (\text{Integral DBB} / 2)] = (4.565/2) / (2/2) = 2.28$

Grado de polimerización (GP) para el telequérico P11 obtenido del espectro

$\text{GP} = \sum (\text{número de meros Etoxa} + \text{número de meros Esteroxa})$ en ambos "brazos" del telequérico.

$\text{GP} = [(10.26 \times 2) + (2.28 \times 2)] = 25.07$

Cálculo del porcentaje molar de cada monómero presente en el P11

% de Etoxa = número de meros Etoxa / \sum número de meros (Etoxa + Esteroxa)

% de Etoxa = $[2 \times 10.26 / 2(2.28 + 10.26)] \times 100 = 81.8\%$

% de Esteroxa = número de meros Esteroxa / \sum número de meros (Etoxa + Esteroxa)

% de Esteroxa = $[2 \times 2.28 / 2(2.28 + 10.26)] \times 100 = 18.18\%$

Peso molecular para el telequérico P11

$$\begin{aligned} \text{PM} &= [(\text{Meros Etoxa} \times \text{PM Etoxa}) + (\text{Meros Esteroxa} \times \text{PM Esteroxa}) + \text{PM DBB} + 2\text{PM EX}] \\ &= [(10.26 \times 2 \times 99.13) + (2.28 \times 2 \times 157.11) + 54.11 + 242.24] = 3047 \end{aligned}$$

Donde:

Meros Etoxa: número de meros experimentales de 2-etil-2-oxazolina

PM Etoxa: Peso molecular de 2-etil-2-oxazolina

Meros Esteroxa: número de meros experimentales de 2- metoxicarboxiletil-2-oxazolina.

PM Esteroxa: Peso molecular de 2- metoxicarboxiletil-2-oxazolina.

PM DBB: Peso molecular del DBB menos el peso de los 2 átomos de bromo.

PM EX: Peso molecular del grupo etil xantato.

Porcentaje de funcionalización en el telequérico P11 (F)

Funcionalización es la relación entre el integral de la señal del terminador versus el integral de la señal del iniciador.

Integral de la señal "a" del Iniciador es 2 entre el número de hidrógenos representados en la señal

Integral de la señal "i" del terminador etil xantato es 2.57 entre el número de hidrógenos representados en la señal

$$F \% = [(2.57/2) / (2/1)] \times 100 = 64.25 \%$$

Para el polímero telequérico P12

Se realizó el análisis del espectro ¹H-RMN (Figura 22 en discusión de resultados) en el cual se consideran las siguientes señales características.

Señal "a" del Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB), Integral = 2

Señal "d" de 2-etil-2-oxazolina (Etoxa), Integral = 46.32

Señal "f+g" de 2- metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa), Integral = 21.40

Calculamos el número de meros para un “brazo” del P12

El número de meros experimentales para un “brazo” del Etoxa se obtuvo a partir de:

Integral Etoxa entre número de hidrógenos representados por señal $(46.32/2) = 23.16$

Luego dividir $[(\text{Etoxa} / 2) / (\text{Integral DBB} / 2)] = [(23.16/2) / (2/2)] = 11.58$

El número de meros experimentales para un “brazo” del Esteroxa se obtuvo a partir de:

Integral Esteroxa entre el número de hidrógenos representados por señal $(21.40/4) = 5.35$

Luego dividir $[(\text{Esteroxa} / 2) / (\text{Integral DBB} / 2)] = [(5.35/2) / (2/2)] = 2.675$

Grado de polimerización para el telequérico P12 obtenido del espectro

$GP = \sum (\text{número de meros Etoxa} + \text{número de meros Esteroxa})$ en ambos “brazos” del telequérico.

$GP = [(11.58 \times 2) + (2.675 \times 2)] = 28.51$

Cálculo del porcentaje molar de cada monómero presente en el P12

% de Etoxa = $\text{número de meros Etoxa} / \sum \text{número de meros (Etoxa + Esteroxa)}$

% de Etoxa = $[2(11.58) / 2(11.58+2.675)] \times 100 = 81 \%$

% de Esteroxa = $\text{número de meros Esteroxa} / \sum \text{número de meros (Etoxa + Esteroxa)}$

% de Esteroxa = $[2(2.675) / 2(11.58+2.675)] \times 100 = 19 \%$

Peso molecular del telequérico P12

$PM = [(\text{Meros Etoxa} \times PM \text{ Etoxa}) + (\text{Meros Esteroxa} \times PM \text{ Esteroxa}) + PM \text{ DBB} + 2 PM \text{ EX}]$

$= [(11.58 \times 2 \times 99.13) + (2.675 \times 2 \times 157.11) + 54.11 + 242.24] = 3432 \approx 3400$

Donde:

Meros Etoxa: número de meros experimentales de 2-etil-2-oxazolina

PM Etoxa: Peso molecular de 2-etil-2-oxazolina

Meros Esteroxa: número de meros experimentales de 2- metoxicarboxiletil-2-oxazolina.

PM Esteroxa: Peso molecular de 2- metoxicarboxiletil-2-oxazolina

PM DBB: peso molecular del DBB menos el peso de los 2 átomos de bromo.

PM EX: Peso molecular del grupo etil xantato.

Porcentaje de funcionalización en el telequérico P12 (F)

Funcionalización es la relación entre el integral de la señal del terminador entre el integral de la señal del iniciador.

Integral de la señal “a” del Iniciador DBB es 2 entre el número de hidrógenos representados en la señal.

Integral de la señal “j” del etil xantato es 4.08 entre el número de hidrógenos representados en la señal

$$F \% = [(4.08/3) / (2 /1)] \times 100 = 68.0 \%$$

Para el polímero telequérico P13

Se realizó el análisis del espectro $^1\text{H-RMN}$ (Figura 18) en el cual se consideran las siguientes señales características.

Señal “a” del Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB), Integral = 1

Señal “e” de 2-etil-2-oxazolina (Etoxa), Integral = 37.397

Calculamos el número de meros para un “brazo” para el P13

El número de meros experimentales del Etoxa se obtuvo a partir de:

Integral Etoxa entre el número de hidrógenos representados por señal

$$(37.397 / 3) = 12.46$$

Luego dividir $[(\text{Etoxa} / 2) / (\text{Integral DBB} / 2)] = (12.46/2) / (1/2) = 12.46$

Grado de polimerización para el telequérico P13 obtenido del espectro

GP= Número de meros Etoxa en ambos “brazos” del telequérico.

$$GP = [(12.46 \times 2)] = 24.92$$

Cálculo del porcentaje molar del Etoxa en el telequérico P13

% Etoxa = número de meros Etoxa / Σ número de meros Etoxa

$$\% \text{ Etoxa} = (12.46/12.46) \times 100 = 100\%$$

Peso molecular del telequérico P13

$$PM = [(Meros \text{ Etoxa} \times PM \text{ Etoxa}) + PM \text{ DBB} + 2PM \text{ EX}]$$

$$= [(12.46 \times 2 \times 99.13) + 54.11 + 242.24] = 2768 \approx 2770$$

Donde:

Meros Etoxa: número de meros experimentales de 2-etil-2-oxazolina

PM Etoxa: Peso molecular de 2-etil-2-oxazolina

PM DBB: peso molecular del DBB menos el peso de los 2 átomos de bromo.

PM EX: Peso molecular del grupo etil xantato.

Porcentaje de funcionalización del telequérico P13 (%f)

Funcionalización es la relación entre el integral de la señal del terminador entre el integral de la señal del iniciador.

Integral de la señal “a” del Iniciador es 1 entre el número de hidrógenos representados en la señal

Integral de la señal “g” del terminador etil xantato es 2.397 entre el número de hidrógenos representados en la señal

$$F \% = [(2,397/3) / (1/1)] \times 100 = 79.9 \approx 80\%$$

ANEXO VI

Cálculo del grado de polimerización teórico para los telequéricos con grupo terminal vinilo

Telequérico P30

Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)

$$W = 0.488 \text{ g}$$

$$PM = 213.9 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles DBB} = 0.488 \text{ g} / 213.9 \text{ g/mol} = 0.0023 \text{ moles}$$

Monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa)

$$\text{Vol} = 4.0 \text{ mL}$$

$$\delta = 0.982 \text{ g/mL}$$

$$W = \delta \times V = 3.928 \text{ g}$$

$$PM = 99.13 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles Etoxa} = W/PM = (3.928 \text{ g} / 99.13 \text{ g/mol}) = 0.0396 \text{ moles}$$

Monómero 2- metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)

$$\text{Vol} = 1.8 \text{ mL}$$

$$\delta = 1.15 \text{ g/mL}$$

$$W = \delta \times V = 2.070 \text{ g}$$

$$PM = 157.11 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de Moles Esteroxa} = W/PM = (2.077 \text{ g} / 157.11 \text{ g/mol}) = 0.0132 \text{ moles}$$

Donde : W: peso, PM: peso molecular, δ : densidad

Relación molar (Etoxa + Esteroxa) / Iniciador (DBB)

$$\begin{array}{l} \text{Etoxa} \\ \text{Número de moles Etoxa} \\ \text{Número de moles Iniciador} \end{array} = \frac{0.0396}{0.0023} = 17.21$$

$$\begin{array}{l} \text{Esteroxa} \\ \text{Número de moles Esteroxa} \\ \text{Número de moles Iniciador} \end{array} = \frac{0.0132}{0.0023} = 5.73$$

Grado de polimerización teórico del telequérico P30 (n)

$$n = (\sum \text{moles Etoxa} + \text{Esteroxa}) / \text{moles Iniciador} = (0.0396 + 0.0132) / 0.0023 = 22.95$$

Porcentaje teórico de cada monómero

$$\% \text{ Etoxa} = \frac{\text{Número de moles Etoxa} \times 100}{\sum (\text{Número de moles Etoxa} + \text{Esteroxa})} = \frac{0.0396}{0.0528} = 75.0 \%$$

$$\% \text{ Esteroxa} = \frac{\text{Número de moles Esteroxa} \times 100}{\sum (\text{Número de moles Etoxa} + \text{Esteroxa})} = \frac{0.0132}{0.0528} = 25.0 \%$$

Telequérico P31

Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB)

$$W = 1.0168 \text{ g}$$

$$PM = 213.9 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles DBB} = 0.488 \text{ g} / 213.9 \text{ g/mol} = 0.0047 \text{ moles}$$

Monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa)

$$\text{Vol} = 4.0 \text{ mL}$$

$$\delta = 0.982 \text{ g/mL}$$

$$W = \delta \times V = 3.928 \text{ g}$$

$$PM = 99.13 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de moles Etoxa} = W/PM = (3.928 \text{ g} / 99.13 \text{ g/mol}) = 0.0396 \text{ moles}$$

Monómero 2- metoxycarboniletíl-2-oxazolina (Esteroxa)

$$\text{Vol} = 1.8 \text{ mL}$$

$$\delta = 1.15 \text{ g/mL}$$

$$W = \delta \times V = 2.07 \text{ g}$$

$$PM = 157.11 \text{ g/mol}$$

$$\text{Número de Moles Esteroxa} = W/PM = (2.07 \text{ g} / 157.11 \text{ g/mol}) = 0.0132 \text{ moles}$$

Donde : W: peso, PM: peso molecular, δ : densidad

Relación molar (Etoxa + Esteroxa) / Iniciador (DBB)

$$\text{Etoxa} \quad \frac{\text{Número de moles Etoxa}}{\text{Número de moles Iniciador}} = \frac{0.03928}{0.0047} = 8.36$$

$$\text{Esteroxa} \quad \frac{\text{Número de moles Esteroxa}}{\text{Número de moles Iniciador}} = \frac{0.0132}{0.0047} = 2.81$$

Porcentaje teórico de cada monómero

$$\% \text{ Etoxa} = \frac{\text{Número de moles Etoxa} \times 100}{\sum (\text{Número de moles Etoxa+Esteroxa})} = \frac{0.03928}{0.05277} = 75.0 \%$$

$$\% \text{ Esteroxa} = \frac{\text{Número de moles Esteroxa} \times 100}{\sum (\text{Número de moles Etoxa+Esteroxa})} = \frac{0.0132}{0.05277} = 25.0 \%$$

Grado de polimerización teórico del telequérico P31 (n)

$$n = (\sum \text{ moles Etoxa+Esteroxa}) / \text{ moles Iniciador} = 0.05277 / 0,0047 = 11.22$$



ANEXO VII

Telequímicos con grupo terminal vinilo. –

Cálculo del grado de polimerización y porcentaje molar de monómeros a partir de sus espectros ¹H-RMN

Para el polímero telequímico P30

Se realizó el análisis del espectro ¹H-RMN (Figura 31) en el cual se consideran las siguientes señales características.

Señal “a” del Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB), Integral = 0.115

Señal “b” del Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB), Integral = 0.393

Señal “e” de 2-etil-2oxazolina (Etoxa), Integral = 3.469

Señal “f+g” de 2- metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa), Integral = 2.466

Cálculo del número de meros experimentales para cada “brazo” del P30

El número de meros experimentales por “brazo” de Etoxa se obtuvo a partir de:

Integral de Etoxa entre el número de hidrógenos representados por señal $3.469/3 = 1.156$

Integral de DBB entre el número de hidrógenos representados por señal $0.115/1 = 0.115$

Integral de DBB entre el número de hidrógenos representados por señal $0.393 /2 = 0.1965$

Promedio de la integral de DBB = $(0.115+0.1965) /2 = 0.15575$

Luego dividir $[(\text{Etoxa} /2) / (\text{Integral DBB} /2)] = [(1.156 / 2) / (0.15575 /2)] = 7.42$

El número de meros experimentales por “brazo” de Esteroxa se obtuvo a partir de:

Integral Esteroxa entre el número de hidrógenos representados por señal $2.466/4 = 0.6165$

Promedio de la integral de DBB = $(0.115+0.1965) /2 = 0.15575$

Luego dividir $[(\text{Esteroxa} /2) / (\text{Integral DBB} /2)] = [(0.6165 / 2) / (0.15575/2)] = 3.958$

Grado de polimerización para el telequérico P30 obtenido del espectro

$$GP = [(7.42 \times 2) + (3.96 \times 2)] = 23$$

Cálculo del porcentaje molar de cada monómero en el telequérico P30

$$\% \text{ de Etoxa} = [1.156 / (1.156 + 0.6165)] \times 100 = 65 \%$$

$$\% \text{ de Esteroxa} = [0.6165 / (1.156 + 0.6165)] \times 100 = 35 \%$$

Porcentaje de funcionalización en el telequérico P30 (F)

La funcionalización se puede determinar a partir de la relación entre el integral de la señal del terminador y el integral de la señal del iniciador.

Señal "a" del Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB), Integral = 0.115

Señal "b" del Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB), Integral = 0.393

Señal "l" del terminador 4-vinilbencilpiperazina, Integral = 0.161

Integral de la señal "a" del Iniciador DBB / el número de hidrógenos representados en la señal

$$0.115/1 = 0.115$$

Integral de la señal "b" del Iniciador DBB / el número de hidrógenos representados en la señal

$$0.393/2 = 0.1965$$

$$\text{Promedio de la integral de DBB} = (0.115 + 0.1965) / 2 = 0.15575$$

Integral de la señal "l" del 4-vinilbencilpiperazina / el número de hidrógenos representados en la señal = 0.161/1 = 0.161

$$F \% = [(0.161) / (0.15575)] \times 100 = 103 \%$$

Para el polímero telequérico P31

Se realizó el análisis del espectro ¹H-RMN (Figura 32) en el cual se consideran las siguientes señales características.

Señal "a" del Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB) Integral = 0.163

Señal "b" del Iniciador *trans*-1,4-dibromo-2-buteno (DBB) Integral = 0.577

Señal "e" de 2-etil-2-oxazolona (Etoxa) Integral = 2.383

Señal "f + g" de 2-metoxycarboniletil-2-oxazolona (Esteroxa) Integral = 1.958

Cálculo del número de meros experimentales para cada “brazo”

El número de meros experimentales por “brazo” de Etoxa se obtuvo a partir de:

Integral de Etoxa entre el número de hidrógenos representados por señal $2.383/3 = 0.794$

Integral de DBB entre el número de hidrógenos representados por señal $0.163/1 = 0.163$

Integral de DBB entre el número de hidrógenos representados por señal $0.577 /2 = 0.2885$

Promedio de la integral de DBB = $(0.163+0.2885) /2 = 0.22575$

Luego dividir $[(\text{Etoxa} /2) / (\text{Integral DBB} /2)] = [(0.794 / 2) / (0.22575 /2)] = 3.51$

El número de meros experimentales por “brazo” de Esteroxa se obtuvo a partir de:

Integral Esteroxa entre el número de hidrógenos por señal $1.958/4 = 0.4895$

Promedio de la integral de DBB = $(0.163+0.2885) /2 = 0.22575$

Luego dividir $[(\text{Esteroxa} /2) / (\text{Integral DBB} /2)] = [(0.4895/2) / (0.22575/2)] = 2.168$

Número de meros de Esteroxa por brazo en el telequérico P31 = 2.17

Grado de polimerización para el telequérico P31 obtenido del espectro

$GP = [(3.51 \times 2) + (2.17 \times 2)] = 11.36$

Cálculo del porcentaje molar de cada monómero en el telequérico P31

% de Etoxa = $[0.794 / (0.794+0.4895)] \times 100 = 62 \%$

% de Esteroxa = $[0.4895 / (0.794+0.4895)] \times 100 = 38 \%$

Porcentaje de funcionalización en el telequérico P31 (F)

La funcionalización se puede determinar a partir de la relación entre el integral de la señal del terminador y el integral de la señal del iniciador.

Integral de la señal “a” del Iniciador DBB /el número de hidrógenos representados en la señal

$0.163 /1 = 0.163$

Integral de la señal "b" del Iniciador DBB /el número de hidrógenos representados en la señal

$$0.577/2= 0.2885$$

$$\text{Promedio de la integral de DBB} = (0.163+0.2885) /2 =0.22575$$

Integral de la señal "I" del 4-vinilbencilpiperazina / el número de hidrógenos representados en la señal = $0.172 /1= 0.172$

$$F \% = [(0.172) / (0.22575)] \times 100 = 76 \%$$



ANEXO VIII

Espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

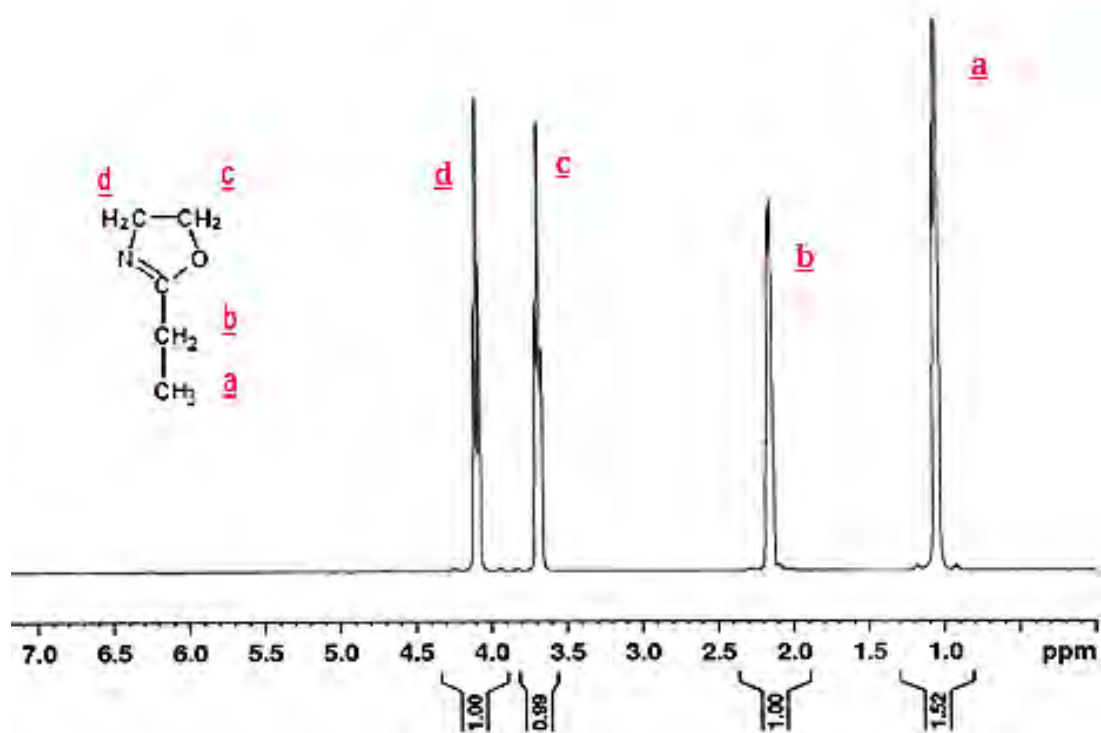


Figura 40. Espectro ¹H-RMN del 2-etil-2-oxazolina a 25°C en CDCl₃

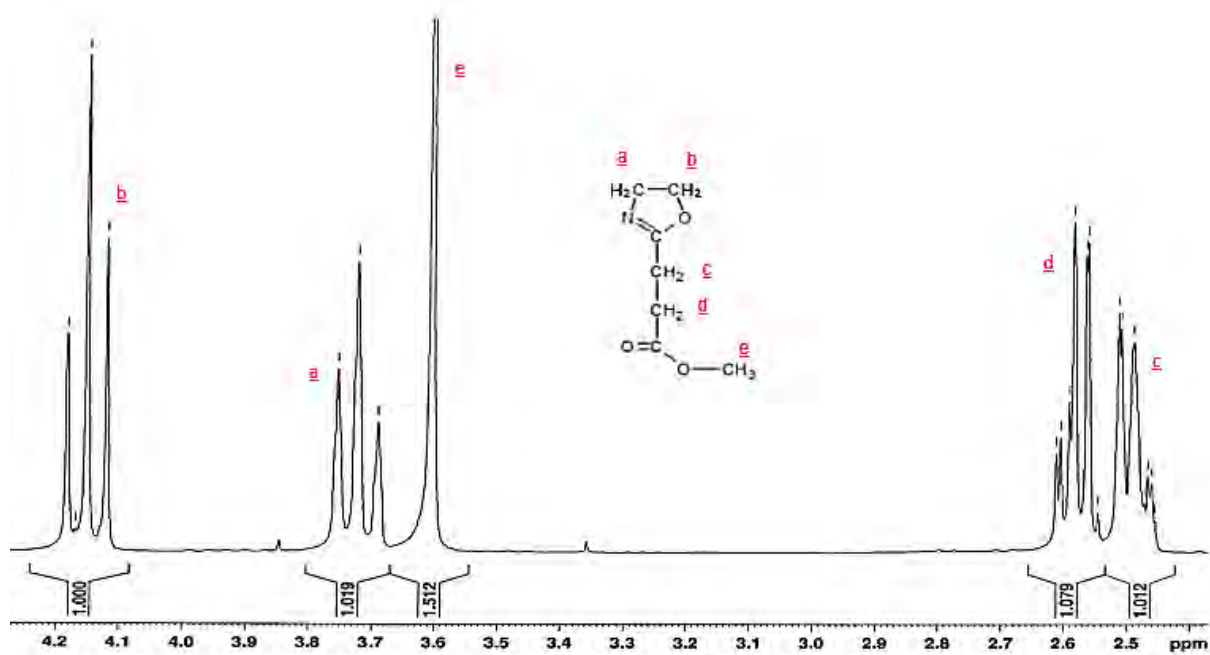


Figura 41. Espectro ¹H-RMN del 2-metoxicarboxiletil-2-oxazolina en CDCl₃ a 25°C

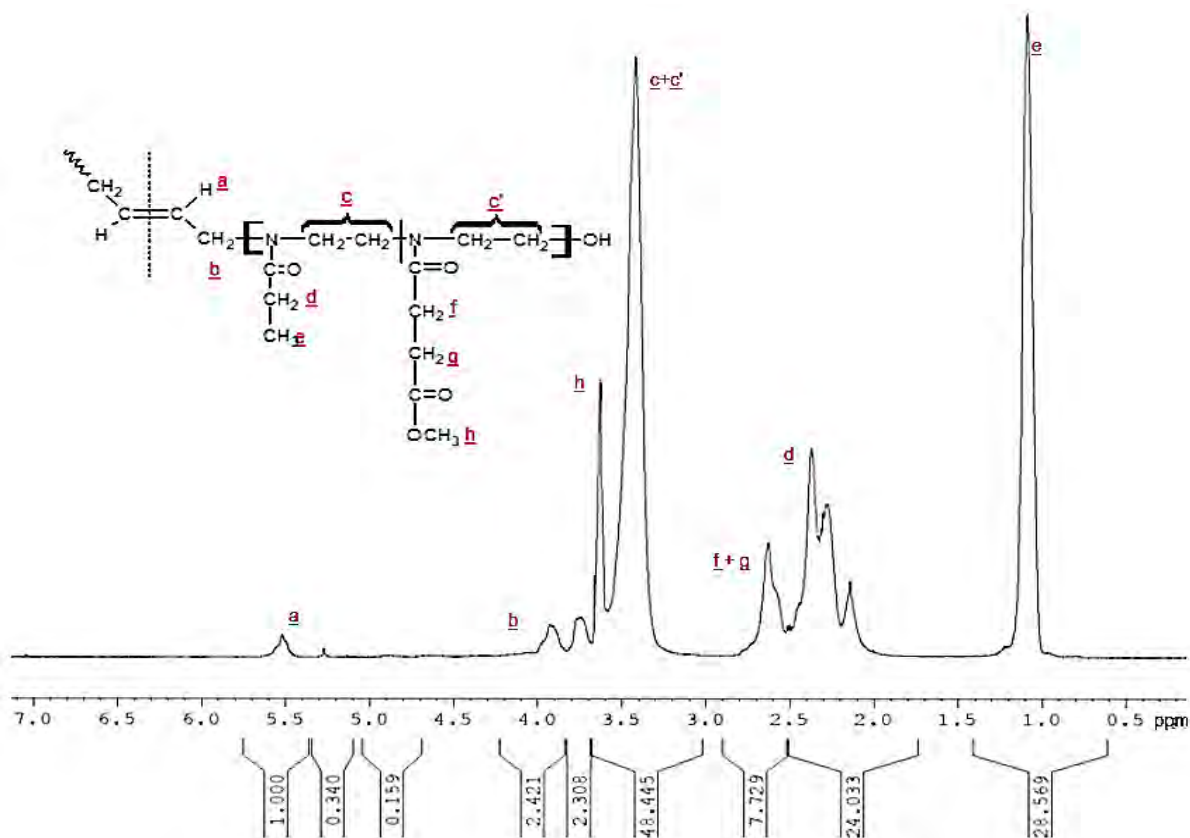


Figura 42. Espectro ¹H-RMN del telequérico P 10B en CDCl₃ a 25°C

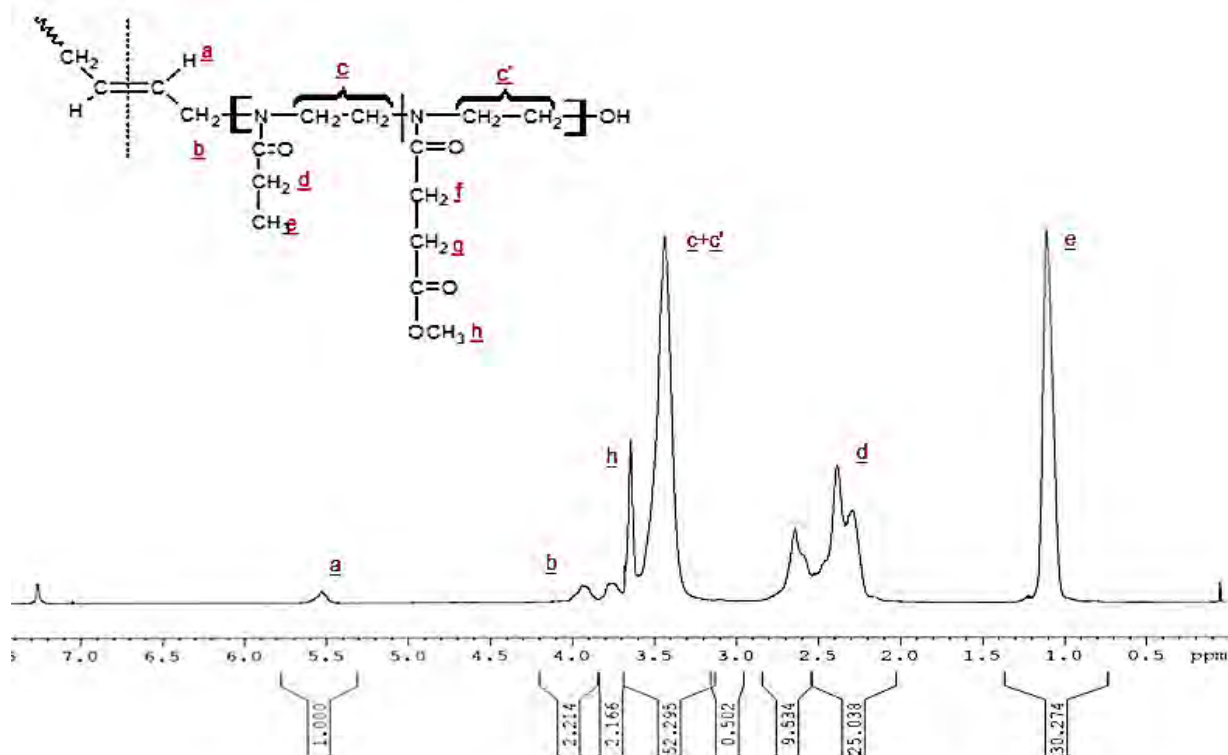


Figura 43. Espectro ¹H-RMN del telequérico P 10C en CDCl₃ a 25°C

Espectros infrarrojos (IR)

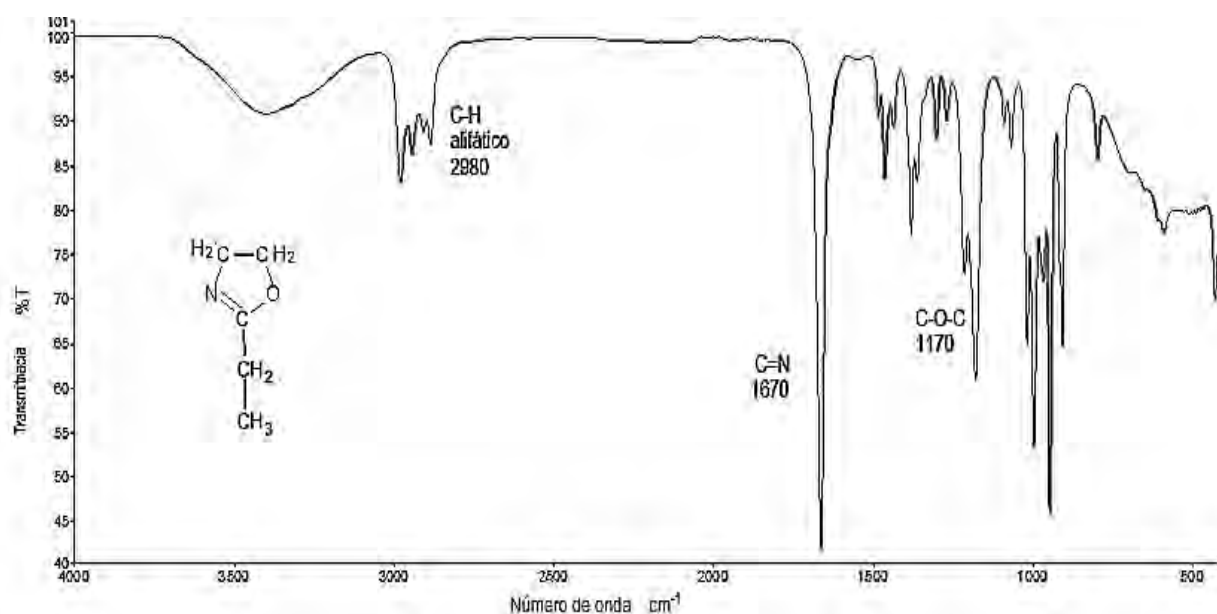


Figura 44. Espectro FTIR del monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa)

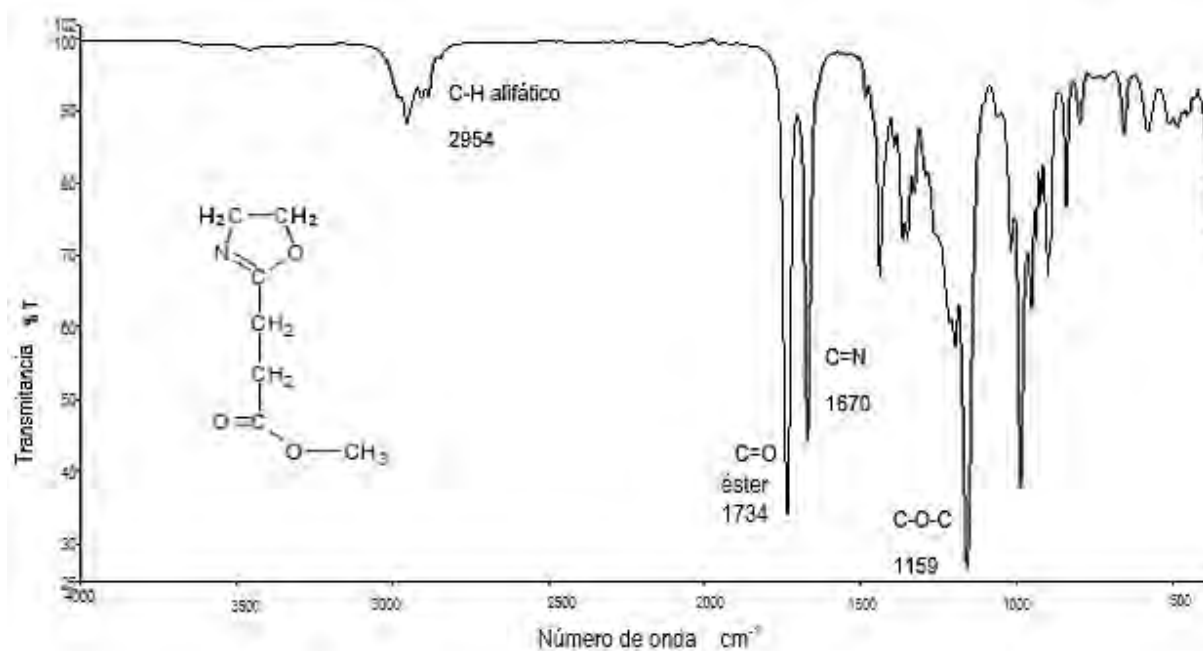


Figura 45. Espectro FTIR del monómero 2- metoxicarboniletíl-2-oxazolina (Esteroxa)

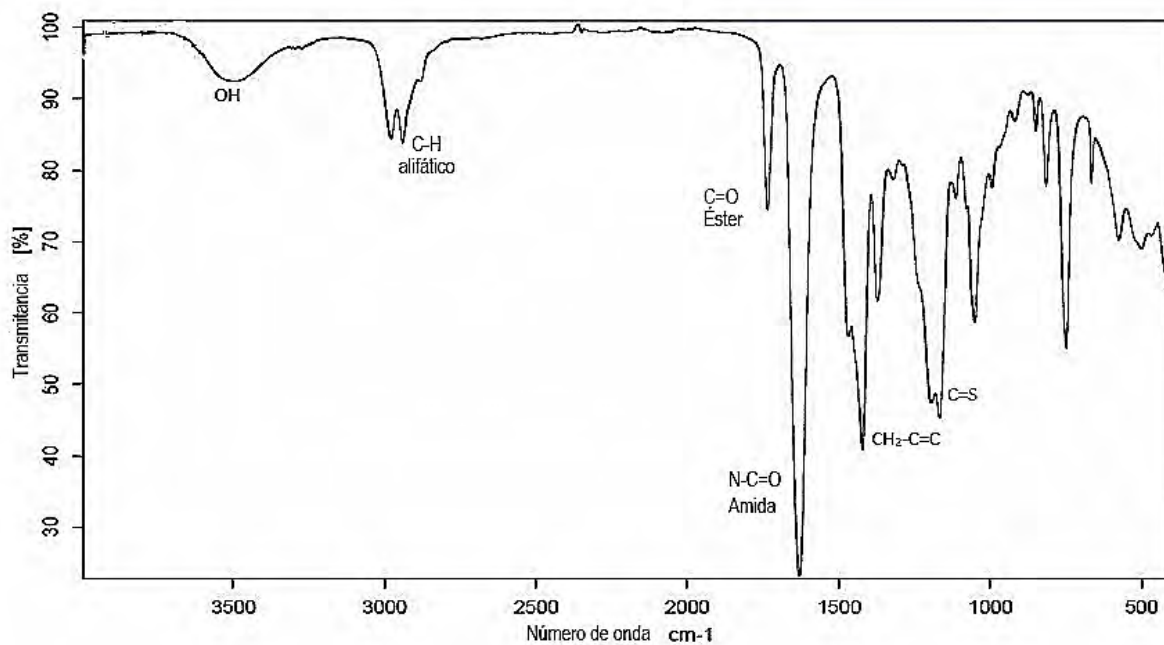


Figura 46. Espectro FTIR del telequímico P12



ANEXO IX

Medición del grado de absorción de agua en hidrogeles sintetizados a partir de telequéricos con grupos terminales vinilo

Se calculó la cantidad de agua que absorben los hidrogeles HG P30 y HG P31 y se comparó con los hidrogeles hidrolizados HG P30H y HG P31H se realizó mediante la fórmula.

Grado de absorción = $(W_h - W_s) / W_s$ g H₂O / g HG seco

Donde: W_h : peso del hidrogel conteniendo agua en equilibrio

W_s : peso del hidrogel seco

Para el hidrogel HG P30

$W_h = 1.179$ g

$W_s = 0.043$ g

Grado de absorción = $(W_h - W_s) / W_s = (1.1787 - 0.0431) / 0.0431 = 26$ g H₂O / g HG seco

Para el hidrogel hidrolizado HG P30H

$W_h = 3.820$ g

$W_s = 0.095$ g

Grado de absorción = $(W_h - W_s) / W_s = (3.8201 - 0.0946) / 0.0946 = 39.4$ g H₂O / g HG seco

Para el hidrogel HG P31

$W_h = 3.873$ g

$W_s = 0.093$ g

Grado de absorción = $(W_h - W_s) / W_s = (3.8730 - 0.0925) / 0.0925 = 40.9$ g H₂O / g HG seco

Para el hidrogel hidrolizado HG P31H

$W_h = 4.546$ g

$W_s = 0.061$ g

Grado de absorción = $(W_h - W_s) \times 100 / W_s = (4.5460 - 0.0607) / 0.0607 = 73.9$ g H₂O/g HG seco

ANEXO X

Fotografías de experimentos obtenidas en el desarrollo de la presente tesis.



Fotografía 1. Destilación del monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa)
Laboratorio de Polímeros Sección Física PUCP



Fotografía 2. Destilación al vacío del monómero 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (Esteroxa)



Fotografía 3. Reactor para la síntesis de telequímicos



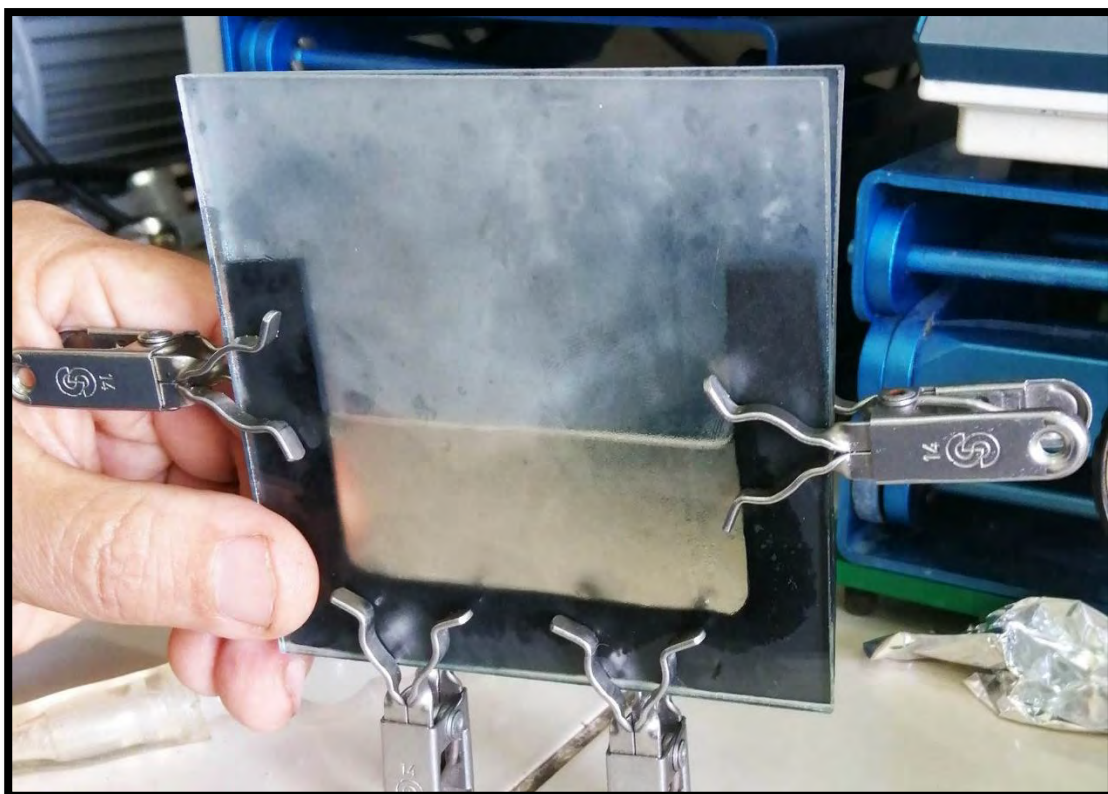
Fotografía 4. Lavado del telequímico con solución acuosa saturada de NaCl después de la síntesis



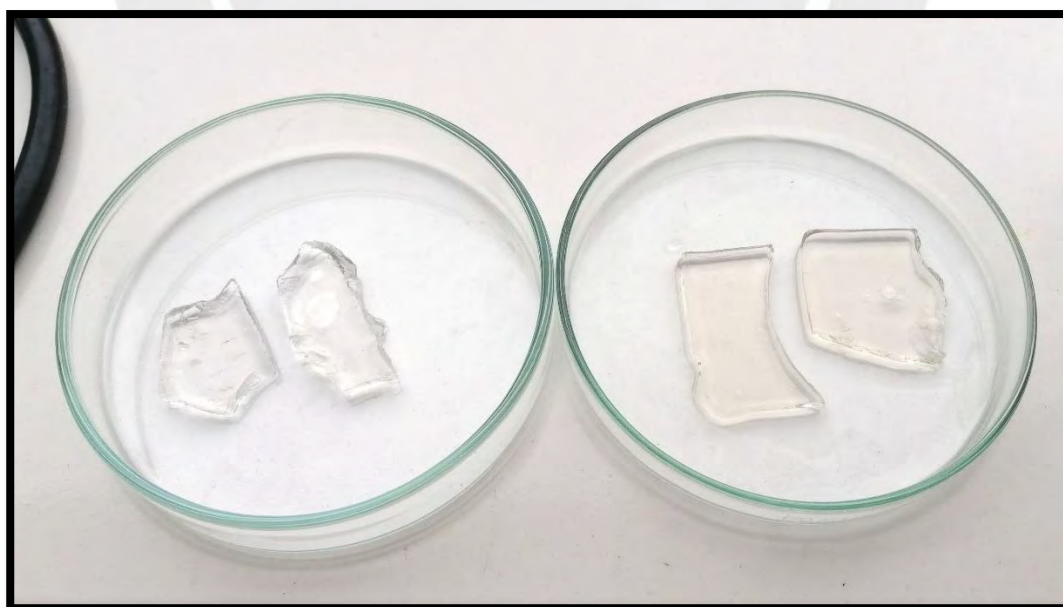
Fotografía 5. Síntesis del terminador 4-vinilbencilpiperazina



Fotografía 6. Purificación del etil xantato de potasio



Fotografía 7. Molde para síntesis de los Hidrogeles HG P30 y HG P31



Fotografía 8. Hidrogel HG P30 / Hidrogel hidrolizado HG P30H